

## АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТА ПРИКЛАДНЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ПРОГРАММ SCILAB

*В статье рассмотрены возможности математического пакета scilab для выполнения термодинамических расчетов. Приведены примеры расчетов.*

**Ключевые слова:** термодинамика, scilab, термодинамические расчеты.

## THERMODYNAMIC CALCULATIONS AUTOMATION WITH PACKAGE OF APPLIED MATHEMATICS PROGRAM SCILAB

*The possibilities of mathematical package scilab for thermodynamic calculations. Examples of calculations.*

**Keywords:** Thermodynamics, scilab, thermodynamic calculations.

### ВВЕДЕНИЕ

Решение задач, рассматриваемых в данной статье актуально как при изучении курса химической термодинамики, так и при построении математических моделей различных процессов в металлургии и химической технологии. При массовом выполнении термодинамических расчетов необходимо использовать инструменты, позволяющие упростить или автоматизировать процесс. В качестве такого инструмента предлагается система компьютерной математики Scilab, дополненная модулем для термодинамических расчетов. Ее выбор обусловлен рядом преимуществ, которые рассмотрены в данной работе.

Целью данной статьи является рассмотрение возможностей применения Scilab для автоматизированного выполнения основных термодинамических расчетов:

1. Расчет термодинамических функций для химического вещества при заданных термодинамических переменных.
2. Расчет термодинамических функций для химической реакции при заданных термодинамических переменных и уравнениях химических реакций.
3. Определение системы линейно-независимых реакций.
4. Построение диаграмм Эллингема.
5. Расчет термодинамических функций химических реакций и простых веществ по закону Гесса на основании соответствующих термодинамических функций других реакций.
6. Анализ возможности протекания химических реакций в зависимости от значения термодинамических переменных и состава химической системы.
7. Расчет равновесных составов химических систем при заданном начальном составе системы и термодинамических переменных.

### МАТРИЧНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Большинство указанных выше термодинамических расчетов могут быть представлены как операции над матрицами.

Введем некоторые обозначения.

$Subst_{m \times 1}$  – Матрица формул индивидуальных веществ, входящих в систему.

$n_{m \times 1} = (n_1, n_2, \dots, n_m)^T$  – Состав химической системы, задаваемый в виде матрицы, элементами которой являются количества отдельных веществ.

$A_{r \times m}$  – Стехиометрическая матрица, задающая реакции, которые могут протекать в системе.

$P$  – Давление в системе, Па.

$T$  – Температура системы, К.

$V$  – Объем системы, м<sup>3</sup>.

$\Delta_r U$  – Внутренняя энергия, Дж/моль.

$\Delta_r S$  – Энтропия, Дж/(мольК).

$\Delta_r H$  – Энтальпия, Дж/моль.

$\Delta_r G$  – Свободная энергия Гиббса, Дж/моль.

$\Delta_r F$  – Свободная энергия Гельмгольца, Дж/моль.

$m$  – количество индивидуальных веществ в системе.

$r$  – количество реакций в системе.

Набор химических реакций обобщенно может быть представлен в виде:

$$A \times Subst = 0 \quad (1)$$

или

$$\sum_j (Subst_j \alpha_{ij}) = 0 \quad \forall i = 1 \dots r \quad (2)$$

Заменив символы химических веществ на энтальпии и энтропии образования химических веществ, получим формулу для расчета соответствующей термодинамической характеристики химической реакции. Тогда уравнения для расчета термодинамических функций для реакций в системе могут быть записаны при помощи произведений соответствующих матриц:

$$\Delta_r U_{r \times 1} = A_{r \times m} \times \Delta_f U_{m \times 1}^0 \quad (3)$$

$$\Delta_r H_{r \times 1} = A_{r \times m} \times \Delta_f H_{m \times 1}^0 \quad (4)$$

$$\Delta_r S_{r \times 1} = A_{r \times m} \times \Delta_f S_{m \times 1}^0 \quad (5)$$

$$\Delta_r G_{r \times 1} = \Delta_r H_{r \times 1} - T \cdot \Delta_r S_{r \times 1} \quad (6)$$

$$\Delta_r F_{r \times 1} = \Delta_r U_{r \times 1} - T \cdot \Delta_r S_{r \times 1} \quad (7)$$

Вычисления по формулам (3) – (7) в Scilab относятся к встроенным операциям и не требуют использования циклов. Вся совокупность вычисления термодинамических функций для реакций в системе можно оформить в виде одной функции **TERMOD(SUBST,A,T)**, вычисляющей матрицы значений  $\Delta_r H_{r \times 1}$ ,  $\Delta_r S_{r \times 1}^0$  по матрице стехиометрических коэффициентов  $A_{r \times m}$ , матрице формул веществ  $Subst_{m \times 1}$ , значению температуры  $T$ . Число строк матрицы  $A_{r \times m}$  равно числу рассчитываемых реакций. Если  $r = m = 1$ , то расчет выполняется для одного индивидуального вещества.

## ОСОБЕННОСТИ SCILAB

Представление основных термодинамических расчетов, как операций над матрицами позволяет более эффективно выполнять их с использованием математических программ Scilab и Matlab. Обе системы похожи, обладают примерно одинаковыми возможностями, но Matlab является платной, в то время как Scilab находится в свободном доступе. Преимуществом Matlab является наличие русскоязычной документации и большого количества литературы с примерами, в то время как для Scilab существует достаточно мало ресурсов на русском языке. Обе системы ориентированы на выполнение численных расчетов. Переменные в них рассматриваются как матрицы по умолчанию, соответственно все основные операции выполняются в соответствии с правилами линейной алгебры [1-3].

В Scilab можно также выполнить поэлементные операции над матрицей, для этого перед знаком соответствующей операции необходимо поставить точку. Данная особенность удобна для выполнения действий над элементами массива без использования циклов, как это делается во многих языках программирования. Scilab позволяет также работать с обычными

числами, решать системы линейных и нелинейных уравнений и т. д.. Scilab имеет встроенные возможности построения двух-, трехмерных графиков, с возможностью экспорта в файл. Для выполнения примеров программ приведенных в статье использована версия Scilab 5.3 [1-3].

## ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ПОМОЩЬЮ SCILAB

### 1. Ввод исходных данных.

Поскольку расчеты проводятся многократно для различных веществ полезно использовать функцию для определения коэффициентов полинома и стандартных значений по молекулярной формуле вещества. Функция **Data(SUBST)** позволяет получать термодинамические характеристики индивидуальных веществ из файла или базы данных по стехиометрической формуле вещества. В Scilab нет встроенных средств работы с базами данных, поиск информации о веществах при небольшом объеме исходных данных можно реализовать при помощи оператора **select**. Так же возможно организовать считывание исходных данных из файла специального формата.

Для расчета над матрицами в функции необходимо учесть размерность переменной **Subst**. Для этого можно воспользоваться стандартной функцией **size()**, позволяющей определить количество строк и столбцов [1-3].

```
function [H1,S1]=Data1(Subst)
select Subst
case 'Subst1'
H=H1
S=S1 //Также можно считать данные из файла
case 'Subst2'
...
end;
endfunction

function [H,S]=Data(Subst)
[r,m]=size(Subst)
for i=1:r
for j=1:m
[H(i,j),S(i,j)]=Data1(Subst(i,j))
end
end
endfunction
```

Результатом работы такой функции будут матрицы значений энтальпии (**H**), энтропии (**S**), других данных, соответствующие матрице индивидуальных веществ **Subst**. Дальнейший расчет соответствующих функций для набора химических реакций выполняется путем умножения матрицы стехиометрических коэффициентов на матрицу соответствующих свойств, полученную для индивидуальных веществ, входящих в систему.

Для расчета свободной энергии Гиббса в качестве исходных данных [4-9] для полинома (8) используются: значения энтальпий образования веществ  $\Delta H_{f,298}^0$  и коэффициентов  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ .

$$\Delta G = \Delta H_{f,298}^0 - \Delta a \ln(T) - 0,5\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3 - 0,5\Delta d \frac{1}{T} + I_1 T - I_2 \quad (8)$$

Формула (8) получена в результате интегрирования уравнения Гиббса-Гельмгольца с учетом температурной зависимости энтальпии образования.

Исходные данные для некоторых оксидов приведены в таблице 1. Указанные

коэффициенты рассматривались для каждого оксида в различных температурных интервалах с учетом фазовых превращений.

Таблица 1 – Значения энтальпий образования оксидов  $\Delta H_{f,298}^0$  и коэффициентов,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  (пример исходных данных для расчета)

Вещество	Температурный интервал		$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$	$I_1$	$I_2$
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>							
BiO	298	544,2	209	0,8	1,3	0	3,8	100,5	0,936
BiO	544,2	1175	0	-8,4	12,1	0	3,8	58,2	-6,732
BiO	1175	1900	0	9,6	-0,4	0	3,8	175,4	-3,722
BiO	1900	1920	0	20,5	-0,4	0	3,8	360,5	-196,74
BiO	1920	2500	0	-0,8	-0,4	0	3,8	59,9	70,34

Поскольку объем исходных данных был небольшим (75 веществ, около 300 строк, включая различные температурные интервалы для каждого вещества) для хранения исходных данных была записана функция **Dat(Subst)**, результатом вызова которой по имени индивидуального вещества выдавалась матрица вида:

**res=[T1,T2,DH298,Da,Db,Dc,Dd,I1,I2;...]**

Каждая строка матрицы соответствует определенному температурному интервалу. В Scilab строки матрицы разделяются точкой с запятой. Каждая строка матрицы включала следующие элементы:

**T1, T2** – Начало и конец температурного интервала, К;

**DH298** – стандартная энтальпия образования вещества, Дж/моль;

**Da, Db, Dc, Dd, I1, I2** – коэффициенты  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ .

Для выбора был использован оператор **select**. Для большего количества данных можно организовать считывание исходных данных из файла, т.е. переписать функцию **Dat(Subst)**. В любом случае результатом работы функции будет матрица вида **[T1,T2,DH298,Da,Db,Dc,Dd,I1,I2;...]**.

```
function [res]=Dat(Subst)
select Subst
case 'BiO'
res=[298,544.2,209,0.8,1.3,0,3.8,100.5,0.936;544.2,1175,0,-8.4,12.1,0,3.8,58.2,-6.732;1175,1900,0,9.6,-0.4,0,3.8,175.4,-3.722;1900,1920,0,20.5,-0.4,0,3.8,360.5,-196.74;1920,2500,0,-0.8,-0.4,0,3.8,59.9,70.34];
...
end;
endfunction
```

Другая функция **DatSubst(Subst,rec)** была написана для выбора данных о конкретном температурном интервале.

**rn** – номер температурного интервала (по умолчанию **rn=1**).

**rc** – количество температурных интервалов.

Данная функция получала матрицу с данными о веществе и выбирала строки матрицы, соответствующие указанному температурному интервалу. Выполнялась так же корректировка исходных данных.

```
function [rn,rc,T1,T2,DH298,Da,Db,Dc,Dd,I1,I2]=DatSubst(Subst,rec)
res1=Dat(Subst); [nr,nc]=size(res1);
if(nr>=rc) then
res=res1(rec,:);
else
```

```

res=res1(nr,:);
end;
rc=nr; rn=rec; T1=res(1); T2=res(2); DH298=res(3); Da=res(4); Db=res(5); Dc=res(6) Dd=res(7);
I1=res(8); I2=res(9);
DH298=-DH298*1000; Db=Db*0.001; Dc=Dc*0.000001; Dd=Dd*100000; I2=-I2*1000;
endfunction

```

## 2. Расчет термодинамических функций $\Delta_r U$ , $\Delta_r S$ , $\Delta_r H$ , $\Delta_r G$ , $\Delta_r F$ .

Для химических веществ существуют справочные данные [4-9] по стандартным значениям термодинамических функций. Кроме того для вычисления поправки для более высоких температур приводятся полиномы для расчета теплоемкости и коэффициенты к ним для расчетов по закону Кирхгофа. Для расчета по указанным формулам в Scilab должна быть задана формула, учитывающая вид полинома, вещество и температуру. В ряде случаев в справочниках [5-8] приводятся готовые коэффициенты полиномов для расчета различных термодинамических функций, что исключает вычисление интегралов. Особенности Scilab позволяют получить значение соответствующей функции на всем температурном интервале, если ее аргумент будет также представлен как интервал значений температуры. Это удобно при построении графиков зависимости, требующих указания массивов координат точек для построения графика.

Значения функций  $\Delta_r U$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r F$ , полученных для отдельных веществ могут быть использованы для вычисления их аналогов для реакций в соответствии с формулами (3) - (7). При этом необходимо анализировать точки фазовых переходов для различных веществ, участвующих в реакции. В результате вычисление для одного температурного интервала разбивается на несколько отдельных задач. В некоторых справочниках приводятся значения коэффициентов полиномов для вычисления значений термодинамических функций распространенных реакций, учитывающие фазовые переходы участников реакции, что упрощает задачу.

Функции в Scilab могут возвращать несколько значений, таким образом, при помощи одной функции можно находить весь набор термодинамических характеристик реакции: энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, с учетом поправок на температуру. В приводимом примере вычисление поправок термодинамических характеристик на температуру не показано, но достаточно легко реализуется при расчете матриц **H** и **S**.

```

function [DH,DS,DG]=TERMOD(SUBST,A,T)
[H,S]=Data(SUBST); DH=H*A; DS=S*A; DG=H-T*DS;
endfunction

```

Результатом работы функции будет набор матриц значений основных термодинамических функций на произвольном температурном интервале. Таким образом для выполнения простых термодинамических расчетов необходимы несколько функций:

**Data(SUBST)** Определяет термодинамические характеристики веществ, заданных матрицей **SUBST**.

**Data1(SUBST)** Вспомогательная функция, определяющая термодинамические данные для одного вещества.

**TERMOD(SUBST,A,T)** Функция для расчета термодинамических характеристик реакции: энтропии, энтальпии, энергии Гиббса.

## 3. Определение линейно-независимой системы уравнений.

Ряд термодинамических расчетов, например расчет равновесных составов выполняется с использованием системы линейно-независимых уравнений химических реакций. Число линейно-независимых уравнений равно рангу матрицы стехиометрических коэффициентов.

Для определения ранга матрицы в Scilab используется команда **rank(A)** [2-5]. Соответственно нет необходимости проводить вычисления для всей стехиометрической

матрицы, а достаточно ограничиться матрицей вида  $B_{rang(A) \times m}$ . В Scilab подобное преобразование выполняется командой:

$$B=A(1:rank(A),:)$$

Двоеточие означает операцию среза матрицы.

Можно также воспользоваться командой **rref(A)** [2-5], приводящей матрицу  $A$  к треугольному виду по методу Гаусса и удалить из полученной матрицы строки, состоящие из нулей. Полученная матрица  $B_{rang(A) \times m}$  описывает только уравнения линейно-независимых реакций. Остальные уравнения можно получить путем линейной комбинации вектор-строк матрицы  $B_{rang(A) \times m}$ . Практическое приложение данной задачи находит при расчете термодинамических функций реакции при помощи закона Гесса.

Пусть имеется система линейно-независимых реакций с известными термодинамическими функциями  $\Delta_r H_{k \times 1}$ , заданная при помощи стехиометрической матрицы  $B_{k \times m}$ . При этом  $k = rang(A)$ . Необходимо вычислить соответствующую термодинамическую функцию для реакции, заданной вектор-строкой  $C_{1 \times k} = x_{1 \times k} \times B_{k \times m}$ . Математически данная задача сводится к решению системы линейных уравнений:

$$x_{1 \times k} \times B_{k \times k} = C_{1 \times k} \quad (9)$$

Решение может быть легко найдено:  $x_{1 \times k} = C_{1 \times k} \times B_{k \times k}^{-1}$ . Достаточно ограничиться  $k$  столбцами матрицы  $B$ . В Scilab решение уравнения может быть получено командой:

$$x=B \backslash C.$$

Соответственно решение задачи, искомое значение термодинамической функции для линейно-зависимой реакции, определяемой стехиометрической матрицей  $C_{1 \times k}$  может быть получено при помощи уравнения:

$$\Delta_r H_{k \times 1}^{(1)} = x_{1 \times k} \times \Delta_r H_{k \times 1} \quad (10)$$

#### 4. Построение графиков средствами языка Scilab.

Для построения графиков в Scilab имеется функция **plot()**. ее параметрами являются два набора векторов. Вектор значений переменной и вектор значений функции. Для построения вектора значений переменной ее необходимо задать таким образом:

$$T=300 : 10 : 1000$$

Запись означает присвоение  $T$  массива значений: 300, 310, 320, ..., 1000. А для получения вектора значений функции необходимо вычислить любую функцию от соответствующим образом заданной переменной.

Построение графика зависимости энергии Гиббса образования оксида от температуры выполняется командой: **plot2d(T1,DZ)**

Для манипуляции с элементами построенного графика (цвет, оси, сетка и т.д.) можно воспользоваться следующими командами:

```
//Изменение стилей графиков
j=1; a=gca();//Получить текущие оси
while(j<=countSubst)
    ch1=a.children(j); cf=ch1.children;//Свойства кривых по порядку
    cf.line_style=j; j=j+1;//Изменение стиля линии
end
//Оформление
titleX='T, K'; //Подписи по оси X
titleY='DZ, кДж/моль'; //Подписи по оси Y
legend(Subst,1); //Легенда располагается в верхнем правом углу
xtitle(name,titleX,titleY); xgrid(000);
x=getdate(); fname="ris.jpg"; xs2jpg(0,fname); //экспорт в графический файл формата "*.JPEG"
```

Функция **gca()** возвращает дескриптор текущих осей для текущего рисунка [3]. С ним можно выполнять различные операции по форматированию графика. Более подробно с данной функцией можно ознакомиться в документации к программе. По умолчанию файл рисунка будет создан в рабочей директории Scilab.

## 5. Построение диаграмм Эллингема в широком температурном интервале.

Диаграмма Эллингема представляет собой график зависимости изменения свободной энергии Гиббса процесса от температуры для различных реакций [10]. Наибольшее применение они находят при анализе металлургических процессов при определении условий, в которых металлическая руда (обычно оксид, сульфид металла) будет восстанавливаться до металла. Линии в диаграммах Эллингема для оксидов металлов представляют собой прямые линии с положительным углом наклона. Чем ниже положение линии металла на диаграмме, тем более стабильным является его оксид. Стабильность оксидов металлов уменьшается с увеличением температуры. Нестабильные оксиды подвергаются термическому разложению.

Кроме справочников существует ряд интернет ресурсов, позволяющих в интерактивном режиме получить соответствующие линии для различных соединений [11].

Для построения диаграмм Эллингема разработана программа на языке программирования, встроенном в Scilab, выбирающая данные из файла подготовленного в специальном формате, выполняющая расчет и выводящая один или несколько графиков в графический файл, одного из распространенных форматов. Программа предусматривает возможность работы как в диалоговом, так и в пакетном режиме.

Основные возможности программы: выборка данных для заданного оксида, разбиение заданного температурного интервала в соответствии со справочными данными для фазовых превращений соответствующих оксидов, построение непрерывного графика энергии Гиббса образования для оксида или группы оксидов, экспорт построенных графиков в файл графического формата (JPEG).

Для выполнения расчета предполагался следующий алгоритм.

1. Ввод или выборка из базы данных значений  $\Delta H_{f298}^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ .
2. Разбиение заданного температурного интервала на участки, для которых заданы значения коэффициентов соответствующего оксида.
3. В каждом температурном интервале выполняется расчет матрицы значений  $\Delta G$  с шагом 10 К.
4. По матрицам значений  $\Delta G$  и  $T$  для всего заданного температурного интервала средствами Scilab строится график. При необходимости В одних координатах строятся графики для нескольких оксидов.
5. Построенный график экспортируется в файл графического формата (JPEG).

Функция **DZ\_int(Subst,T\_int)** вычисляла значение энергии Гиббса для указанного температурного интервала **T\_int**. В качестве исходных данных она принимала название вещества и номер температурного интервала. результатом ее работы были две матрицы:

**T** – матрица значений температуры (по умолчанию шаг равен 10);

**DZ** – матрица значений энергии Гиббса образования оксида.

Кроме того показывалось общее количество температурных интервалов, **int\_count**. Деление элементов матрицы **DZ** на 1000 выполнялось с целью вывода значений энергии Гиббса в кДж/моль.

```
function [T,DZ,int_count]=DZ_int(Subst,T_int)
[rc,T1,T2,DH298,Da,Db,Dc,Dd,I1,I2]=DatSubst(Subst,T_int); int_count=rc; T=T1:10:T2;
DZ=DH298-Da.*T.*log(T)-(1/2).*Db.*T.^2-(1/6).*Dc.*T.^3-(1/2).*Dd.*T.^(-1)+I1.*T-I2; DZ=DZ./1000;
endfunction
```

Затем следует функция **plotSubstInt(Subst,T\_int)**, выполняющая непосредственно построение графика энергии Гиббса образования для вещества (**Subst**) в температурном интервале **T\_int** средствами самой программы Scilab. Для вывода графика используется встроенная функция **plot2d(T1,DZ1)**, аргументами которой являются массивы горизонтальных и вертикальных координат точек графика.

```
function plotSubstInt(Subst,T_int)
    [T,DZ,int_count]=DZ_int(Subst,T_int); plot2d(T,DZ);
    titleX='T, K'; titleY='DZ, кДж/моль'; name='Диаграмма '+Subst; xtitle(name,titleX,titleY); xgrid(000);
endfunction
```

Аналогичная функция **plotSubst(Subst)**, выполняющая построение графика для вещества (**Subst**) во всех температурных интервалах.

```
function plotSubst(Subst)
    i=1; int_count=1; T1=[]; DZ1=[]; DZD1=[]; DZD2=[]; DZD=0; DZD=[];
    while(i<=int_count)
        [T,DZ,int_count]=DZ_int(Subst,i); DZ_count=size(DZ,'*'); DZD1(i)=DZ(1); DZD2(i)=DZ(DZ_count);
        if(i>1) then
            DZD=DZD+DZD1(i)-DZD2(i-1); DZ=DZ-DZD;
        end;
        T1=[T1,T]; DZ1=[DZ1,DZ]; i=i+1; //Объединение матриц
    end;
    plot2d(T1,DZ1);
    //Оформление
    titleX='T, K'; titleY='DZ, кДж/моль'; name='Диаграмма '+Subst; xtitle(name,titleX,titleY); xgrid(000);
endfunction
```

Аналогичная функция **plotPolySubst(Subst)**, выполняющая построение графиков для нескольких веществ в одних координатах. аргументом этой функции является матрица (**Subst**) с названиями веществ.

```
function plotPolySubst(Subst)
    countSubst=size(Subst,"*"); j=1; name='Диаграммы '; name1='_';
    while(j<=countSubst) //Расчет одного графика
        i=1; int_count=1; T1=[]; DZ1=[]; DZD1=[]; DZD2=[]; DZD=0; DZD=[]; c1=j; //Цвет кривой
        while(i<=int_count) //Перебор температурных интервалов
            [T,DZ,int_count]=DZ_int(Subst(j),i); DZ_count=size(DZ,'*'); DZD1(i)=DZ(1); //Расчет
            DZD2(i)=DZ(DZ_count);
            if(i>1) then
                DZD=DZD+DZD1(i)-DZD2(i-1); DZ=DZ-DZD;
            end;
            T1=[T1,T]; DZ1=[DZ1,DZ]; i=i+1;
        end;
        plot2d(T1,DZ1);
        mtlb_hold('on'); name=name+Subst(j)+' '; name1=name1+Subst(j)+'_'; j=j+1; //Параметры вывода
    end;
    j=1; //Изменение стилей графиков
    a=gca(); //Получить текущие оси
    while(j<=countSubst)
        ch1=a.children(j); cf=ch1.children; //Свойства кривых по порядку
        cf.line_style=j; j=j+1; //Изменение стиля линии
    end
    titleX='T, K'; titleY='DZ, кДж/моль'; legend(Subst,1); //Оформление
    xtitle(name,titleX,titleY); xgrid(000); x=getdate();
    fname="ris"+name1+string(x(9))+string(x(10))+".jpg"; xs2jpg(0,fname); //экспорт в графический файл
endfunction
```



Для выполнения всех расчетов вещества, для которых выполнялся расчет были объединены в списки, например ['H<sub>2</sub>O','K<sub>2</sub>O','K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>','Na<sub>2</sub>O'] и т.д. Такие списки служили исходными данными для расчета. Для очистки области построения от предыдущих графиков использовалась функция `clf()`. Все разработанные функции были объединены в подключаемый стандартной командой модуль, расширяющий функциональность основной программы. С использованием модуля были получены графики в формате JPEG, примеры которых представлены на рисунке 1.

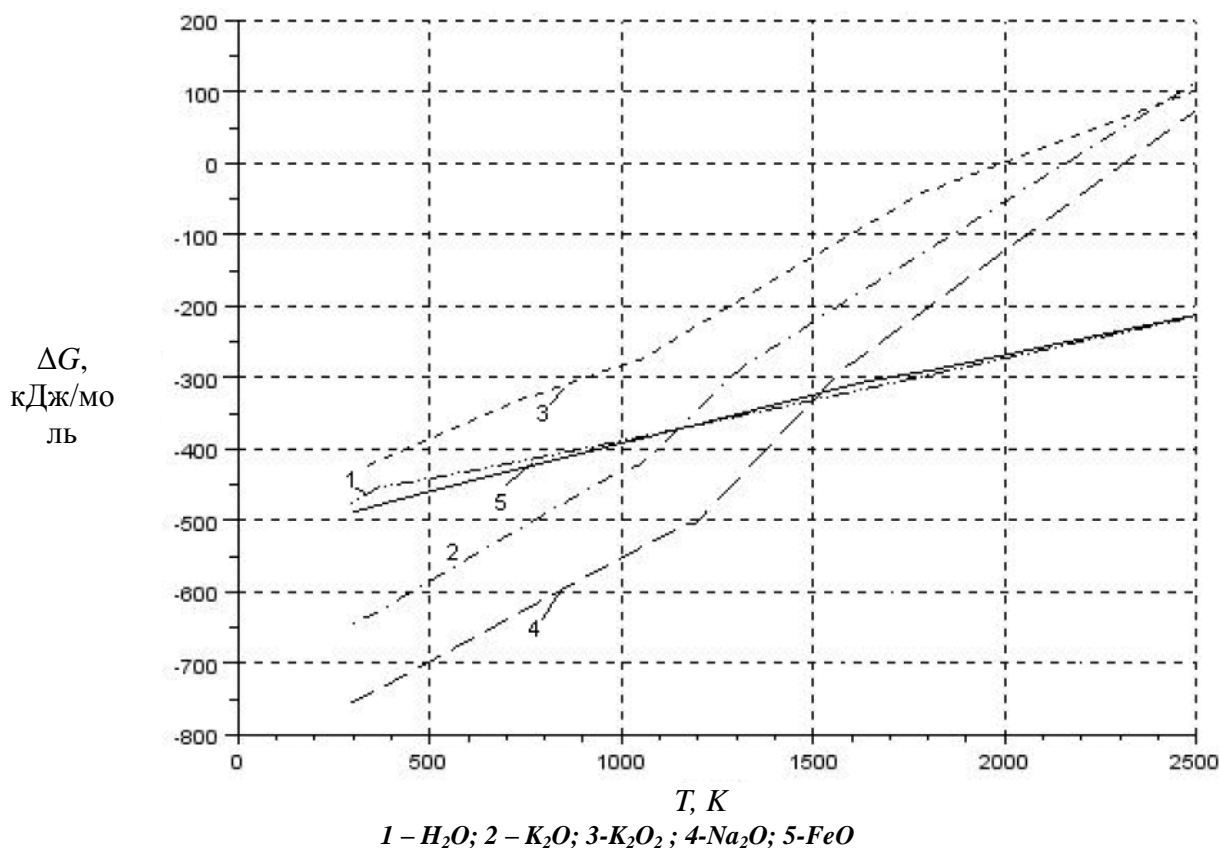


Рисунок 1 – Графики зависимости энергии Гиббса образования оксидов H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, FeO от температуры

#### 6. Расчет равновесных составов средствами Scilab.

Задача расчета равновесного состава связана с решением систем нелинейных уравнений. Для этого задается функция на основе уравнений закона действующих масс. Затем система может быть решена при помощи встроенной функции `fsolve()` или с применением различных методов решения нелинейных уравнений, используя возможности написания собственных программ в Scilab.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Scilab представляет собой удобный инструмент, позволяющий выполнять термодинамические расчеты. В программе предусмотрена возможность работы с символьными данными. Единственным недостатком, является отсутствие встроенной возможности работы с базой данных.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Е.Р. Scilab. Решение инженерных и математических задач / Е.Р. Алексеев, О.В. Чеснокова, Е.А. Рудченко : БИНОМ. 2008, 269с
2. Павлова М.И. Руководство по работе с пакетом SCILAB, 2004, 209 стр.
3. Численные и технические расчеты в среде Scilab (ПО для решения задач численных и

- технических вычислений). Учебное пособие. Авторы И.С. Тропин, О.И. Михайлова, А.В. Михайлов. Москва, 2008.
4. Назырова, Р.Р. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] В 3 кн. / Р.Р. Назырова. – Казань : Изд-во Казанского ун-та, 2006. – 300 с.
  5. Элементы С, Si, Ge, Sn, Pb и их соединения. Таблицы термодинамических свойств [Текст]: справ. изд. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.: – М. : Наука, 1979. – 341 с.
  6. Элементы В, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Таблицы термодинамических свойств [Текст]: справ. изд. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.: – М. : Наука, 1981. – 396 с.
  7. Элементы Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, Zr, Th, И, Pu, Zr, Na, K, Rb, Cs и их соединения. Таблицы термодинамических свойств [Текст]: справ. изд. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.: – М. : Наука, 1982. – 560 с.
  8. Верятин, У.Д. и др. -Термодинамические свойства неорганических веществ : справ. изд. [Текст] / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др. – М. : Атомиздат, 1971. – 461 с.
  9. Термические константы веществ : Справочник в 10-ти вып. [Текст]: справ. изд. / В. А. Медведев и др.; Под ред. В. П. Глушко (отв. ред.). – М: Б.и., 1981. – 299 с.
  10. Тамм М.Е., Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений Под ред. Ю.Д.Третьякова Издательский центр "Академия", 2004. - 240 с. ISBN 5-7695-1446-9
  11. [http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham\\_tool\\_p1.php](http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham_tool_p1.php) Интерактивный расчет диаграмм Эллингема.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «**НАУЧНЫЕ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ КАДРЫ ИННОВАЦИОННОЙ РОССИИ**» НА 2009-2013 годы № 14.740.11.0271

Статья опубликована:

Цымай Д.В., Фроленков К.Ю. Автоматизация термодинамических расчетов с использованием пакета прикладных математических программ SCILAB //Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2013. № 3. С. 23-32.