

Термодинамические базы данных

Требования к справочным данным о термодинамических свойствах веществ:

- рекомендуемые данные должны быть получены в результате критического анализа всех опубликованных данных с использованием адекватных методов обработки первичной информации и вычисления термодинамических свойств;
- рекомендуемые значения термодинамических свойств должны образовывать систему взаимосогласованных величин;
- рекомендуемые данные должны быть получены с использованием наиболее современной информации о фундаментальных константах, ключевых термодинамических величинах и атомных массах;
- для каждой рекомендуемой величины должна приводиться оценка ее надежности;
- информация о способах получения рекомендуемых величин и их погрешностей должна быть доступной;
- необходимо указывать источники первичной информации, которые были использованы при получении рекомендуемых данных;
- рекомендуемые данные следует приводить для широкого, логически обоснованного набора веществ.

Базы данных и банки данных

- **База данных** — структурированный организованный набор данных, описывающих характеристики каких-либо физических или виртуальных систем.
- **База данных** – упорядоченная совокупность данных, предназначенных для хранения, накопления и обработки с помощью ЭВМ
- «Базой данных» часто упрощённо или ошибочно называют Системы Управления Базами Данных (СУБД). Нужно различать набор данных (собственно БД) и программное обеспечение, предназначенное для организации и ведения базы данных (СУБД).
- A Computer Database is a structured collection of records or data that is stored in a computer system.
- **БАНК ДАННЫХ** — совокупность одной или нескольких баз данных со средствами управления данными. ГОСТ 7.73—96 определяет банк данных как автоматизированную информационно-поисковую систему, состоящую из одной или нескольких баз данных и системы хранения, обработки и поиска информации в них.

Научные центры, занимающиеся созданием термодинамических баз данных

Термоцентр им. В.П. Глушко

NIST <http://www.nist.gov>

NASA

CRCT www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm

MALT Group www.kagaku.com/malt

Thermo-Calc software www.thermocalc.com

NPL www.npl.co.uk/mtdata/

CompuTherm LLC www.compuTherm.com

THERMODATA thermodata.online.fr

Термоцентр им. В.П. Глушко

Отдел химической термодинамики был образован в 1966 г. в составе Института высоких температур АН СССР, а в 1995 г. был переведен в нынешний Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН. Фактически история Отдела восходит к началу 50-х гг. прошлого века. В это время группа молодых сотрудников Института горючих ископаемых АН СССР приступила к осуществлению программы, предложенной малоизвестным тогда инженером-конструктором ракетной техники [В.П.Глушко](#)

Информационно-справочная система «Термические Константы Веществ»

<http://www.chem.msu.su/rus/tkv/welcome.html>

Электронная версия справочника "Термические константы веществ" разработана на базе хорошо известного справочного издания (Термические константы веществ: Вып. 1-10 / Отв. ред. В.П. Глушко.- М.: ВИНТИ, 1965-1982.; Thermal Constants of Substances: Vol. 1-8 / Ed. V.S. Yungman. – NY: Wiley, 1999), которое было создано под научным руководством академика В.П.Глушко. Подготовка этого издания проводилась группой из более чем восьмидесяти экспертов в области химической термодинамики. Работа продолжалась около двадцати лет и привела к публикации в 1965-1982 годах справочного здания, включающего 10 томов, содержащих сведения о 26976 веществ, образованных практически всеми химическими элементами. Библиография включает больше 51500 ссылок.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.5

<http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>

История справочного издания "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" ("ТСИВ") насчитывает более пяти десятков лет. Работа над этим изданием началась в середине прошлого века в связи потребностями бурно развивающейся ракетной техники. В последующие годы работа над справочником вышла далеко за рамки этих первоначальных задач, поскольку различные направления развития науки и техники требовали данных о свойствах разнообразных веществ. Последнее 3-е издание "ТСИВ" на русском языке было опубликовано в 1979 – 1982 гг. в четырех томах. Планируемый том V этого издания так и не был опубликован. Материалы этого тома готовились в период 1985 – 2004 гг. на русском и английском языках. В настоящее время эти материалы являются основой предлагаемого электронного издания.

NIST

<http://webbook.nist.gov>

Данный сайт предоставляет сведения о термодинамических и теплофизических свойствах веществ, собранных в NIST в рамках программы Standard Reference Data (SRD). В NIST существуют давние традиции получения надежных термохимических данных, заложенные в 20-е годы XX века при выпуске International Critical Tables. Эти традиции продолжают и в новых базах SRD по термохимическим свойствам органических и неорганических веществ.

Термохимические сведения о свойствах более 6000 органических и неорганических веществ:

–энтальпия образования, теплота сгорания, теплоемкость, энтропия, энтальпии и температуры фазовых переходов, давления паров.

Термохимические сведения для более 9000 реакций:

–тепловой эффект реакции, изменение энергии Гиббса реакции.

NASA

<http://www.lerc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>

Известная программа NASA CEA (Chemical Equilibrium with Applications) предназначена для расчета равновесного состава и свойств сложных термодинамических систем. Область применения программы позволяет использовать ее для расчета характеристик ракетных двигателей, исследования процессов в ударных волнах, определения параметров точки Чепмена-Жуге, а также для анализа других равновесных состояний термодинамических систем.

CEA является наиболее современной разработкой в ряду программ расчета равновесного состава и свойств, созданных в NASA за последние 50 лет. Для удобства эксплуатации программы предоставлена возможность использования независимых баз данных по свойствам переноса и термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Прилагаемая база данных содержит сведения о термодинамических свойствах более 1900 веществ. Программа написана Bonnie J. McBride и Sanford Gordon на стандартном ANSI ФОРТРАНе. Она широко используется для решения задач аэродинамики и термодинамики

SGTE

www.sgte.org

SGTE - это консорциум научных центров, вовлеченных в деятельность, связанную с разработкой термодинамических баз данных для неорганических и металлургических систем и их использованием для решения прикладных задач. Целями организации являются:

Создание, развитие и распространение высококачественных баз данных, позволяющих надежно и эффективно проводить анализ равновесных состояний сложных термодинамических систем.

Международное сотрудничество, обеспечивающее унификацию термодинамических данных и методов их получения.

В состав SGTE входят организации Франции, Англии, США, Германии, Канады, Швеции, России.

FACTSAGE

<http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>

Программный комплекс F*A*C*T (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) создан в результате выполнения проекта, который был начат начавшийся в 1976 году и предполагал создание программных средств для работы с термодинамическими данными и решения задач проблем металлургии. В 1984 году в École Polytechnique (the engineering faculty of the Université de Montréal) был основан исследовательский центр CRCT - *Centre de Recherche en Calcul Thermochimique / Centre for Research in Computational Thermochemistry* для того чтобы поддержать развитие и использование программного комплекса F*A*C*T при решении научных задач и в учебном процессе. F*A*C*T-Web- предоставляет свободный доступ к информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, химических реакций и возможностям расчета равновесного состава термодинамических систем. Содержит хорошо подобранный список ссылок на сайты, имеющие отношение к вопросам неорганической химической термодинамики. Сравнительно недавно создан объединенный продукт FactSage = FACT + ChemSage. Входит в SGTE.

THERMOCALC

<http://www.thermocalc.com>

Thermo-Calc –программный комплекс, предназначенный для выполнения термодинамических расчетов и построения фазовых диаграмм. Thermo-Calc развивается начиная с 1981 профессором Королевского Технологического института Бо Сундманом .Программу можно использовать для анализа термодинамических систем в таких областях, как химия, металлургия, материаловедение, геохимия и т.д. В зависимости от той базы данных, которая подключена к комплексу. Thermo-Calc содержит несколько модулей, при помощи которых исследователь может решать интересующие его задачи. Наиболее важный модуль, предназначенный для расчета равновесного состава, предоставляет возможность проводить вычисления и строить различные диаграммы. Очень полезным является модуль, предназначенный для оценки параметров термодинамических моделей на основании экспериментальной информации. Входит в SGTE.

MALT

www.kagaku.com/malt

MALT2 (Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers)- довольно полная база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ с программами расчета равновесного состава и решения задач материаловедения. База данных была создана специальной группой, организованной японским обществом калориметрии и термического анализа (Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis). MALT2 содержит такие сведения, как стандартная энтальпия образования, $D_fH(298.15\text{ K})$, стандартная энергия Гиббса образования, $D_fG(298.15\text{ K})$, стандартная энтропия, $S(298.15\text{ K})$, теплоемкость, C_p , сведения о теплотах фазовых переходов и изменениях энтальпии фазовых переходов для примерно 5000 веществ; база данных ориентирована на анализ процессов производства керамики, полупроводников, ядерных топлив, материалов для производства ядерных реакторов, анализа плазмохимических процессов и т. д.

HSC

www.outotec.com/pages/Page.aspx?id=21783&epslanguage=EN

Программный комплекс HSC Chemistry создан в Финляндии, в Outokumpu Research Oy. При его создании были использованы тексты программ и идеи из других источников. Программный комплекс предназначен для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов на персональном компьютере. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящая в состав программного комплекса, является компилятивной. Число веществ, информация о которых содержится в базе данных, превышает 20000.

Программное обеспечение комплекса HSC позволяет решать следующие задачи:

осуществлять термодинамический анализ заданной химической реакции;

рассчитывать равновесный состав термодинамической системы при заданных значениях температуры и давления;

строить на экране монитора диаграммы фазовой стабильности и диаграммы Пурбэ;

моделировать процессы.

Термодинамика - кинетические программные комплексы

«Химический верстак»

(Chemical workbench) www.kintech.ru/

CHEMKIN www.ReactionDesign.com

KINTECUS www.kintecus.com

Chemical workbench

Химический верстак – программный комплекс для моделирования, оптимизации и проектирования широкого класса процессов, реакторов и технологий, обусловленных возможностью протекания химических реакций. Программа дает возможность представить реальный процесс в виде цепочки реакторов, каждая из которых моделирует отдельную часть процесса (горение, охлаждение, плазменная обработка и т.д.). В состав программного комплекса включен банк данных, содержащий сведения о термодинамических и термохимических свойствах веществ, а также информацию о константах скоростей химических реакций. Отличительной особенностью программы является возможность моделирования сложных многоступенчатых процессов с химическими превращениями, используя не только равновесные, но и кинетические модели. Структурной единицей модели процесса является реактор – модель некоторой части процесса. Программный комплекс позволяет представить реальный процесс в виде цепочки реакторов (термодинамически равновесного, реактора идеального смешения, реактора идеального вытеснения и т.д.). Исследователь имеет возможность задать параметры для каждого реактора, при этом между реакторами можно установить связь, т.е. передавать продукты реакции из одного реактора в другой.

CHEMKIN

CHEMKIN представляет собой пакет программного обеспечения, содержащий множество процедур и функций, облегчающих постановку задач, связанных с исследованием химической кинетики газофазных и гетерогенных процессов, их решение и анализ. Программы и библиотеки процедур могут быть использованы при разработке программных комплексов для моделирования кинетики химических процессов в реагирующих потоках. Средства CHEMKIN можно использовать для анализа процессов горения, катализа, осаждения из газовой фазы и т.д.

В состав CHEMKIN входят

- процедуры для анализа газофазной химической кинетики и кинетики плазмы;
- процедуры для анализа гетерогенной химической кинетики на границе газ – твердое тело;
- база данных по термодинамическим свойствам веществ;
- процедуры для расчета свойств переноса газов и газовых смесей (коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности);
- база данных для расчета свойств переноса газов.

О согласовании информации в базе данных

Литература: Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е. , Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии.

Согласованность данных — внутренняя непротиворечивость.

В более широком смысле

Data consistency summarizes the validity, accuracy, usability and integrity of related data between applications and across an IT enterprise.

Пример — в одном месте у человека спрашивают возраст на текущую дату, в другом месте — дату рождения. Если поместить эти сведения в одну базу, через некоторое время они станут несогласованными.

Согласование термохимических величин в базе данных ИВТАНТЕРМО

Связи между термохимическими величинами вытекают из основных законов термодинамики. Взаимная связь между величинами обуславливает необходимость их строгого согласования. Включения нового значения (пусть даже более точного) для какого-то одного вещества может привести к грубым ошибкам, если оно не согласовано с остальными величинами. Согласованность рекомендованных значений означает, что между ними строго выполняются все связи, обусловленные уравнениями термодинамики, например:

$$\Delta_f G^\circ(B_2O_3, \kappa, 298.15) = \Delta_f H^\circ(B_2O_3, \kappa, 298.15) - 298.15 [S^\circ(B_2O_3, \kappa, 298.15) - 2S^\circ(B, \kappa, 298.15) - 1.5^\circ(O_2, \varepsilon, 298.15)]$$

Вычисление термодинамических величин по результатам исследования равновесий

Калориметрические и некоторые другие методы определения термодинамических величин основаны на использовании 1-го закона термодинамики. Измеряемое этими методами значение

$$\Delta_r H^\circ$$

связано со всеми вычисляемыми из него величинами единственным уравнением. В отличие от этого значение $\Delta_r H^\circ$

, вычисляемое по результатам исследования равновесий реакции, может быть найдено двумя независимыми методами, причем в общем случае, полученные таким образом результаты не совпадают. В основе обоих методов лежит соотношение

$$R \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T} + \Delta_r S^\circ(T)$$

Пусть имеется некая совокупность реакций (не обязательно независимых), включающих ряд веществ и для этих реакций известны экспериментальные значения $\Delta_r H_k^\circ$

, для части веществ известны энтальпии образования $\Delta_f H_i^\circ$

. Для каждой реакции выполняется условие

$$\Delta_r H_k^\circ = \sum_i \alpha_{ki} \Delta_f H_i^\circ$$

Составим матрицу, строки которой состоят из отличных от нуля стехиометрических коэффициентов соответствующих реакций. Для упрощения таблицы не будем включать в нее стехиометрические коэффициенты тех веществ, для которых энтальпия образования равна нулю.

Полученная таким образом матрица является упрощенным аналогом матрицы реакций. Очевидно каждая строка матрицы соответствует некоторой реакции.

Возьмем какую-нибудь гипотетическую матрицу реакций, которая соответствует системе четырех соединений, включенных в шесть реакций

#1	#2	#3	#4
	X		
		X	
X	X	X	
X	X		
X	X	X	X
		X	X

В матричном виде данную задачу можно представить таким образом :

$$\begin{bmatrix} 0 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 0 \\ x & x & x & 0 \\ x & x & 0 & 0 \\ x & x & x & x \\ 0 & 0 & x & x \end{bmatrix} \left\| \begin{array}{c} \Delta_f H_1^\circ \\ \Delta_f H_2^\circ \\ \Delta_f H_3^\circ \\ \Delta_f H_4^\circ \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{c} \Delta_r H_1^\circ \\ \Delta_r H_2^\circ \\ \Delta_r H_3^\circ \\ \Delta_r H_4^\circ \\ \Delta_r H_5^\circ \\ \Delta_r H_6^\circ \end{array} \right\|$$

Решая эту переопределенную систему, например, методом наименьших квадратов, можно получить так называемые взаимно согласованные значения термодинамических потенциалов. При этом, естественно, получают несколько отличные от исходных значения потенциалов и для ключевых веществ. В общем случае трудно говорить, что эти значения будут точнее экспериментальных. В данном случае энтальпии образования веществ согласованы в том смысле, что сумма

$$\Delta = \sum_i [\Delta H_i^\circ(\text{calc}) - \Delta H_i^\circ(\text{experim})]^2$$

минимальна.

Повышенную точность энтальпий образования ключевых веществ, а также отдельных реакций можно учесть путем использования весовых множителей, в качестве которых могут выступать некоторые функции ошибок (типа $(1 + \Delta_i)^{-1}$, где Δ_i - модуль ошибки i -й реакции), полученных при расчете без весовых множителей.

Если же значения энтальпий образования ключевых величин менять нежелательно, то можно путем алгебраических преобразований исключить ключевые вещества из уравнений реакций.

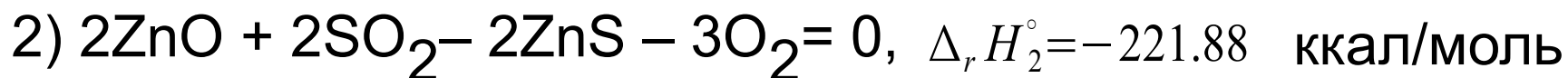
Для выше рассмотренного примера при таком подходе задача сводится к решению системы двух уравнений с одним неизвестным (допустим, что первые три вещества являются ключевыми):

$$\begin{bmatrix} x \\ x' \end{bmatrix} \parallel \Delta_f H_4^\circ \parallel = \begin{bmatrix} \Delta_r H_5^\circ' \\ \Delta_r H_6^\circ' \end{bmatrix}$$

где штрихом обозначены величины, модифицированные в результате преобразований.

ПРИМЕР

Пусть задана совокупность реакций



Эти реакции включают соединения Zn, и можно поставить задачу определения взаимосогласованных значений энтальпий образования соединений ZnO, ZnS и ZnSO₄. Энтальпии образования всех веществ, не содержащих Zn, известны



Матрица реакций будет иметь вид

#	ZnS	ZnO	SO ₂	SO ₃	ZnSO ₄
1	1				
2	-2	2	2		
3		-1		-1	1
4		1			
5			1		
6				1	

Вектор-столбец неизвестных $\Delta_f H_i^\circ$

$$\begin{pmatrix} \Delta_f H^\circ(\text{ZnS}) \\ \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) \\ \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) \\ \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) \\ \Delta_f H^\circ(\text{ZnSO}_4) \end{pmatrix}$$

вектор-столбец известных энтальпий реакций : $\Delta_r H_k^\circ$

$$\begin{pmatrix} -44 \\ -221.88 \\ -55.1 \\ -83.17 \\ -70.96 \\ -94.45 \end{pmatrix}$$

Ранг матрицы реакций равен 5, число уравнений равно 6. Используя для решений стандартную процедуру метода наименьших квадратов, получим решение:

$$\Delta_f H^\circ(\text{ZnS}) = -43.75$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) = -83.42$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ZnSO}_4) = -232.97$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) = -71.21$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) = -94.45$$

Это и есть взаимосогласованная система энтальпий образования.

Подставляя вычисленные значения $\Delta_f H_i^\circ$ в исходные уравнения 1-4 , получим вектор уклонений

$$V = \Delta H^\circ(\text{calc}) - \Delta H^\circ(\text{experim})$$

$$V^T = (0.36, 0.18, 0, -0.36)$$

компоненты которого можно использовать для введения весовых множителей в метод наименьших квадратов.

Об аппроксимации термодинамических функций газообразных веществ

В базах данных информация о термодинамических функциях

$(C_p(T), S(T), H(T)-H(0))$

представлен в виде таблиц и в виде коэффициентов аппроксимирующего полинома.

Основные требования к виду аппроксимирующей функции могут быть сформулированы следующим образом:

- возможность аналитического интегрирования и дифференцирования;
- минимально необходимое число подгоночных коэффициентов;
- физическая обоснованность, допускающая возможность экстраполяции.

Основные требования к коэффициентам:

- удовлетворительная точность воспроизведения табличных значений;
- минимальное число температурных интервалов.

Для газообразных веществ дополнительно требуется, чтобы функции были гладкими (т.е. без изломов) и непрерывными в точках стыковки полиномов. Два последних требования являются, вообще говоря, не обязательными. Однако если они не выполняются, при реализации алгоритмов термодинамического моделирования могут возникнуть определенные проблемы. Кроме того, существование точек разрыва в узлах стыковки полиномов может вносить искажения в результаты термодинамических расчетов.

В «Справочнике Глушко» для представления температурной зависимости приведенной энергии Гиббса

$$\Phi(T) = S(T) - [H(T) - H(0)]/T$$

использован полином вида

$$\Phi(T) = f_1 + f_2 \ln(X) + f_3/X^2 + f_4/X + f_5 X + f_6 X^2 + f_7 X^3$$

где $X = T/10000$.

Задача расчета коэффициентов f_i на основании табличных данных сводится к минимизации в некотором смысле функционала вида

$$\sum_j [\sum_i f_i \varphi_i(X_j) - y_j]$$

где $\varphi_i(X_j)$ – значение i -й элементарной функции, из которых состоит полином, в точке j , y_j – табличное значение, которое аппроксимирует функция в точке j .

Если обозначить разницу между табличным значением и значением аппроксимирующей функции в точке j как

$$\delta_j = \sum_i f_i \varphi_i(X_j) - y_j$$

то три основных подхода к решению этой задачи можно сформулировать так

- минимизировать сумму модулей δ_j , норма L_1 ;
- минимизировать сумму квадратов δ_j , норма L_2 ;
- минимизировать наибольшее по модулю значение δ_j , норма L_∞ .

Если определять значения коэффициентов без наложения дополнительных требований, то зависимость теплоемкости от температуры будет иметь вид

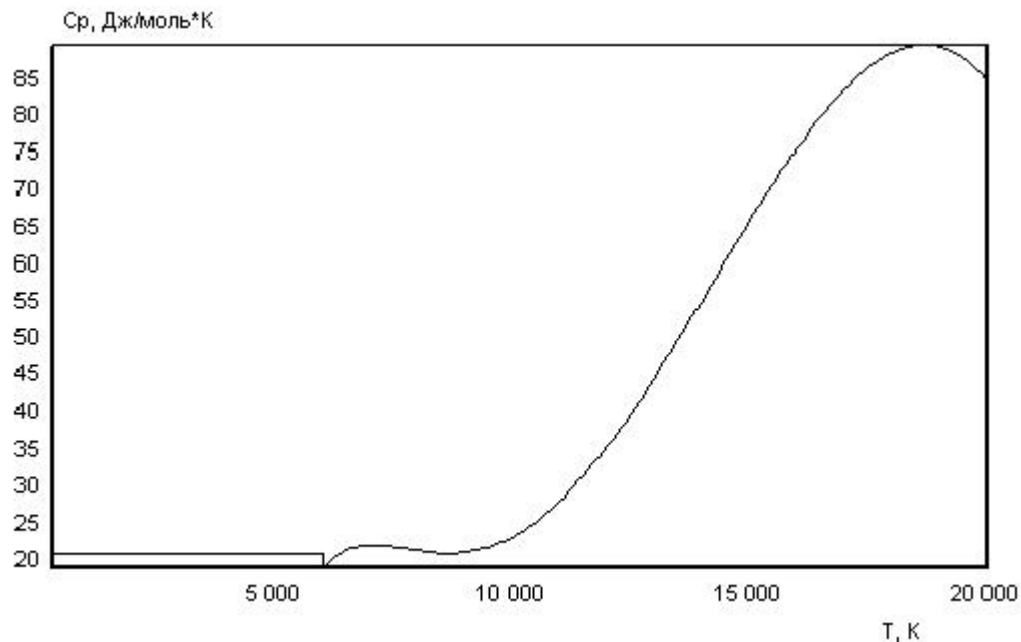


Рис.1. Зависимость $C_p(T)$ для $Rn(g)$

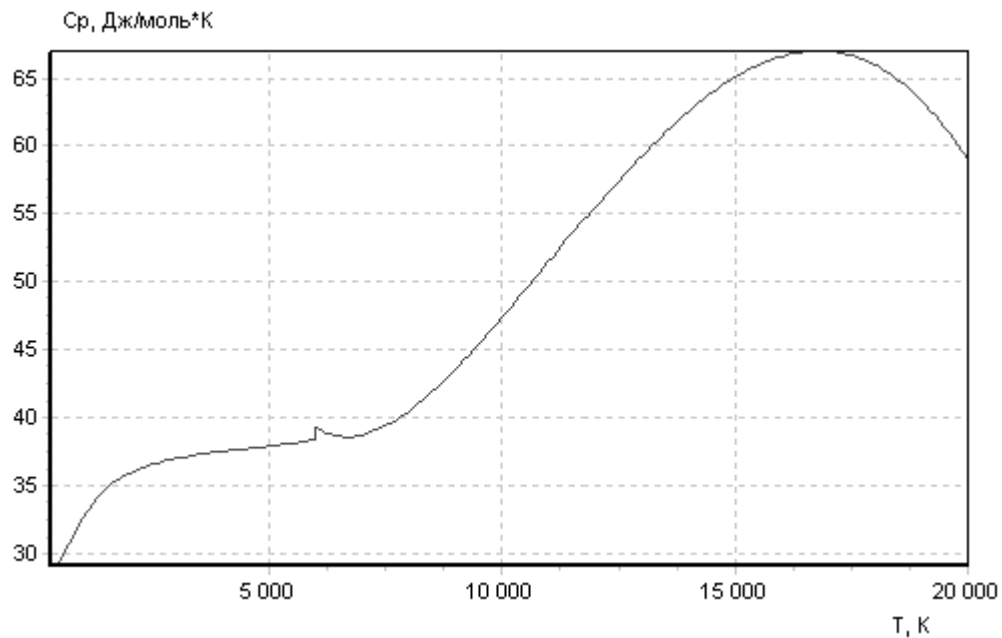


Рис.2. Зависимость $C_p(T)$ для $N_2(g)$

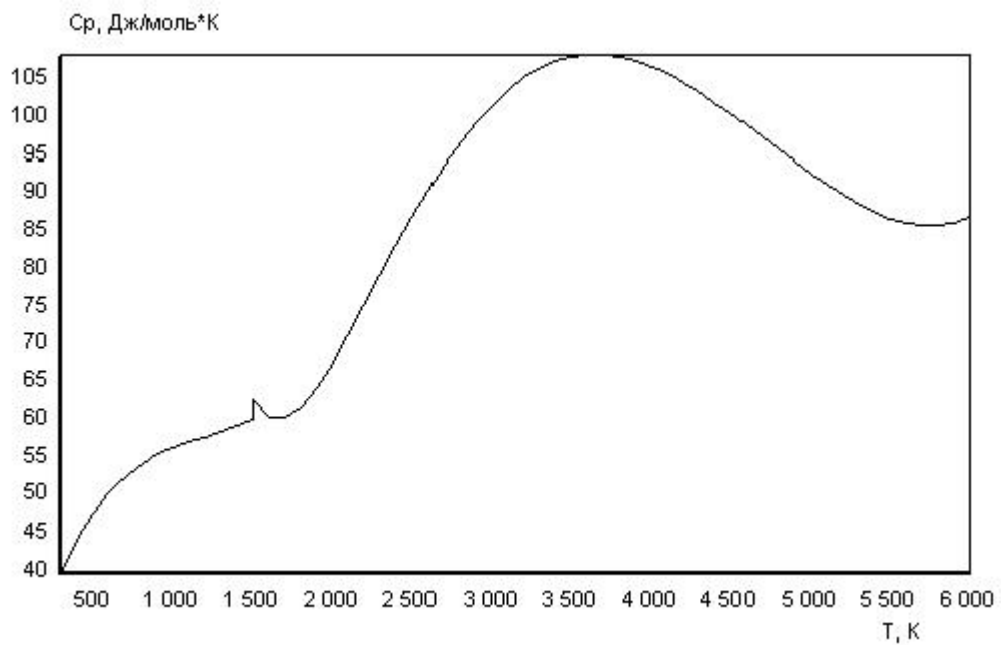


Рис.3. Зависимость $C_p(T)$ для $O_3(g)$

Для устранения указанных недостатков можно использовать алгоритм расчета коэффициентов аппроксимирующего полинома с ограничениями в виде равенств. В качестве ограничений выступают условия непрерывности функции и ее первой производной на границах интервалов аппроксимации.

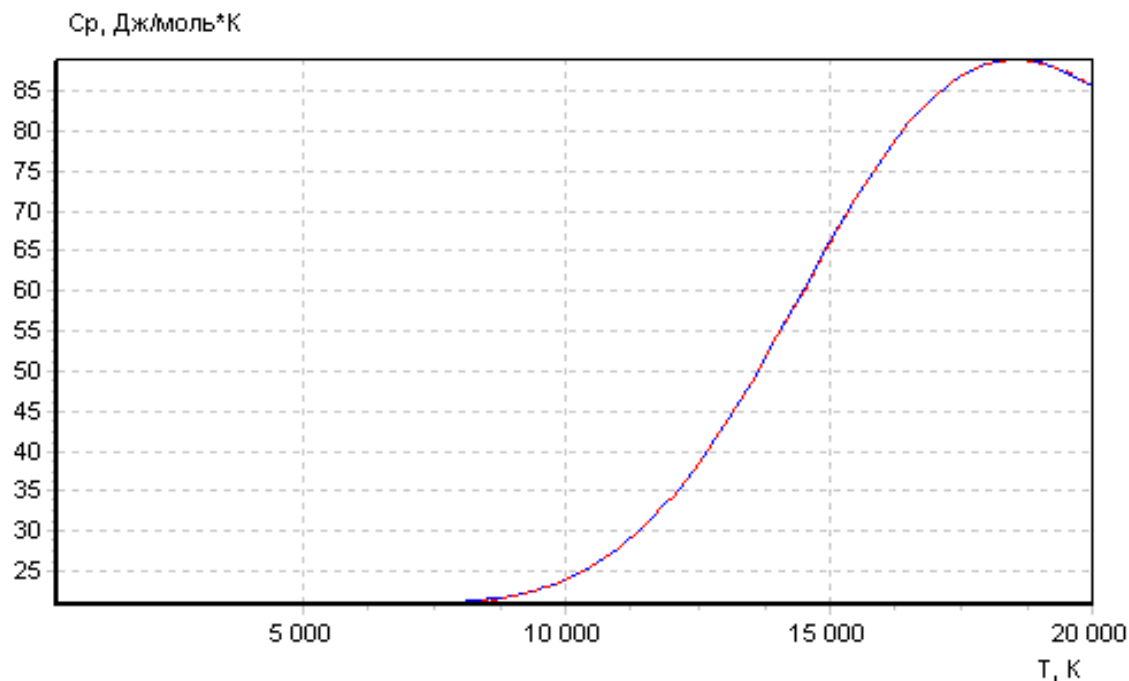


Рис.4. Зависимость $C_p(T)$ для $Rn(g)$

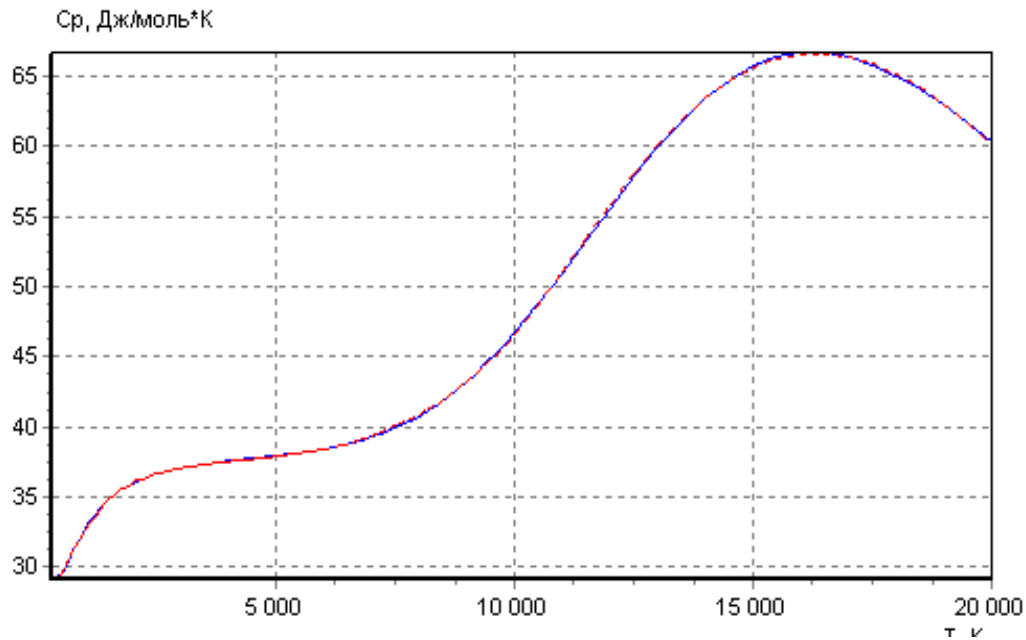


Рис.5. Зависимость $C_p(T)$ для $N_2(g)$

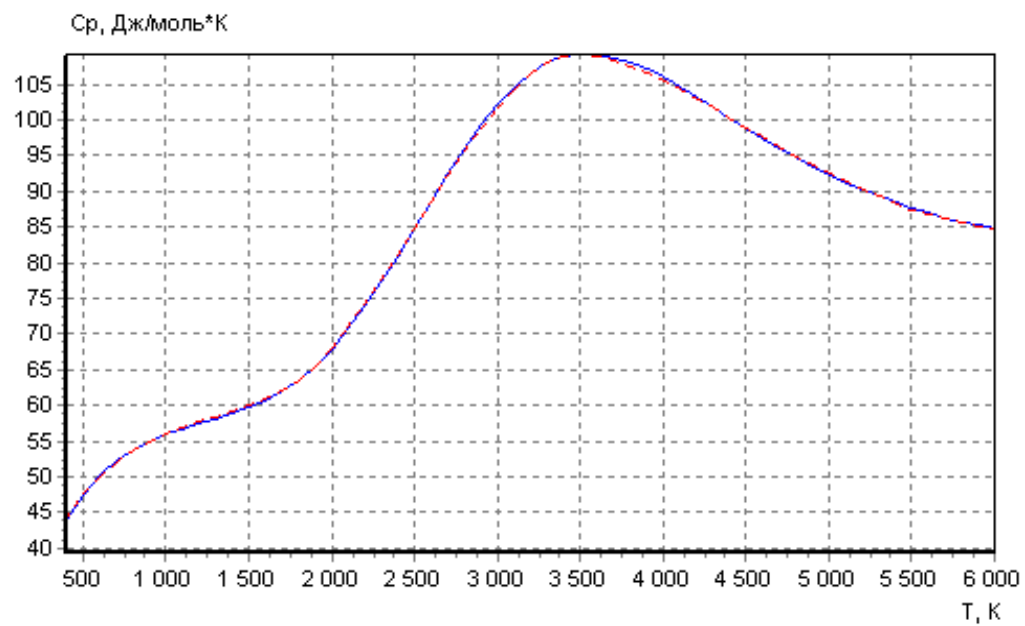


Рис.6. Зависимость $C_p(T)$ для $O_3(g)$