

Использование языка программирования Julia для расчета равновесного состава многокомпонентной газофазной системы

Г. В. Белов¹, Н. М. Аристова¹ и М. А. Мальцев^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: daerus21@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

Аннотация. Представлены метод, алгоритм и текст программы расчета равновесного состава многокомпонентной газофазной системы на языке Julia. Приведены примеры использования программы. <https://doi.org/10.33849/2022109>

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача расчета равновесного состава химически реагирующих термодинамических систем давно привлекает внимание многих исследователей, поскольку имеет существенное прикладное значение [1–3]. Первые алгоритмы решения этой задачи, ориентированные на применение компьютеров, были предложены еще в 50-е годы прошлого века [4, 5]. С обзором основных методов расчета равновесия в гомогенных термодинамических системах можно ознакомиться по монографиям [6, 7]. В настоящей работе приведен модифицированный алгоритм расчета равновесия в многокомпонентной гомогенной термодинамической системе, разработанный Б.Г. Трусовым [8], и его программная реализация на языке программирования Julia [9]. Он предоставляет широкие возможности использования готовых библиотек, в которых реализованы численные методы вычислений. Мы выбрали Julia для реализации алгоритма, поскольку это высокоэффективный свободный язык программирования, ориентированный на решение научно-технических проблем [10]. При реализации алгоритма были использованы материалы приложения к учебнику по линейной алгебре [11]. В монографии [12] приводится текст программы расчета равновесия многокомпонентной гетерогенной системы на языке Фортран, однако он достаточно сложен для понимания. Поэтому в данной работе приводится существенно упрощенная версия программы, которую несложно изучить и модифицировать при необходимости.

Статья построена следующим образом. Приводится описание метода и алгоритма расчета равновесного состава, описание вызова функции расчета равновесия `McPV`, рассказано о том, как можно подготовить исходные данные для расчета равновесия.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим термодинамическую систему, образованную смесью идеальных газов. Равновесным принято называть состояние термодинамической системы, характеризующееся неизменностью параметров во времени и отсутствием потоков при неизменных внешних условиях. Можно считать, что равновесие — это предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий. Условие изолированности в данном случае означает, что скорость релаксационных процессов внутри систе-

мы больше скорости изменения параметров на ее границах. В свою очередь, в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. Таким образом, решение задачи расчета равновесного состава предполагает необходимость определения координат условного максимума энтропии

$$S(U, V, \vec{n}) \rightarrow \max \quad (1)$$

при выполнении условий постоянства внутренней энергии и объема, баланса массы, а также неотрицательности чисел молей веществ

$$U = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m,$$

$$n_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

где k — число веществ в системе, m — число химических элементов в системе, a_{ji} — количество атомов элемента j в молекуле вещества i , b_j — содержание элемента j в системе.

Для определения координат условного максимума энтропии будем использовать метод неопределенных множителей Лагранжа. Запишем функцию Лагранжа в следующем виде

$$\Lambda = S + \sum_{j=1}^m \lambda_j \left(\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i - b_j \right). \quad (3)$$

Координаты условного максимума энтропии определяются следующей системой уравнений

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (5)$$

Из фундаментального уравнения Гиббса

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (6)$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}. \quad (7)$$

Таким образом, мы получили систему уравнений

$$-\frac{\mu_i}{T} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (9)$$

Для идеального газа

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \bar{p}_i, \\ \mu_i^\circ(T) &= H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T), \\ \bar{p}_i &= \bar{p} \cdot n_i / n_\Sigma, \\ \bar{p} &= p / p^\circ, \end{aligned} \quad (10)$$

где p° — стандартное давление.

Следовательно, при заданных значениях температуры и давления систему уравнений можно представить в следующем виде

$$\ln n_i - \ln \frac{n_\Sigma}{\bar{p}} - \sum_j a_{ji} \lambda_j = -\frac{\mu_i^\circ}{RT} \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (12)$$

$$n_\Sigma = \sum_{i=1}^k n_i. \quad (13)$$

Неизвестными являются равновесные концентрации веществ n_i , общее количество вещества n_Σ и значения неопределенных множителей Лагранжа λ_j .

3. АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ

Для решения системы уравнений заменим $\ln n_i$ на x_i , тогда $n_i = \exp(x_i)$, $\ln \frac{\bar{p}}{n_\Sigma}$ на $y = \ln \frac{RT}{V}$. Теперь (11) можно представить в виде

$$x_i = -y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\exp(x_i) = \exp\left(-y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT}\right).$$

В работе [8] предложено записать последнее соотношение в виде приближенного равенства

$$\exp(x_i) \approx \exp(x_{0i}) \left(-y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT} + 1 - x_{0i} \right), \quad (15)$$

в котором подстрочный 0 обозначает итерационное значение неизвестной величины.

С учетом сказанного, уравнения баланса массы (12) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k a_{ji} \exp(x_i) &\approx \sum_{i=1}^k a_{ji} \exp(x_{0i}) \times \\ &\times \left(-y + \sum_j a_{ji} \lambda_j - \frac{\mu_i^\circ}{RT} + 1 - x_{0i} \right) = b_j, \quad (16) \\ & j = 1, 2, \dots, m. \end{aligned}$$

Неизвестными величинами в (16) являются неопределенные множители Лагранжа λ_j и переменная y .

Будем предполагать, что известна температура и задано значение либо давления, либо объема, а пове-

дение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа вида

$$p \cdot \exp(-y) = \sum_{i=1}^k \exp(x_i). \quad (17)$$

При заданных значениях температуры и объема должно выполняться равенство

$$y = \ln \frac{RT}{V}. \quad (18)$$

Если же задано давление, Б.Г Трусов [8] предложил использовать в расчете приближенное равенство

$$y \cdot p \cdot \exp(-y_0) + \sum_{i=1}^k \exp(x_i) = p \cdot \exp(-y_0)(1 + y_0), \quad (19)$$

где подстрочный 0 также обозначает итерационное значение неизвестной величины.

Решение системы нелинейных уравнений (16)-(19) определяется итерационно методом Ньютона-Рафсона.

4. ОПИСАНИЕ ФУНКЦИИ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ MICPV

Обращение к функции расчета равновесия имеет такой вид:

```
iertxt, Parameters, EquilibriumComposition =
MicPV(temperature, pressure, volume,
m, k, b, Nji, F),
```

где

iertxt — текстовое сообщение об аварийном завершении программы, если расчет завершен нормально — это пустая строка;

Parameters — вектор, содержащий 4 параметра: давление (МПа), температура (К), объем (м³), число молей фазы;

EquilibriumComposition — вектор, содержащий равновесный состав в молях;

temperature — значение температуры в К;

pressure — значение давления в МПа;

volume — объем в куб.м;

m — число химических элементов, из которых образована термодинамическая система;

k — число веществ, включенных в систему;

b — вектор, содержащий количества химических элементов (m значений);

Nji — двумерный массив значений a_{ji} (k строк, m столбцов);

F — вектор, содержащий безразмерные значения $-\frac{\mu_i^\circ}{RT}$.

Текст функции от точки входа до начала итерационного цикла (while ...) содержит операторы, в которых обнуляются векторы и задаются начальные приближения неизвестных равновесных концентраций. Далее происходит заполнение матрицы S и вектора bb . Предполагается, что матричная форма системы линейных уравнений имеет вид: $S \times xx = bb$, где xx — вектор неизвестных длиной $m + 1$ (первые m значений — множители Лагранжа, последнее - значение y). Решение системы линейных уравнений производится с использованием QR разложения [11]. Такой способ позволяет решить проблему вырождения матрицы S , которая может

Таблица 1. Равновесный состав разложения CO_2 при нагревании при давлении в 1 бар

| T (K) | CO_2 (моль) | CO (моль) | O_2 (моль) | O (моль) |
|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 300 | 1.0 | $1.8 \cdot 10^{-30}$ | $9 \cdot 10^{-31}$ | $4 \cdot 10^{-56}$ |
| 1000 | 1.0 | $1.95 \cdot 10^{-7}$ | $9.75 \cdot 10^{-8}$ | $4.9 \cdot 10^{-14}$ |
| 2000 | 0.98 | $1.51 \cdot 10^{-2}$ | $7.5 \cdot 10^{-3}$ | $5.81 \cdot 10^{-5}$ |
| 3000 | 0.55 | 0.45 | 0.199 | 0.0565 |

быть обусловлена тем, что число независимых (по Гиббсу) компонентов меньше числа химических элементов.

Например, если термодинамическая система образована углеродом и кислородом в мольном соотношении 1:2, то при комнатной температуре и атмосферном давлении независимым компонентом является углекислый газ, т. е. в равновесной системе присутствует лишь CO_2 , концентрации остальных компонентов пренебрежимо малы. Уравнения баланса массы (12) имеют вид

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= 1, \\ 2n_{\text{CO}_2} &= 2. \end{aligned} \quad (20)$$

Очевидно, что в данном случае одно из уравнений лишнее. Проверка возможного вырождения производится в процедуре `back_subst`, которая приведена в [11] и немного модифицирована для решения нашей задачи.

После того, как итерационное решение получено, оно корректируется, с тем чтобы обеспечить его сходимость. Одновременно вычисляется максимальная относительная разность результатов текущего и предыдущего решений. Если эта разность не превышает заданную величину, производится проверка условий сходимости. В таблице 1 в качестве примера представлен результат расчета равновесного состава разложения CO_2 при нагревании.

Основное время вычислений затрачивается на обращение матрицы размером $(m + 1) \cdot (m + 1)$, где m — число химических элементов. В работе [11] отмечается, что вычислительная сложность решения системы линейных уравнений методом QR-разложения пропорциональна $(m + 1)^3$. От числа веществ время вычислений зависит как $m \cdot n$ (произведение числа элементов на число веществ).

5. ПРОВЕРКА УСЛОВИЙ СХОДИМОСТИ

Проверка условий сходимости производится в функции `CheckConvergency`. Проверяется выполнение условий баланса массы (12), условие стабильности фазы и условие теоремы двойственности [13].

Условие стабильности фазы имеет вид [14]

$$\sum_{i=1}^k \exp \left(-\frac{\mu_i^\circ}{RT} - \ln \bar{p} + \sum_j a_{ji} \lambda_j \right) = 1. \quad (21)$$

В соответствии с теоремой двойственности для найденного решения должно выполняться следующее соотношение [13]

$$\sum_{j=1}^m b_j \lambda_j = \sum_{i=1}^k n_i (\mu_i^\circ + RT \ln \bar{p}_i). \quad (22)$$

6. О РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Для расчета величины химического потенциала в стандартных условиях необходимо знать соответствующие значения энтальпии и энтропии. В справочнике [15, 16] информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ приводится в виде таблиц и коэффициентов аппроксимирующего полинома f_i , при помощи которых температурные зависимости энтропии и изменения энтальпии при данной температуре можно рассчитать по формулам

$$\begin{aligned} S^\circ(T) &= f_1 + f_2(\ln T + 1) - f_3/X^2 + 2f_5X \\ &+ 3f_6X^2 + 4f_7X^3, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} H^\circ(T) - H^\circ(0) &= T(f_2 - 2f_3/X^2 - f_4/X + f_5X \\ &+ 2f_6X^2 + 3f_7X^3), \text{ Дж}/\text{моль}, \end{aligned} \quad (24)$$

где $X = T/10000$. Стандартное давление, принятое в справочнике [15], p° равно 1 атм (101325 Па). Значение полной энтальпии можно рассчитать по формуле

$$H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298.15) + H^\circ(T) - H^\circ(0) - [H^\circ(298.15) - H^\circ(0)]. \quad (25)$$

Справочник NIST Chemistry Webbook [17] приводит коэффициенты аналогичных соотношений для аппроксимации температурной зависимости термодинамических функций в виде

$$\begin{aligned} S^\circ(T) &= A \ln t + Bt + Ct^2/2 \\ &+ Dt^3 - E/(2t^2) + G, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} H^\circ(T) &= H^\circ(298.15) + At + Bt^2/2 \\ &+ Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F - H, \end{aligned} \quad (27)$$

где $t = T/1000$, A, B, C, D, E, F, G, H — коэффициенты полинома, которые имеют размерность Дж/(моль · К). Стандартное давление p° равно 1 бар.

При использовании полиномов NASA [18, 19] значения термодинамических функций при данной температуре вычисляются так

$$S^\circ(T)/R = -a_1 T^{-2}/2 - a_2 T^{-1} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &+ a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2/2 \\ &+ a_6 T^3/3 + a_7 T^4/4 + b_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H^\circ(T)/RT &= -a_1 T^{-2} + a_2(\ln T)/T \\ &+ a_3 + a_4 T/2 + a_5 T^2/3 \\ &+ a_6 T^3/4 + a_7 T^4/5 + b_1/T, \end{aligned}$$

где T — температура, a_i, b_i — коэффициенты.

7. ПРИМЕР ПОДГОТОВКИ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ К РАСЧЕТУ

В качестве примера рассмотрим систему, образованную 1 молем NO_2 при температуре 3000 К и давлении 0.1 МПа. Будем считать, что продуктами разложения являются O, O_2 , N_2 , NO.

Рассмотрим пример подготовки данных и использования функции `MicPV`:

```
m = 2
k = 4
b=[1.0, 2.0] # (NO2)
Nji = [0 1 ; 0 2 ; 1 1]
```

Таблица 2. Матрица N_{ij}

| Элемент | O | O ₂ | N ₂ | NO |
|---------|---|----------------|----------------|----|
| N | 0 | 0 | 2 | 1 |
| O | 1 | 2 | 0 | 1 |

Таблица 3. Значения μ_i° и $F = -\mu_i^\circ(T)/RT$ веществ при 3000 К и стандартном давлении

| Вещество | O | O ₂ | N ₂ | NO |
|--------------------------------|----------|----------------|----------------|----------|
| $\mu_i^\circ(3000)$, кДж/моль | -323.037 | -755.136 | -707.590 | -677.894 |
| F | 12.950 | 30.274 | 28.368 | 27.1773 |

$F = [12.95082; 30.274008; 28.36782;]$
 iertxt, Parameters, EquilibriumComposition
 = MicPV(3000, 0.1, 0, m, k, b, Nji, F)

В этом примере матрицы Nji и F имеют вид, указанный в таблицах 2 и 3.

Этот и другие примеры приведены в репозитории [20].

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текст программы, а также примеры подготовки исходных данных и обращения к процедуре MicPV приведены в [20]. Для тестирования работы программы использована версия Julia 1.8. Представленный текст программы невелик по объему и достаточно прост для понимания. Его можно использовать как в учебных целях, так и для решения прикладных задач. Программу несложно усовершенствовать, используя уравнение состояния реального газа, соответствующий алгоритм представлен в [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brebenel M 2014 *INCAS Bulletin* **6** 25

- Walter M A and Owen P R 2014 *Journal of Propulsion and Power* **30** 1711–1720
- Ketabi S, Seyedeyn F and Rashidi H 2017 *Journal of Chemical and Petroleum Engineering* **51** 1–7
- Kandiner H J and Brinkley Jr S R 1950 *Industrial & Engineering Chemistry* **42** 850–855
- White W B, Johnson S M and Dantzig G B 1958 *The Journal of Chemical Physics* **28** 751–755
- Holub R and Voňka P 1976 Chemical equilibrium of a system *The Chemical Equilibrium of Gaseous Systems* (Springer) pp 32–52
- Smith W R 1982 *Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and Algorithms* (Wiley-Interscience)
- Трусев Б Г 1984 *Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация* (М.: МВТУ)
- Сайт языка программирования Julia, <https://julialang.org/>
- Bezanson J, Edelman A, Karpinski S and Shah V B 2017 *SIAM review* **59** 65–98
- Boyd S and Vandenberghe L 2018 *Introduction to applied linear algebra: vectors, matrices, and least squares* (Cambridge university press)
- Ватолин Н А, Моисеев Г К и Трусев Б Г 1994 *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах* (Металлургия)
- Dorn W S 1960 *The Journal of Chemical Physics* **32** 1490–1492
- Белов Г В 2019 *Журнал физической химии* **93** 810–817
- Глушко В П 1978 *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание т. 1* (Наука)
- Belov G V, Dyachkov S A, Levashov P R, Lomonosov I V, Minakov D V, Morozov I V, Sineva M A and Smirnov V N 2018 *Journal of Physics: Conference Series* **946** 012120
- Linstrom P J and Mallard W G 2001 *Journal of Chemical & Engineering Data* **46** 1059–1063
- Сайт программы НАСА по расчету химического равновесия, <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/ceaweb/>
- McBride B J 2002 *NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species* (National Aeronautics and Space Administration, John H. Glenn Research Center)
- Исходный код программы и пример применения, <https://github.com/gvbelov/Chemical-Equilibrium/tree/master>
- Белов Г В 2002 *Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы* (Науч. мир М)