

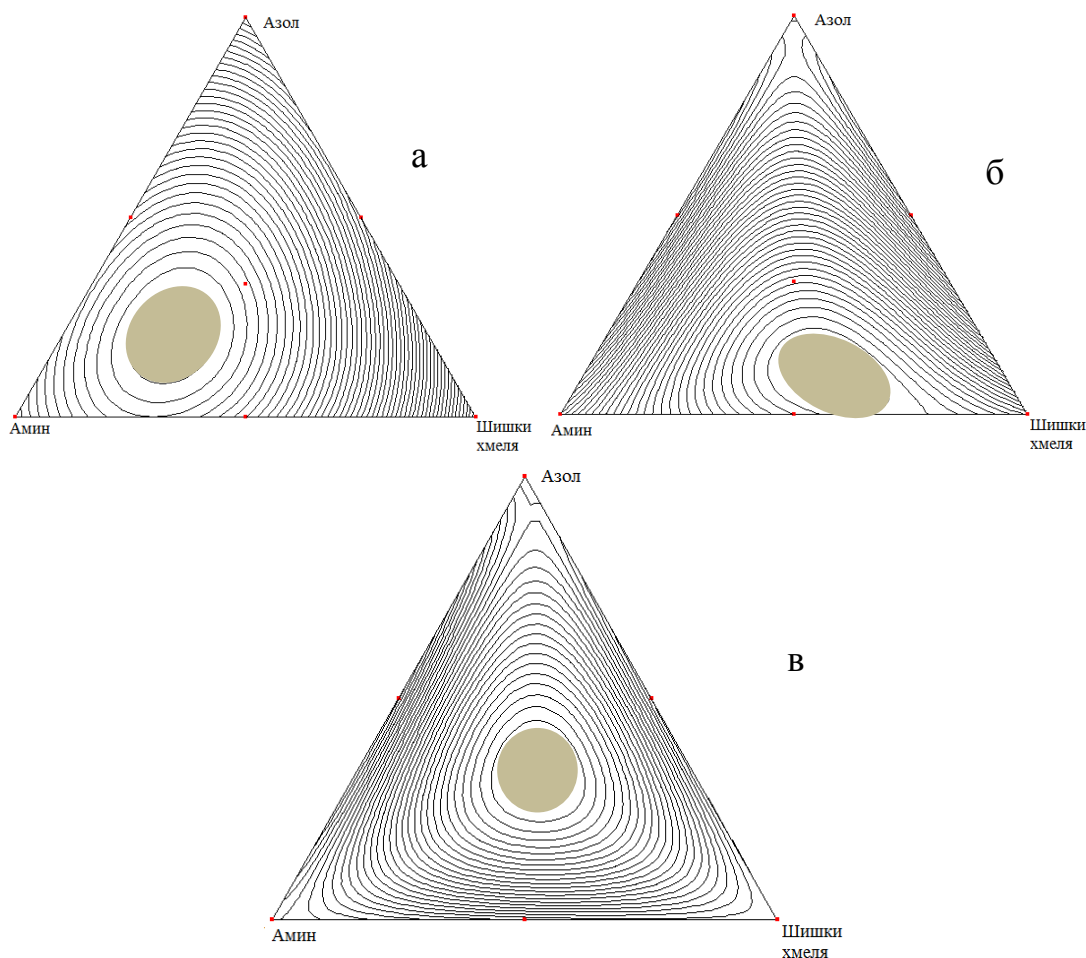


Рис. 1 – Область оптимального соотношения компонентов смеси для стали (а), меди (б), латуни (в), обеспечивающие минимальную плотность анодного тока растворения металлов, обработанных из паровой фазы ингибирующих веществ, в 1 н растворе Na_2SO_4 .

Выводы. Получены математические модели, позволяющие прогнозировать антикоррозионную способность композиции ЛИК для защиты поверхности стали, меди и латуни в зависимости от компонентного состава. Установлено, что разработанную трёхкомпонентную смесь на основе экстракта шишек хмеля, Азола и Амина можно использовать для защиты как цветных, так и черных металлов. Показано, что область оптимального соотношения исследуемых компонентов находится в зависимости от химической природы металла.

1. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов [Текст] // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 2. – 122–131.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы атмосферной коррозии. [Текст] / Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. – М.:Наука, 1985. – 281 с.

КОМПЬЮТЕР ФОРМИРУЕТ И УРАВНИВАЕТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Суворин А.В., Шмелев А.С.

ООО «НЦИР» Ризикон», СТИ ВУНУ им.Даля, asshmel@mail.ru

Смеси M компонентов, заданной векторами названий веществ $\text{NAMES}(M)$, их брутто-формул $\text{BF}(M)$ и мольного состава $\text{C0}(M)$, можно поставить в соответствие матрицу $A(N,M)$, где число строк N равно числу разновидностей химических элементов, из которых построены все вещества смеси, а число столбцов M равно числу веществ в смеси.

Произведение $E(N) = A(N,M) \cdot C_0(M)$ определяет вектор количеств отдельных элементов в смеси, остающийся постоянным, если в смеси протекает химическое превращение.

Задача расчета химического реактора любой конструкции сводится к расчету мольного состава конечного продукта $CK(M)$. Закон сохранения количества каждого из химических элементов системы при химическом превращении отражается равенством (1):

$$A(N,M) \cdot C_0(M) = A(N,M) \cdot CK(M) = E(N) \quad (1)$$

Векторное равенство (1) определяет систему N линейных уравнений с M неизвестными, таким образом, имеется недоопределенная задача с $M-N$ степенями свободы.

Наиболее распространенный в химии и химической технологии способ замыкания задачи – это введение понятия о химической реакции. Каждая из реакций определяется своим стехиометрическим вектором, все реакции задачи образуют стехиометрическую матрицу $S(M,(M-N))$, так что:

$$A(N,M) \cdot S(M,(M-N)) = O(N,(M-N)) \quad (2)$$

Здесь O – нулевая матрица. Условие (2) имеет бесконечно большое количество решений, выбор наилучшего из которых субъективен, поскольку не найдено единого объективного критерия выбора.

Все вышеизложенное описано в [1] и является обоснованием первого правила Темкина-Хориути. Ниже представлен удобный чисто математический способ получения одного из возможных решений (2).

Введем в рассмотрение блочную квадратную матрицу Q :

$$Q = \begin{pmatrix} B_1 & B_2 \\ B_3 & B_4 \end{pmatrix}$$

Блок $B_1(N,N)$ представляет собой квадратный минор матрицы A , образованный ее левыми столбцами, блок $B_2(N,(M-N))$ остальную часть A , блок $B_3((M-N),N)$ нулевой, а блок $B_4((M-N),(M-N))$ матричная «минус единица». В случае невырожденности блока B_1 его можно обратить и затем умножить B_1^{-1} слева на блок (B_1, B_2) . Таким образом получится блочная матрица C :

$$C = \begin{pmatrix} C_1 & C_2 \\ B_3 & B_4 \end{pmatrix}$$

Здесь блок $C_1(N,N)$ единичная матрица, а блок $\begin{bmatrix} C_2 \\ B_4 \end{bmatrix} (M, M-N)$ является искомой стехиометрической матрицей.

Несколько примеров для ясности.

Задача 1.

Дана смесь веществ $NAMES(H_2O, NO_2, NO, HNO_3)$. Всего веществ $M=4$, число разновидностей химических элементов $N=3$, следовательно в системе возможна $4-3=1$ реакция. Атомно-молекулярная матрица этой смеси A , обратный минор B_1^{-1} и их произведение представлены ниже

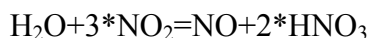
$$A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 1 & 3 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$B_1^{-1} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 \\ -0.5 & 1 & 1 \\ 0.5 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$B_1^{-1} \cdot A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 & 1.5 \\ 0 & 0 & 1 & -0.5 \end{pmatrix}$$

Добавлением -1 в 4-й столбец B1-1*A образуется стехиометрический вектор S=(0.5,1.5,-0.5,-1),единственный в этой системе.

Произведение 2*S***NAMES** создает уравнение реакции, знакомое всем специалистам по производству азотной кислоты



Задача 2.

Добавим к рассмотренной смеси вещества Ni, N₂, Ni(NO₃)₂ и NH₄NO₃. Эти вещества наблюдаются в реальном процессе выщелачивания активного компонента из отработанного катализатора нитрозными газами. В этой задаче число веществ 8, число разновидностей элементов 4, следовательно нужно сформировать 8-4=4 уравнения реакций.

Атомно-молекулярная матрица этой задачи и обратный минор B1⁻¹ представлены ниже

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 4 & 0 \\ 1 & 2 & 1 & 0 & 3 & 0 & 3 & 6 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

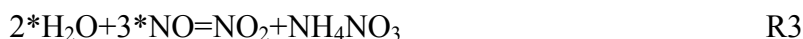
$$B1^{-1} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 & 0 \\ -0.5 & 1 & -1 & 0 \\ 0.5 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

а их произведение B1⁻¹*A = S

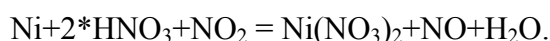
Блок **B4**, записанный для экономии места в транспонированном виде, это искомая стехиометрическая матрица:

$$S = \begin{pmatrix} 0.5 & 1.5 & -0.5 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & 3 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 4 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

произведение которой на вектор имен компонентов **NAMES** дает список реакций:



Ортодоксальный химик шокирован такими нелепыми уравнениями, но если их использовать для расчета равновесного состава, то результат будет верным, ибо в термодинамике конечный состав не зависит от пути перехода. Для других же целей возможно получение любого желаемого уравнения. Например, если из R4 вычесть R1, то получится вполне приличное уравнение:



-
1. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд. МГУ - 1976 г.