

ПРОГРАММА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

П.А. Сеченов, И.А. Рыбенко

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

Решается задача расчета термодинамических функций химических реакций. Создана и программно реализована база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ, на основе которой разработан модуль расчета термодинамических функций химических реакций. Алгоритм расчета основан на использовании закона Гесса. В качестве среды разработки программного продукта выбран Visual Studio 2019 и язык программирования C#. Применен объектно-ориентированный подход и разработаны классы для хранения термодинамических параметров индивидуальных веществ; классы отображения в графической и табличной форме; класс расчета и проверки термодинамических функций. Для удобства работы пользователя с химическими реакциями реализованы функции поиска химических реакций по элементам и процедура сохранения реакции в базу данных программы. Реализован алгоритм, который учитывает правильность баланса химических элементов исходных веществ и продуктов реакции. Базу данных и программный продукт можно применять для термодинамических расчетов в металлургии, нефтепереработке, химической промышленности, переработке отходов и использовании минеральных ресурсов. Привлечение компьютерных программ для термодинамических расчетов позволит сократить время расчета и повысит его точность за счет минимизации человеческого фактора.

Ключевые слова: химические реакции, база данных, термодинамика, алгоритм, автоматическая проверка.

ВВЕДЕНИЕ

Расчет термодинамических функций химических реакций базируется на использовании современных баз данных термодинамических функций индивидуальных веществ. При этом целесообразным является создание компьютерной программы для термодинамических расчетов, что позволит сократить время расчета и повысит его точность за счет минимизации человеческого фактора [1]. Ранее в статье [2] рассматривались принципы разработки базы данных для определения термодинамических свойств индивидуальных веществ. Данная статья является продолжением и включает описание модуля расчета термодинамических функций химических реакций.

В настоящее время количество справочников по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ превышает количество актуальных программных продуктов, которые позволяют рассчитывать параметры химических реакций. Наиболее популярными и доступными являются программы:

- FactSage [3, 4];
- Thermo-Calc [5];
- HSC Chemistry [6].

Программа FactSage является продуктом слияния двух программ FACT-win и ChemSage [7], в свою очередь первая программа FACT появилась в 1976 году как совместный проект двух университетов McGill (Канада) и Монреальской политехнической школы. Она состоит из четырех модулей: информации, базы данных, вычисления и управления. В вычислительный модуль программы входят

модули: реакции, диаграммы преобладающих форм, поиска минимума свободной энергии Гиббса системы, построения фазовых диаграмм и рисунков. Модуль реакций позволяет вычислять энтальпию, энергии Гиббса, приведенную энергию Гиббса и внутреннюю энергию для одного или нескольких соединений. В демонстрационной версии 8.1 [8] существует ограничение по количеству веществ, участвующих в химической реакции – не более трех элементов для модуля расчетов. Ввод реакции осуществляется следующим образом: сначала задается количество исходных веществ и продуктов реакции, для каждого вещества задаются текстовые поля: количество вещества, элемент, фаза и значение параметров равновесного состояния, например изотерма.

Программа Thermo-calc разрабатывалась с 1981 года в Швеции в Королевском Технологическом институте Бо Сундмана. В данном программном продукте не предусмотрен расчет термодинамических функций химических реакций. В нем представлены различные базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и имеется возможность расчета фазового состава многокомпонентной системы [9].

Первые версии программного продукта HSC Chemistry были разработаны в 1970-х годах. Программа содержит множество модулей, среди которых имеется база данных уравнений химических реакций, и позволяет рассчитывать молярные теплоемкости, энтальпию, энтропию, энергию Гиббса как для отдельных веществ, так и для химических реакций. Уравнения химических реакций записываются в виде химической формулы в одной

строке. В программе имеется возможность автоматического уравнивания количества молей продуктов реакции и исходных веществ. Для обозначения газообразных продуктов реакций в пакте HSC после вещества ставится специальная буква g (газовая фаза).

Таким образом, самым удобным для расчета термодинамических функций химических формул является пакет HSC Chemistry.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Расчет термодинамических функций химических реакций основываются на законе Гесса. Все параметры определяются как разность между термодинамическими функциями продуктов реакций и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Изменение удельной теплоемкости химической реакции рассчитывается по формуле:

$$\Delta C_{p1} = \sum_i C_{p1}^{prod} - \sum_j C_{p1}^{исх} \nu_j;$$

...

$$\Delta C_{pk} = \sum_i C_{pk}^{prod} - \sum_j C_{pk}^{исх} \nu_j.$$

где $\Delta C_{p1}, \dots, \Delta C_{pk}$ – изменение теплоемкости химической реакции при постоянном давлении в интервале температур, кДж/(моль·К); k – номер фазового перехода с учетом фазовых переходов всех веществ, участвующих в реакции; $C_{p1}^{prod}, C_{p2}^{prod}, C_{pk}^{prod}$ и $C_{p1}^{исх}, C_{p2}^{исх}, C_{pk}^{исх}$ – теплоемкости продуктов реакций и исходных веществ соответственно до 1-го, 2-го и после k -го фазовых переходов в интервале температур от 298 до T для всех реагирующих веществ, кДж/(моль·К); ν_i, ν_j – стехиометрические коэффициенты.

Изменение энтальпии ΔH_T^0 химической реакции при температуре T рассчитывается по следующей формуле, кДж/моль:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \Delta_f H_{298}^{0prod} \nu_i - \sum_j \Delta_f H_{298}^{0исх} \nu_j + \int_{298}^{T_{ф.н.1}} \Delta C_{p1} dT + \Delta H_{ф.н.1} + \int_{T_{ф.н.1}}^{T_{ф.н.2}} \Delta C_{p2} dT + \Delta H_{ф.н.2} \dots + \int_{T_{ф.н.k}}^T \Delta C_{pk} dT$$

где $T_{ф.н.1}, T_{ф.н.2}, T_{ф.н.k}$ – температуры фазовых переходов, К; $\Delta H_{ф.н.1}, \Delta H_{ф.н.2}, \Delta H_{ф.н.k}$ – изменение энтальпий в результате фазовых переходов, кДж/моль; $\Delta_f H_{298}^{0prod}, \Delta_f H_{298}^{0исх}$ – энтальпии образования продуктов и исходных веществ реакции при стандартной температуре кДж/моль.

Изменение энтропии в результате протекания химической реакции при температуре T , кДж/(моль·К) определяется по формуле:

$$\Delta S_T^0 = \sum_i S_{298}^{0prod} \nu_i - \sum_j S_{298}^{0исх} \nu_j + \int_{298}^{T_{ф.н.1}} \frac{\Delta C_{p1}}{T_{ф.н.1}} dT + \frac{\Delta H_{ф.н.1}}{T_{ф.н.1}} + \int_{T_{ф.н.1}}^{T_{ф.н.2}} \frac{\Delta C_{p2}}{T_{ф.н.2}} dT + \frac{\Delta H_{ф.н.2}}{T_{ф.н.2}} + \dots + \int_{T_{ф.н.k}}^T \frac{\Delta C_{pk}}{T} dT$$

где $\Delta S_{298}^{0prod}, \Delta S_{298}^{0исх}$ – энтропии продуктов и исходных веществ химической реакции при температуре T , кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции рассчитывается следующим образом, кДж/моль:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

Как было показано ранее в [2], программа состоит из основного модуля и классов: расчета; отображения дополнительной информации о свойствах выбранного элемента; отображения термодинамических свойств в виде таблицы. На данном этапе был добавлен класс отображения химических реакций и внесены дополнительные методы в основной класс и класс расчета.

На рис. 1 изображена вкладка «Реакции». Пользователь может ввести формулу целиком в соответствующее поле или ввести часть формулы, в этом случае, для заданного вещества отобразятся все реакции, находящиеся в файле с реакциями, как показано на рис. 2.

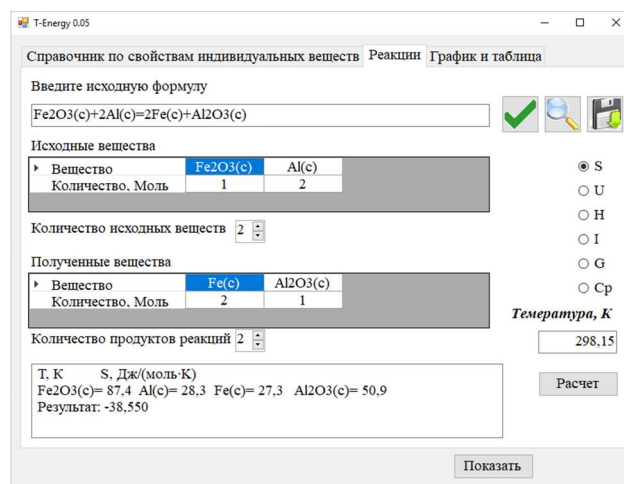


Рис. 1. Интерфейс программы для ввода химической реакции

Алгоритм для расчета термодинамических функций химических реакций следующий: 1) создание двух одномерных массивов для исходных веществ и продуктов реакции; 2) проверка наличия введенных веществ в базе данных; 3) при успешном выполнении 2-го пункта, создание двухмерных массивов исходных веществ и продуктов реакции для запоминания значений выбранной термодинамической функции и количества молей веществ; 4) определение суммы термодинамических

функций для исходных веществ и продуктов реакции с учетом количества молей веществ; 5) определение по закону Гесса заданной термодинамической функции химической реакции как разности между суммами термодинамических функций исходных веществ и продуктов.

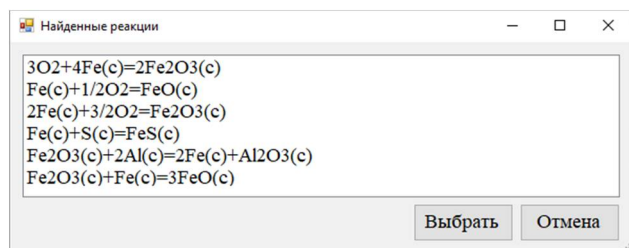


Рис. 2. Найденные реакции для элемента Fe

После ввода в программу вида химической реакции производится проверка корректности информации, а именно соблюдение баланса количества исходных веществ и продуктов. Алгоритм проверки приведен на рис. 3.

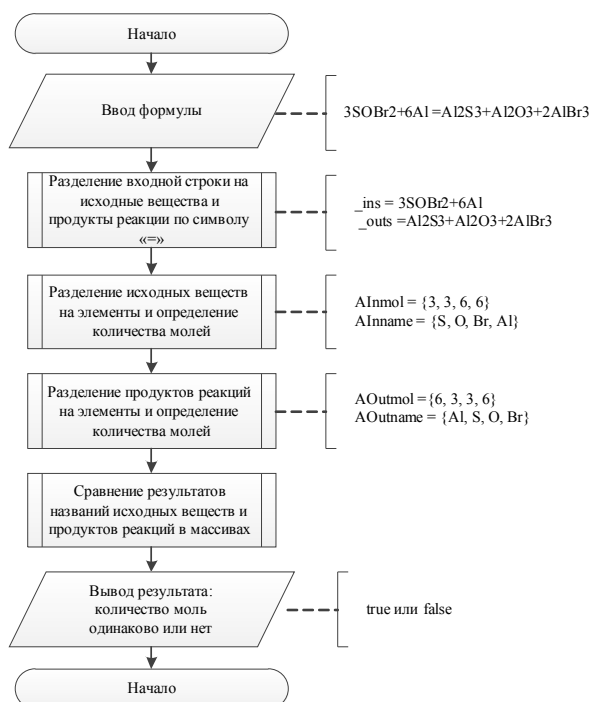


Рис. 3. Алгоритм проверки количества исходных веществ и продуктов реакций

Поэтапно работа подпрограммы разделения продуктов реакций на элементы и определения их количества на примере реакции $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{AlBr}_3$ представлена в табл. 1. Разделителем между веществами являются: 1) цифра (например Al_2); 2) вторая большая буква в веществе (AlBr_3); 3) последний символ в веществе (для вещества CO после удаления первого элемента остается O). Как видно из таблицы в алгоритме учитывается количество молей (множитель) перед элементом,

также проходит проверка на наличие элемента, если оно уже есть, то к уже имеющемуся количеству молей добавляется текущее.

Если реакция прошла проверку на правильность, то её можно сохранить в файле реакций. В программе имеется возможность расчета таких термодинамических функций химических реакций, как энтропия, внутренняя энергия, энтальпия, полная энергия, энергия Гиббса и удельная теплоемкость. На этапе расчета выбранной термодинамической функции сначала происходит проверка наличия отдельных веществ в базе данных, если вещество отсутствует или написано некорректно, например, на русском языке, то программа сообщит об ошибке. Как видно из рис. 2 расчет происходит при заданной температуре.

Также имеется возможность расчета значений выбранной термодинамической функции химической реакции на интервале температур с заданным шагом. Пример расчета показан на рис. 4.

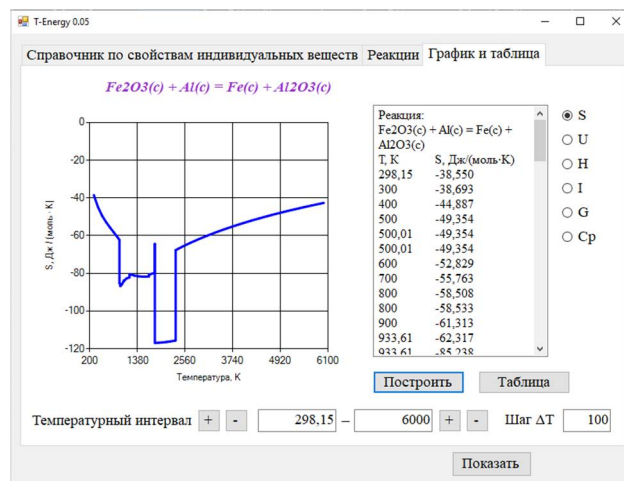


Рис. 4. Расчет значения энтропии химической реакции на интервале температур

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана программа расчета термодинамических функций химических реакций: удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, внутренней энергии и полной энергии с использованием базы данных по термодинамическим функциям индивидуальных веществ. Реализована проверка баланса количества молей исходных веществ и продуктов реакции. Базу данных и программный продукт можно использовать для термодинамических расчетов в металлургии, нефтепереработке, химической промышленности, переработке отходов и использовании ресурсов и др.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Годунова, Д.А. Расчёт тепловых эффектов химических реакций с помощью программного обеспечения Microsoft Excel / Д.А. Годунова, А.З. Фам, Л.В. Фомина // Сборник научных трудов

Ангарского государственного технического университета. – 2020. – Т. 1. – № 17. – С. 66-71.

2. Сеченов, П.А. База данных и программа для определения термодинамических свойств индивидуальных веществ / П.А. Сеченов, И.А. Рыбенко // Информатика и системы управления. – 2022. – № 1 (71). С. 17-26.

3. Bale, G.W. FactSage thermochemical software and databases / G.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand etc // Calphad. – 2016. – Vol. 55, Part 1. – P. 1-19.

4. Казаков, А.А. Основы металлургической экспертизы. Численное моделирование фазовых превращений в жидкой и затвердевающей стали: учеб. пособие / А.А. Казаков, С.В. Рябошук – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 110 с.

5. Shi, P. Thermo-Calc and DICTRA en-hancematerials design and processing / P. Shi, A. Engström, L. Höglund etc // Conference: Materials Science Forum. – 2005. – P. 475-479.

6. Ageev, Н.Г. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry : учеб. пособие / Н.Г. Ageev, С.С. Набойченко. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 124 с.

7. Bale, C. FactSage thermochemical software and databases / C. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov etc // Calphad-computer coupling of phase diagrams and thermochemistry 2002. V. 26. P. 189-228.

8. FactSage Courses [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.factsage.com/> дата обращения (06.01.2022).

9. Иванова, А.О. Возможность применения программного комплекса Thermo-Calc для определения параметров термической обработки сплава 1913 и температур атомизации алюминиевых сплавов / А.О. Иванова, Д.К. Рябов, В.В. Антипов etc // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № 1 (43). – С. 52–59.

Табл. 1. Алгоритм определения количества молей веществ, участвующих в химической реакции

Вещество	Индекс веществ z	Индекс элемента j	Множитель Mul	Множитель отличен от 1? _b	(j > 0) или (j это последний символ в веществе)?	strO[z][j] это цифра?	Символ strO[z][j] в верхнем регистре?	j это последний символ? Хвост
Al2S3	0	0	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Al2S3	0	1	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Al2S3	0	2	1	Нет	Нет	Да		
Такое вещество ещё не встречалось. _est = false; Запоминаем название и количество моль элемента в массивах Aoutname[0] = Al; Aoutmol[0] = 2; Удаляем символы из строки. Al2S3								
S3	0	0	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
S3	0	1	1	Нет	Да	Да		
Такое вещество ещё не встречалось. _est = false; Запоминаем название и количество моль элемента в массивах Aoutname[1] = S; Aoutmol[1] = 3; Удаляем символы из строки. S3								
Al2O3	1	0	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Al2O3	1	1	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Al2O3	1	2	1	Нет	Нет	Да		
Такое вещество уже было. _est = true; Запоминаем название и количество моль элемента в массивах Aoutname[0] = Al; Aoutmol[0] = 2 + 2 = 4; Удаляем символы из строки. Al2O3								
O3	1	0	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
O3	1	1	1	Нет	Да	Да		
Такое вещество ещё не встречалось. _est = false; Запоминаем название и количество моль элемента в массивах Aoutname[2] = O; Aoutmol[2] = 3; Удаляем символы из строки. O3								
2AlBr3	2	0	2	Нет	Нет	Да		
Множитель mul = 2; Удаление из строки множителя 2 AlBr3								
AlBr3	2	0	2	Да	Нет	Нет	Нет	Нет
AlBr3	2	1	2	Да	Нет	Нет	Нет	Нет
AlBr3	2	2	2	Да	Нет	Нет	Да	
Такое вещество уже было. _est = true; Запоминаем название и количество моль элемента в массивах Aoutname[0] = Al; Aoutmol[0] = 4 + 2 · 1 = 6; Удаляем символы из строки. AlBr3								
Br3	2	0	2	Да	Нет	Нет	Нет	Нет
Br3	2	1	2	Да	Нет	Нет	Нет	Нет
Br3	2	2	2	Да	Да	Да		
Такое вещество ещё не встречалось. _est = false; Запоминаем название и количество моль элемента в массивах Aoutname[3] = Br; Aoutmol[3] = 2 · 3 = 6; Удаляем символы из строки. Br3								

PROGRAM FOR CALCULATING THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CHEMICAL REACTIONS

P.A. Sechenov, I.A. Pybenko

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Abstract – The problem of calculating the thermodynamic functions of chemical reactions is solved. A database on the thermodynamic properties of individual substances has been created and programmatically implemented, on the basis of which a module for calculating the thermodynamic functions of chemical reactions has been developed. The calculation algorithm is based on the use of Hess' law. Visual Studio 2019 and the C# programming language were chosen as the software product development environment. An object-oriented approach has been applied and classes for storing thermodynamic parameters of individual substances have been developed; classes for displaying in graphical and tabular form; class of calculation and verification of thermodynamic functions. For the convenience of the user's work with chemical reactions, the functions of searching for chemical reactions by elements and the procedure for saving the reaction to the program database are implemented. An algorithm is implemented that takes into account the correct balance of chemical elements of the starting substances and reaction products. The database and the software product can be used for thermodynamic calculations in metallurgy, oil refining, chemical industry, waste processing and the use of mineral resources. The use of computer programs for thermodynamic calculations will reduce the calculation time and increase its accuracy by minimizing the human factor.

Index terms: chemical reactions, database, thermodynamics, algorithm, automatic verification.

REFERENCES

1. Godunova D.A., Fam A.Z., Fomina L.V. "Calculation of thermal effects of chemical reactions using Microsoft Excel software," *Collection of scientific papers of Angara State Technical University*, vol. 17, no 1, pp. 66-71, 2020.
2. P.A. Sechenov, I.A. Rybenko. "Database and program for determination of thermodynamic properties of individual substances," *Informatics and Control Systems*, vol. 71, no 1, pp. 17-26, 2022.
3. Bale G.W. Bélistea E., Chartranda P. etc "FactSage thermochemical software and databases," *Calphad*. – vol. 55, no. 1. – pp. 1-19, Feb. 2016.
4. Kazakov A. A., Rjaboshuk S. V. *Fundamentals of metallurgical expertise. Numerical simulation of phase transformations in liquid and solidifying steel*. Saint-Petersburg: Polytechnic University Publishing, 2013.
5. Shi P., Engström A., Höglund L. etc. "Thermo-Calc and DICTRA enhancematerials design and processing," Conference: Materials Science Fo-rum, pp. 475-479, Jan 2005. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.3339
6. Ageev N.G., Nabojchenko S.S. *Metallurgical calculations using the HSC application software package*. Yekaterinburg : Ural Publishing House, University, 2016.
7. Bale, C. et al. "FactSage thermochemical software and databases," *Calphad-computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*. vol. 26, pp. 189-228, Feb. 2002.
8. *FactSage Courses* Januar 6, 2022, <https://www.factsage.com/>
9. Ivanova, A.O. et al. "The possibility of using the Thermo-Calc software package to determine the parameters of the heat treatment of alloy 1913 and the atomization temperatures of aluminum alloys," *Aviation materials and technologies*. vol. 43, no 1, pp. 52–59, 2016.

Sechenov Pavel Aleksandrovich – associate professor at the chair of Applied Information Technologies and Programming, Siberian State Industrial University, (3843) 78-43-89, e-mail: pavesa@mail.ru

Rybenko Inna Anatolevna – head at the chair of Applied Information Technologies and Programming, Siberian State Industrial University, (3843) 78-43-89, e-mail: rybenkoi@mail.ru.