

Ильичев Владимир Юрьевич, к.т.н., доцент кафедры «Тепловые двигатели и гидромашины»

Калужский филиал ФГОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», г. Калуга, Россия

Качурин Алексей Витальевич, магистрант кафедры «Тепловые двигатели и гидромашины»

Калужский филиал ФГОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», г. Калуга, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛЯ CHEMPY

Аннотация: Работа посвящена рассмотрению программных средств, позволяющих производить исследование параметров протекания химических реакций. Особое внимание уделяется решению одной из самых сложных задач химической физики – задачи расчёта скорости и времени протекания реакций, называемой «кинетикой химических реакций». Для её решения привлечены самые современные средства исследования – язык программирования Python в совокупности с некоторыми необходимыми библиотеками его функций, главной из которых в данном случае является библиотека (модуль) ChemPy. Разработаны метод и алгоритм, согласно которым создан программный код для изучения кинетики с реализацией вывода результатов в графическом виде. Описан набор необходимых исходных данных. Произведён расчёт примера – кинетики процесса пиролиза ацетона при нормальных условиях окружающей среды и приведена интерпретация полученных результатов. Даны рекомендации по дальнейшему использованию и совершенствованию

использованных и разработанных программных средств.

Ключевые слова: химическая реакция, кинетика реакций, визуализация результатов, пиролиз ацетона, язык Python, модуль ChemPy.

Annotation: The work is devoted to the consideration of software tools that allow to study the parameters of chemical reactions. Particular attention is paid to solving one of the most difficult problems of chemical physics - the problem of calculating the speed and time of reactions, called "kinetics of chemical reactions." To solve it, the most modern research tools are involved - the Python programming language in conjunction with some of the necessary libraries of its functions, the main of which in this case is the ChemPy library (module). A method and algorithm were developed, according to which a program code was created to study kinetics with the implementation of the output of results in graphical form. A set of required source data is described. An example was calculated - the kinetics of the acetone pyrolysis process under normal environmental conditions and the interpretation of the results was given. Recommendations for further use and improvement of used and developed software tools are given.

Keywords: chemical reaction, reaction kinetics, results visualization, acetone pyrolysis, Python language, ChemPy module.

Введение

В арсенале средств для языка программирования Python [1] имеется библиотека функций, способных помочь исследователям в химической отрасли (особенно в физической, неорганической и аналитической химии). Эта библиотека (или модуль) функций получила название ChemPy [2], первая его версия появилась сравнительно недавно, в конце 2015 г., и с тех пор совокупность используемых в ней методов активно пополняется.

В настоящее время модуль ChemPy включает в себя следующие основные функции:

- процедуры численного решения задач химической кинетики (решатель ОДУ – обыкновенных дифференциальных уравнений), которым мы уделим наибольшее внимание в настоящей статье;

- вычисление скорости реакций;

- вычислитель химического равновесия (включая многофазные системы);

- вычисление уравнений и выражений физической химии: теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, зависимости скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса) и от полярности растворителя (уравнение Лейдлера-Эйринга);

- решатель уравнения Эйнштейна – Смолуховского (количественная оценка броуновского движения частиц);

- реализация метода балансировки стехиометрии химической реакции.

Также модуль ChemPy может вычислять следующие зависимости:

- плотности воды от температуры;

- проницаемости воды от температуры и давления;

- диффузии воды от температуры;

- вязкости воды от температуры;

- плотности серной кислоты от температуры и концентрации.

ChemPy может обрабатывать химические реакции и в случаях, когда вещества описаны не молекулярными формулами, а некоторыми взаимозависимостями их свойств [3]. Также он может проверять непротиворечивость единиц измерений при описании реакций.

Базовым понятием, используемым в парадигме ChemPy, является ионная сила [4]: ионная сила раствора является мерой концентрации ионов в этом растворе. Понятие ионной силы было впервые введено Льюисом и Рэндаллом в 1921 году при описании коэффициентов активности сильных электролитов.

Ионные соединения при растворении в воде диссоциируют на ионы. Общая концентрация электролита в растворе будет влиять на важные свойства, такие как константа диссоциации или растворимость различных солей.

Целью данной работы являлась разработка методики, алгоритма и программного кода только для решения задач химической кинетики [5] (другими словами, для определения скоростей протекания химических реакций или зависимости концентраций веществ в системе от времени). Для апробации и демонстрации работы методики в статье также рассмотрено решение одной из задач химической кинетики.

Материал и методы исследования

Методы вычисления параметров химической кинетики считаются одними из самых сложных в предмете физической химии [6], так как для их понимания необходимо знать принципы строения молекул веществ и химической связи между ними, химические и физические свойства растворов; ко всему прочему они являются следствием применения методов химической термодинамики.

В то же время химическая кинетика является в настоящее время одним из важнейших разделов физической химии, т.к. она позволяет вычислять параметры, необходимые для получения наилучшего использования вступающих в реакцию веществ (например, для получения наибольшего выхода полезного продукта). Именно химическая кинетика является основой для создания новых, наиболее эффективных, химических технологий.

Модуль Chemru по мере своего развития пополнялся, пожалуй, всеми известными методами вычисления кинетики, изложенными в литературе, поэтому на его основе можно составить универсальный программный код, который работает, например, как с простыми, так и ионными реакциями. Однако, так как модуль оперирует со скоростями реакций соединений и веществ (производными от времени), то любой применяемый метод расчёта кинетики реакций включает в себя решение системы ОДУ (обыкновенных дифференциальных уравнений) [7].

Для использования модуля необходимо задать уравнения простых (одностадийных) [8] или сложных (многостадийных) реакций, а также скорости, а вернее, так называемые кинетические постоянные (обратно пропорциональные времени протекания) каждого акта реакции.

Исходя из документации на библиотеку функций Chempy, была составлена следующая последовательность (алгоритм) действий, необходимых для вычисления и визуализации кинетики любой реакции:

1. Импорт из модуля Chempy подмодуля ReactionSystem, представляющего из себя базу моделей протекания химических реакций разного рода (с автоматическим определением их типа).

2. Задание формул химических реакций. Проще всего этот процесс осуществляется с применением метода ReactionSystem.from_string (т.е. путём конвертации набора символов исходных и результирующих химических элементов или соединений, знаков реакций и т.д.). В качестве обязательного параметра (как указано выше) необходимо задать известную (обычно по результатам эксперимента) кинетическую константу реакции, измеряемую обычно в мин^{-1} .

3. Импорт функции get_odesys из подмодуля chempy.kinetics.ode, содержащего функции для формирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), которые совместно вычисляются с использованием численных методов для моделирования временной эволюции концентраций в системах, подвергаемых химическим реакциям.

4. С помощью функции get_odesys из заданных в п. 2 формул химических реакций формируется система ОДУ.

5. Импортируется модуль работы с массивами данных NumPy [9] и стандартный словарь из модуля Collections, заполняемый согласно заданному шагу протекания реакции (а также согласно времени её начала и окончания) промежуточными значениями времени.

6. Производится интегрирование уравнений реакций в заданном интервале с занесением результатов в словарь (массив).

7. Следующим большим по объёму применяемых команд и производимых программой действий шагом программы является визуализация результатов интегрирования (зависимости концентрации исходных и результирующих соединений реакций от времени). Для осуществления

отображения данных в графическом виде подключается библиотека функций Matplotlib.Pyplot [10]. Далее для каждого графика выбирается вещество, для которого сформирован массив значений концентраций, масштаб осей координат (линейный или логарифмический), положение и размер шрифта легенды [11], названия меток осей координат и производится вывод графика на экран.

Созданный код программы подходит для решения задач кинетики протекания как одиночных (простых) химических реакций, так и больших по объёму систем реакций (которые могут протекать как одновременно, так и последовательно).

Пример расчёта

В качестве примера рассмотрим решение достаточно простой, но очень наглядной задачи – произведём исследование изменения с течением времени концентраций всех веществ, участвующих в реакции газообразного пиролиза (разложения) ацетона [12], описываемой следующей формулой:



записываемой также по-иному:



Одновременно задаётся константа скорости реакции (известно, что для данной реакции при нормальных условиях окружающей среды она равна 0.0256 мин^{-1}).

В коде программы определяется время начала и окончания реакции (для последующего графического отображения динамики изменения концентрации исходных и результирующих веществ). Опытным путём (с помощью модификации п. 5 алгоритма программы) было найдено, что оптимальное для отображения всего диапазона изменения концентрации участвующих в реакции веществ, полное время её протекания необходимо задать равным 300 минутам.

И наконец, задаётся начальная концентрация ацетона (она равна 1, то есть дальнейшее изменение концентрации будет отображаться в долях единицы).

На рис. 1 изображён первый выводимый результат работы программы –

изменение концентрации результирующих веществ с течением времени.

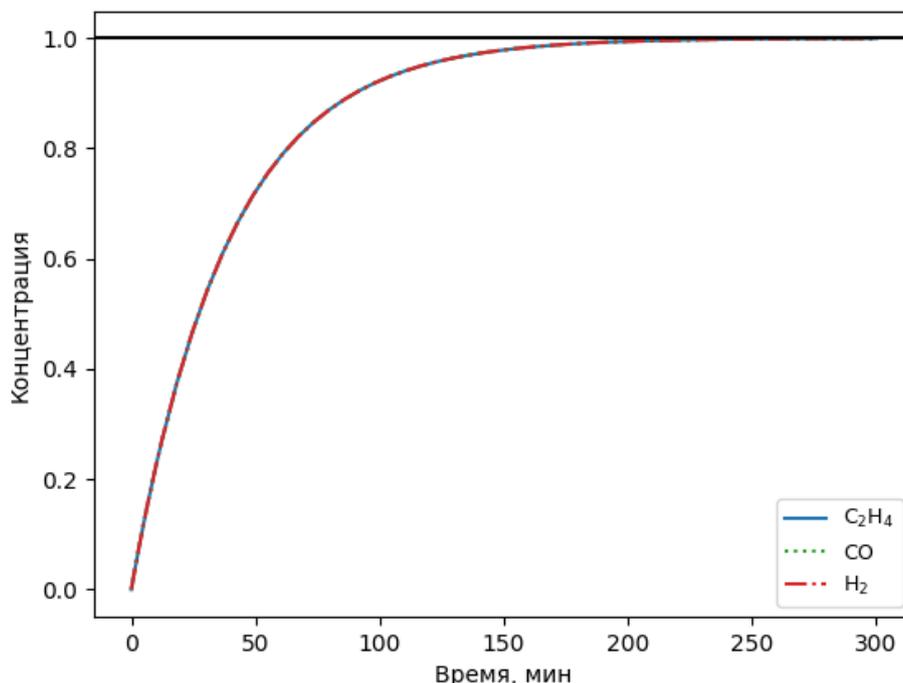


Рис. 1. Изменение концентрации результирующих веществ с течением времени.

Из графиков отчётливо видно, как изменяется концентрация результирующих веществ (C₂H₄ – этилена, CO – угарного газа, H₂ - водорода) с течением времени при нормальных давлении и температуре. Концентрации этих веществ изменяются по одинаковому закону (все три графика сливаются): вначале быстро увеличиваются (что означает быструю конверсию ацетона) – 50% предельной концентрации достигается приблизительно всего за 35 мин, затем процесс замедляется, и стопроцентная концентрация результирующих веществ достигается спустя 210 мин от начала реакции. Этот результат подтверждается также выведенным на экран графиком зависимости концентрации исходного вещества (ацетона) от времени, приведённом на рис. 2.

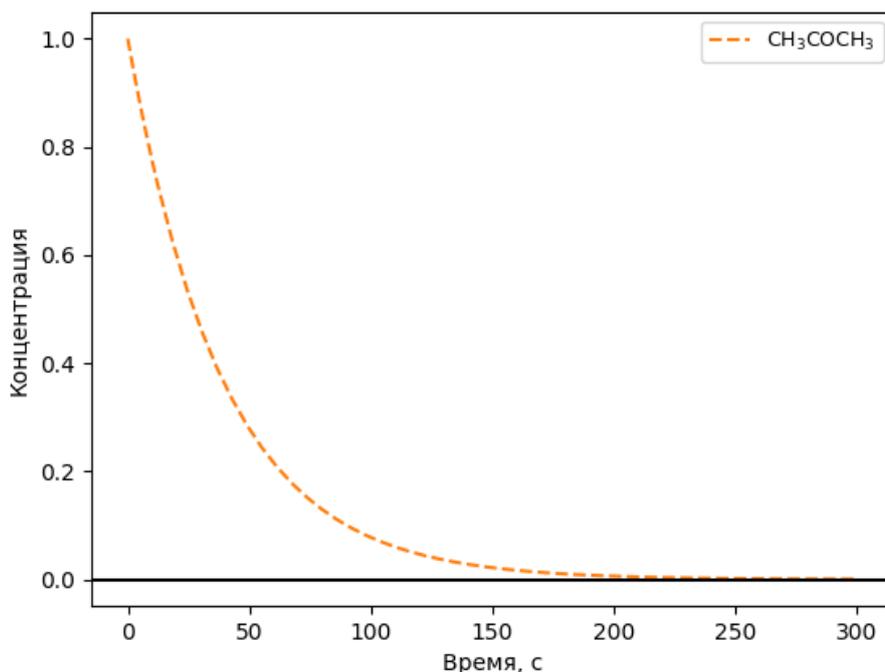


Рис. 2. Изменение концентрации исходного вещества с течением времени.

Рис. 2 показывает, что через 210 мин от начала реакции концентрация ацетона достигает нулевой отметки. Отметки 1.0 по оси концентраций на рис. 1 и 0.0 на рис. 2 (чёрные горизонтальные линии) сделаны также с помощью средств графического модуля Matplotlib.Pyplot (а конкретно, с помощью команд `axhline`) для достижения большей наглядности визуального результата исследования.

Заключение

Таким образом, поставленная цель работы полностью достигнута: обоснован выбор средств языка Python (в главной мере, библиотеки для организации исследования протекания химических реакций `Chempy`), описан алгоритм созданной для проведения указанных исследований программы и основных применяемых в ней команд и дополнительных библиотек функций.

Особенность разработанного алгоритма состоит в том, что его средствами (подвергнутым модернизации с учётом специфики решаемых проблем) возможно исследовать в среде Python практически весь спектр расчётных задач физической химии.

Для демонстрации работы созданного на основе алгоритма программного

кода приведён пример решения одной из характерных для физической химии задач – исследование кинетики протекания процесса пиролиза ацетона. Описан весь набор начальных условий, необходимых для исследований данной проблемы. Результаты расчётов кинетики процессов (изменения концентрации всех участвующих в реакции веществ) визуализированы в наглядном графическом виде, позволяющем их легко интерпретировать. Сделаны выводы по результатам расчётов.

Разработанный автором программный код рекомендуется для применения исследователями в области физической химии не только для решения задач химической кинетики, но и многих других, также упомянутых во введении к статье. Особенно следует отметить, что изложенные исследования произведены на базе популярного универсального языка программирования Python [13] и раскрывают его новые интересные возможности.

Библиографический список:

1. Iyichev V.Yu Development of a program for Lorentz attractor research and its use. // The Complex Systems. 2021. № 1 (11). С. 58-64.

2. Карлова Д.Л., Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Никифорова И.А., Соколов А.П. Математическое моделирование многостадийной химической реакции n-метилирования аминов диметилкарбонатом. // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. № 3. С. 523-533.

3. ChemPy. Project description. [Электронный ресурс]. URL: <https://pypi.org/project/chempy/> (Дата обращения 03.07.2022).

4. Алексеева О.М., Кременцова А.В., Голощапов А.Н., Ким Ю.А. Вклад ионной силы в проницаемость мембран эритроцитов *in vitro* под действием биологически активного вещества. // В сборнике: Рецепторы и внутриклеточная сигнализация. Сборник статей Международной конференции. 2017. С. 664-668.

5. Shaimardanova G.F., Koledina K.F. Genetic algorithm for solving the inverse problem of chemical kinetics. // Computational Mathematics and Information Technologies. 2022. Т. 1. № 1. С. 41-49.

6. Борисевич И.С. Физическая химия как теоретическая основа обучения студентов решению задач с физико-химическим содержанием. // В сборнике: Наука - образованию, производству, экономике. Материалы XXI(68) Региональной научно-практической конференции преподавателей, научных сотрудников и аспирантов: в 2-х томах. 2016. С. 87-8.

7. Ilchev V.Y. Creation of software for research of Rössler attractor. // International Journal of Humanities and Natural Sciences. 2021. № 5-1 (56). С. 31-35.

8. Антипина Е.В., Антипин А.Ф. Моделирование простых химических реакций на основе теории графов. // В сборнике: Молодежь и наука: шаг к успеху. Сборник научных статей 3-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых. Юго-Западный государственный университет, Московский политехнический университет. 2019. С. 189-192.

9. Ilchev V.Yu. Development of procedure for determination of characteristics of heated polycarbonate greenhouses. // International Research Journal. 2021. № 2-1 (104). С. 132-135.

10. Ильичев В.Ю., Качурин А.В. Создание программ на языке Python для исследования множества Мандельброта. // E-Scio. 2021. № 5 (56). С. 362-371.

11. Белогурова М.Ю., Данилова В.А. График как средство профессионально ориентированного обучения. // В сборнике: Социально-педагогические вопросы образования и воспитания. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. БУ ЧР ДПО «Чувашский республиканский институт образования» Министерства образования и молодежной политики Чувашской Республики. Чебоксары, 2021. С. 146-150.

12. Абдул Азиз К. Статическая модель пиролиза ацетона для системы управления производством дикетена. // Наука и мир. 2016. № 10-1 (38). С. 22-25.

13. Ilchev V.Yu. Numerical implementation of Poincaré recurrence theory using Arnold mappings. // International Research Journal. 2021. № 6-1 (108). С.90-94.