

**Свойства индивидуальных веществ и
методы их оценки.**

**Оценки свойств веществ в программе
Aspen Plus/Aspen Properties**

План лекции

1. Основные уравнения описывающие свойства индивидуальных веществ
2. Методы оценки ТД свойств индивидуальных веществ
 - 2.1 Корреляционные методы
 - 2.2 Групповые методы
 - 2.2.1 Групповые методы для неорганических веществ
 - 2.2.2 Групповые методы для неорганических веществ
3. Примеры использования групповых методов в интернете
4. Семинар в Aspen Plus по оценки индивидуальных свойств веществ

Что можно оценивать, какие свойства?

- ТД свойства индивидуальных веществ
(теплоемкость, ΔG_f , ΔH_f , критические параметры и т.д.)
- ТД свойства многокомпонентных систем
 - Фазовые диаграммы (например р-Х диаграммы, кривую ликвидуса и т.д.)
 - Нефтяные фракции (например кривую дистилляции)
 - и т.д.

А так же

- Физические свойства индивидуальных веществ
(вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение и т.п.)
- Физические свойства многокомпонентных систем
(вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение и т.п.)

Оцениваемые значения физико-химических величин для чистых веществ

Температура кипения при нормальном давлении (**TB**)

Критические параметры: крит. температура (**TC**), крит. давление (**PC**),
крит.объем (**VC**), крит. коэффициент сжимаемости (**ZC**)
ацентрический фактор (**OMEGA**)

Энталпия образования идеального газа (**DHFORM**)

Энергия Гиббса образования идеального газа (**DGFORM**)

Энталпия испарения при Ткип (**DHVLB**)

Мольный объем жидкости при Ткип (**VB**)

Стандартный объем жидкости (**VLSTD**)

Радиус инерции сечения (**RGYR**)

Параметры модели UNIQUAC: R (**GMUQR**) и Q(**GMUQQ**)

Оцениваемые значения физико-химических величин для чистых веществ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

Теплоемкость идеального газа (**CPIG**)

Давление пара (**PLXANT**)

Энталпия испарения (**DHVLWT**)

Молярный объем жидкости (**RKTZRA**)

Вязкость жидкости (**MULAND**)

Вязкость пара (**MUVDIP**)

Теплопроводность жидкости (**KLDIP**)

Теплопроводность пара (**KVDIP**)

Поверхностное натяжение (**SIGDIP**)

Теплоемкость жидкости (**CPLDIP**)

Теплоемкость твердого вещества (**CPSPO1**)

Стандартная энталпия образования твердого вещества (**DHSFRM**)

Стандартная энергия Гиббса образования твердого вещества
(**DGSFRM**)

1. Основные уравнения описывающие физико-химические свойства простых веществ

В большинстве случаев параметры уравнений, описывающие физико-химические свойства чистых веществ, можно найти в справочнике или, например, они содержатся в базе данных Aspen Properties

Если информации по параметрам нет, а имеются экспериментальные значения в некоторых точках, то можно регрессионным анализом найти недостающие параметры уравнений и внести их значение в файл Aspen Plus/Aspen Properties

Давление паров чистых жидкокиных веществ.

Уравнение Антуана.

Aspen Plus

$$\lg(p) = A - \frac{B}{C + T} \quad A, B - \text{константы}$$

Расширенное уравнение Антуана (**PLXANT**)

$$\ln(p) = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 \ln(T) + C_6 T^{C_7} \quad C_8 \leq T \leq C_9$$

Обозначение в Aspen Plus	Коэффициенты
PLXANT/1	C_1
PLXANT/2	C_2
.....
PLXANT/9	C_9

The screenshot shows the Aspen Plus software interface with the following details:

- Toolbar:** Includes standard tools like Open, Save, Print, and Undo/Redo.
- Parameter List:** Shows a list of parameters: KLDIP-1, K2MLP-1, KV/DIP-1, KV/TMLP-1, MU_LAND-1, MU_DIP-1, MU_NVE-1, MU_FC-1, MU_FPC-1, MU_VDIP-1, MU_WPC-1, MU_VTML-1, NOAON-1, PCES-1, PLXANT-1, PSANT-1, REVIEW-1, RSMOP-1, RSSRP-1, SCDIP-1, SCGP-1, SCGDE-1, UFGP-1, and UFGPL-1.
- Parameter Editor:** Displays temperature-dependent correlation parameters for the PLXANT model. Components listed are IC2, IEEN, N-BUTANE, and CH2O. The table shows values for Temperature units (K), Property units (atm), and specific parameters (A, B, C, D, E, F, G, H, I).

Components	IC2	IEEN	N-BUTANE	CH2O
Temperature units	K	K	K	K
Property units	atm	atm	atm	atm
1	96.3001155	66.48091155	54.61691155	29.93391155
2	-5039.900000	-4334.100000	-4363.200000	-4517.200000
3	0.0	0.3	0.0	0.0
4	0.0	0.3	0.0	0.0
5	-15.01200000	-0.557501000	-7.048010000	-1.765100000
6	.0227250003	1.34130000E-5	9.45090000E-6	.0220310000
7	1.00000000	2.00000000	2.00000000	1.00000000
8	113.5400000	132.8100000	134.8600000	181.1500000
9	407.8000000	417.9000000	425.1200000	408.0000000

Antoine, C. (1888), "Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures", *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* 107: 681–684, 778–780, 836–837

Давление паров чистых жидкких веществ. Уравнение Вагнера

$$\ln(p_r) = \frac{\left(C_1(1-T_r) + C_2(1-T_r)^{1.5} + C_3(1-T_r)^3 + C_4(1-T_r)^6\right)}{T_r} \quad C_5 \leq T \leq C_6$$

$$p_r = \frac{p}{p_C} \quad T_r = \frac{T}{T_C}$$

Вещество	T _c , К	P _c , бары	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Пропан	369.85	42.47	-6.76368	1.55481	-1.5872	-2.024
Октан	568.95	24.90	-8.04937	2.03865	-3.3120	-3.648
Бензол	562.16	48.98	-7.01433	1.55256	-1.8479	-3.713

Критические параметры. Уравнение состояния чистых веществ.

$$F(V, T, P) = 0$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса (на практике не используется)

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad a, b - \text{константы, } n - \text{количество молей}$$

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0$$

Кубические уравнения состояния- можно
разложить по степеням объема до 3-го порядка

$$V^3 + A(p) \cdot V^2 + B(p) \cdot V + C(p) = 0$$

Критические параметры. Кубические уравнения

Параметры большинства кубических уравнений определяются, через критические параметры

T_c, P_c, V_c

Для уравнения Ван-дер-Ваальса

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_c = 3nb$$

тогда $\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

Энталпия испарения чистых жидкых веществ.

Aspen Plus

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_v}{T\Delta v}$$

Наиболее распространенный вид уравнения Watson

$$H_{v2}(T_2) = H_{v1}(T_1) \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n,$$
$$T_{r1} = \frac{T_1}{T_c}, \quad T_{r2} = \frac{T_2}{T_c}, \quad n = 0.38$$

$H_{v1}(T_1)$, $H_{v2}(T_2)$ -энталпия испарения
при T_1 и T_2 соответственно

Вид уравнения Watson, используемое в Aspen Plus

$$H_{v2}(T) = H_{v1}(T_1) \left(\frac{1 - T/T_c}{1 - T_1/T_c} \right)^{\alpha + b(1 - T/T_c)}$$

Уравнение PPDS

$$\Delta H_V = T_c R (C_1 \tau^{\frac{1}{3}} + C_2 \tau^{\frac{2}{3}} + C_3 \tau + C_4 \tau^2 + C_5 \tau^6) \quad C_6 \leq T \leq C_7 \quad \tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$

Энталпия испарения чистых жидкокомпрессионных веществ.

Aspen Plus

Уравнение DIPPR

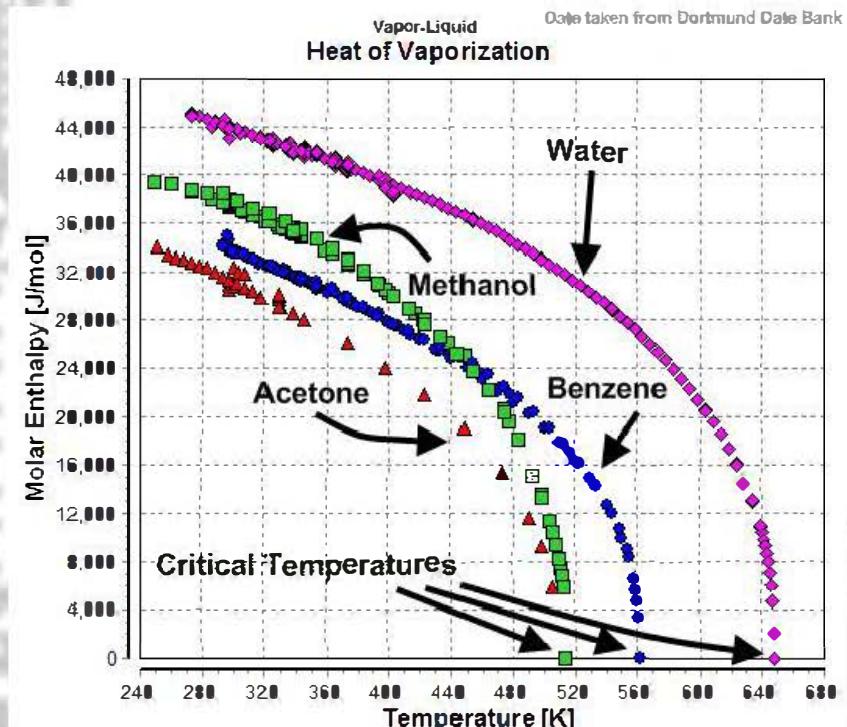
$$\Delta H_{ucn} = C_1(1 - T_r)^{(C_2 + C_3T_r + C_4T_r^2 + C_5T_r^3)}$$

$$T_r = T / T_c \quad C_6 \leq T \leq C_7$$

Уравнение Watson-NIST

$$\ln(\Delta_{ucn} H^*) = C_1 + \sum_{m=2}^{nTerms} C_m T^{m-2} \ln(1 - T_r)$$

$$T_r = T / T_c$$



Полиномиальное уравнение зависимости IK-CAPE

$$\Delta_{ucn} H^*(T) = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + C_5 T^4 + C_6 T^5 + C_7 T^6 + C_8 T^7 + C_9 T^8 + C_{10} T^9$$

$$C_{11} \leq T \leq C_{12}$$

Теплоемкости твердых веществ

Aspen Plus

Полином разработанный в AspenTech

$$C_p = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + \frac{C_4}{T} + \frac{C_5}{T^2} + \frac{C_6}{\sqrt{T}} \quad C_7 \leq T \leq C_8$$

Полином NIST ThermoML

$$C_p = \sum_{m=1}^{nTerms} C_m T^{m-1}$$

Уравнение DIPPR

$$C_p = C \frac{C_1 \cdot T^{C_2}}{1 + C_3/T + C_4/T^2}$$

Теплоемкость чистых жидкых веществ.

Aspen Plus

Уравнение DIPPR

$$C_P = C_1 + C_2T + C_3T^2 + C_4T^3 + C_5T^4 \quad C_6 \leq T \leq C_7$$

Уравнение IK-CAPE

$$C_P = C_1 + C_2T + C_3T^2 + C_4T^3 + \frac{C_5}{T^2} \quad C_6 \leq T \leq C_7$$

Полином NIST

$$C_P = \sum_{m=1}^{nTerms} C_m T^{m-1}$$

Теплоемкость чистых веществ в газовой фазе

Aspen Plus

Полиномиальная зависимость

$$C_p^{ig} = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + C_5 T^4 + C_6 T^5 \quad C_7 \leq T \leq C_8$$

Уравнение NIST Aly-Lee:

$$C_p^{ig} = R \left[C_2 + (C_3 - C_2) y^2 \left(1 + (y - 1) (C_4 + C_5 y + C_6 y^2 + C_7 y^3 + C_8 y^4) \right) \right]$$

где $y = \frac{T}{T + C_1}$ для $C_9 \leq T \leq C_{10}$

Уравнение DIPPR:

$$C_p^{ig} = C_1 + C_2 \left(\frac{C_3 / T}{sh(C_3 / T)} \right)^2 + C_4 \left(\frac{C_5 / T}{ch(C_5 / T)} \right)^2 \quad C_6 \leq T \leq C_7$$

Молярный объемы жидкых веществ и плотность веществ

Aspen Plus

Объем константа

Уравнение Rackett

$$v = \frac{RT_C Z_C^{(1-(1-T_r)^{2/7})}}{P_C}$$

Уравнение DIPPR

$$\rho = \frac{C_1}{C_2^{(1+(1-T/C_3)^{C_4})}}$$

Полином NIST

$$\rho = \sum_{m=1}^{nTerms} C_m T^{m-1}$$

Уравнения для других физических величин

Aspen Plus

Кроме перечисленных параметров Т/Д величин в базе данных Aspen Plus/Aspen Properties содержатся параметры уравнений описывающих:

- Вязкость
- Теплопроводность
- Диффузия
- Поверхностное натяжение



2. Основные методы оценки физико-химических (Т/Д) свойств индивидуальных веществ

Полуэмпирические методы:

1. Корреляционные схемы

2. Инкрементные схемы (групповые методы, аддитивные схемы)

Критерии при выборе методов оценки

- 1) точность расчета интересующего физико-химического параметра, должна быть сопоставима с экспериментальной погрешностью определения этой величины
- 2) количество и доступность исходной экспериментальной информации;
- 3) границы применимости данного метода оценки, каждый приближенный метод, как правило, имеет определенную границу применимости, позволяя достаточно точно оценивать свойства одной группы веществ и находясь в противоречии с данными для других.

2.1 Корреляционные схемы. Сравнительный анализ

Однотипные вещества – это вещества, которые обладают аналогичной формулой и различаются лишь одним элементом, причем эти элементы относятся к одной и той же подгруппе Периодической системы и находятся в одинаковом валентном состоянии

Корреляционные схемы используются для однотипных веществ

Оценка теплоемкостей

№	Метод	Основное соотношение	Дополнительные условия
1	Эрдоса и Черны	$C_p = \alpha + bT + cT^{-2}$ $\alpha_x = \alpha_{st}, b_{st} = kb_0, c_{st} = k^2 \cdot c_0$	$k = T^*/298$ $C_{p,T^*}(o) = C_{p,298}(st)$
2	Кубашевского-Келли	$C_p = \alpha + bT + cT^{-2}$ $\alpha = C_{p,298} - 298b + 4.71m$ $b = (25.64m + 191 \cdot 10^5 m T_m^{-2} - C_{p,298}) / (T_m - 298)$ $c = 4.191 \cdot 10^5 m$	$C_p(T_m) = km,$ $k = 29.3 \text{ Дж/моль/К}$
3	Цагарейшвили	1) $C_{p,298} = km T_m^{1/4}$ 2) $C_p = \alpha + bT + cT^{-2}$ $\alpha = C_{p,298} - 1247.7b + 4.711 \cdot 10^{-5} c$ $b = \{C_{p,298} (T_m / 298)^{1/4}\} / 4 T_m$ $c = 5.531 \cdot 10^7 \{(C/T)_{298} - b\}.$	$\bullet \leq 1100 \text{ К}$
4	Ивановой	$C_p = m(22.13 + 8.32T/T_{\Phi,п.})$ m - число атомов в молекуле	-

2.1 Корреляционные схемы Оценка стандартных энтропий

Метод	Формула для расчета S_{298}	Погрешность
Латимер	$S_{298}^o = 1.5R(\ln A_k + y \ln A_a) - 0.94(1+y)$	15 - 50 (абс)
Герц	$S_{298}^o = k(M/C_{p,298})^{1/3} \quad k = 1033$	20 %
Истмэн	$S_{298}^o = [1.5R \ln \{(M/m)^{5/3}/T_m \rho^{2/3}\} + 52.33](x+y)$	20 %
Келли	$S_{298}^o = 1.5R x \ln A_k + 1.5R(C_{p,298}/(6-x)) \ln A_a + (x+y)S_0$	4 - 15 (абс)
Яцимирский	$S_{298}^o = x S_A^o + y S_B^o - U_{298}/\{k_1 U_{298} + k_2\}$	5 (абс)
Кауфман	$S_{298}^o = S_k(\bullet_A/298) + 10^{-4}U_k(\bullet_A/298) + S_k(\bullet_B/298) + 10^{-4}U_k(\bullet_{AB}/298)$	5 - 10 (абс)
Филиппин	$S_{298}^o = k_0 \ln \{M^2/\rho\} + k_1$	5 %
Тредвелл-Модерли	$S_{298}^o = k_0 \{\ln M_k + k_1 \ln M_k\} + k_2$	10 ÷ 15 (абс)
Туркдоган-Пирсон	$S_{298}^o = k_0 V^{k_1} = k_0 (M/\rho)^{k_1}$	8 %
Веннер	$S_{298}^o = k_0 \lg M + k_1$	
Карапетьянц	$S_{298}^o = k_0 + k_1 C_{p,298}$	2 (абс)
Воронин	$S_{298}^o = R\{4D(\bullet/T) - 3\ln(1 - e^{-\bullet/T})\}, \quad \lg(\bullet/T) = k_0 - 0.5\lg M - k_1 \lg r_0$	2 (абс)
Дроздин	$S_{298}^o = S_k(x + y \ln N_a / \ln N_k) + S_0$	5 ÷ 10 (абс)

A_k, A_a, M - атомные веса катиона, аниона и молекулярная масса соединения

x, y - стехиометрические коэффициенты в формуле соединения

m - общее число атомов (ионов) в соединении ($m = x+y$)

T_m - температура плавления соединения, (К)

ρ - плотность соединения (кг/м³)

$C_{p,298}$ - стандартная теплоемкость соединения

R - универсальная газовая постоянная

S_k, S_{A2} - энтропия газообразного катиона и аниона при стандартных условиях

U_{298} - энергия кристаллической решетки

S_k, U_k - колебательные энтропия и энергия по Дебаю

A, B - "парциальные" характеристические температуры компонентов А и В

k_0, k_1, k_2, S_0 - некоторые константы

r_0 - кратчайшее межатомное расстояние в кристалле;

N_k, N_a - сумма главных квантовых чисел катиона и аниона;

S_k - энтропия твердого катиона в соединении.

Оценка стандартных энталпий образования

№	Метод	Основное соотношение	Погрешность
1	Термохимической логарифмики Капустинского	$\Delta_f H^{\circ}/w = a \lg Z + b,$	До 20-25 %
2	Хишама и Бенсона	$\lg \{f H^{\circ}_{298}/Z\} = a - bz$	10 кДж/моль
3	Беркенгейма (правило полусумм)	$\Delta_f H^{\circ}(MBr_n) = (\Delta_f H^{\circ}(MCl_n) + \Delta_f H^{\circ}(MI_n)) / 2$ $(\Delta_f H^{\circ}_{MCl_n} - \Delta_f H^{\circ}_{MBn}) / (\Delta_f H^{\circ}_{MBn} - \Delta_f H^{\circ}_{MI_n}) = 1$	8-10 %
4	Фомина	$(\Delta_f H^{\circ}_{AXn} - \Delta_f H^{\circ}_{AYn}) / (\Delta_f H^{\circ}_{AYn} - \Delta_f H^{\circ}_{AZn}) =$ $(\Delta_f H^{\circ}_{BXn} - \Delta_f H^{\circ}_{BYn}) / (\Delta_f H^{\circ}_{BYn} - \Delta_f H^{\circ}_{BZn})$	5-8 %
5	Лотье - Карапетянца	$\Delta_f H^{\circ}(Y) = a \Delta_f H^{\circ}(X) + b$	5-10 %
6	Швицгебеля (для смешанных оксидов)	$\Delta_f H^{\circ} = -4.19 d(K - A)^n$	10-15 %
7	Виллокса и Бромлея	$-\Delta_f H^{\circ} = n_{AB}(X_B - X_A)^2 + n_A Y_A + n_B Y_B + n_{AB}(W_B/W_A)$	
8	Резницкого	$\Delta_f H^{\circ}/W = a + bE$, для солей с трудно деформируемым анионом	

w – валентность,

a,b – параметры

z - число атомов аниона, приходящихся на один атом катиона (AB_z)

$\Delta_f H^{\circ}(Y)$, $\Delta_f H^{\circ}(X)$ – стандартные энталпии образования однотипных соединений в рядах X и Y

K – параметр катиона в основном оксиде,

A – параметр аниона соединения,

n – показатель степени, определяемый типом аниона соединения

n_A – число атомов вида A и B

n_{AB} – число простых связей

X, Y, W – параметры, определяемые для узкой группы подобных соединений

E – электродный потенциал катиона

A – сумма стандартных энталпий образования индивидуальных оксидов,

H – сумма энталпий изменения координационных чисел катионов

$\Delta_f H^{\circ}_{ox,i}$ – стандартная энталпия образования i-го оксида

Иллюстрация к методу оценки Лотье-Карапетьянца

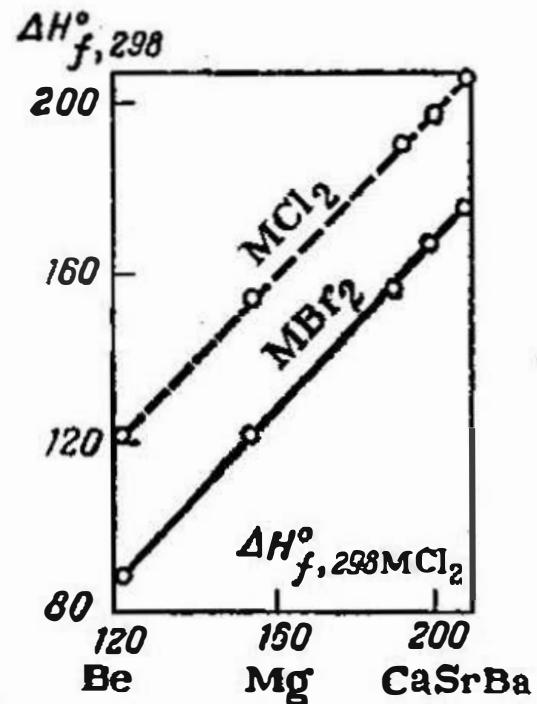


Рис. IV, 3. Соотношение между теплотами образования хлоридов и бромидов металлов подгруппы бериллия в кристаллическом состоянии.

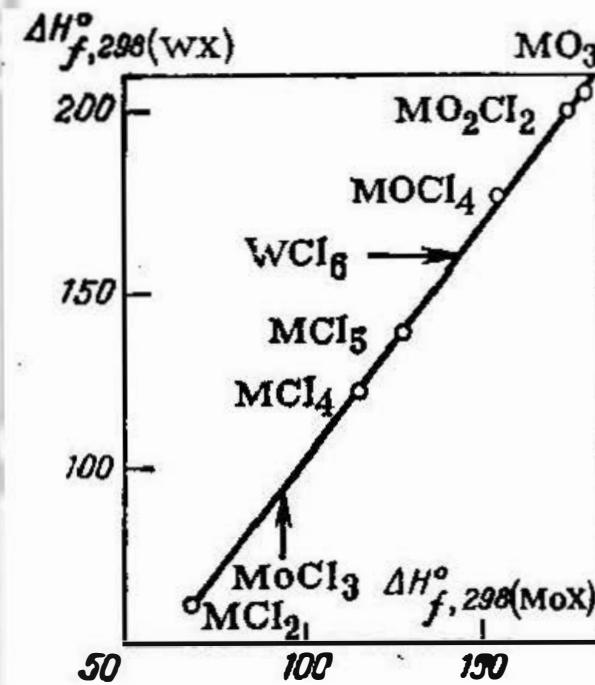


Рис. IV, 4. Соотношение между теплотами образования хлоридов, оксихлоридов и трехокисей молибдена и вольфрама в кристаллическом состоянии (M—Mo или W).

Оценка стандартных энергий Гиббса образования неорганических соединений

№	Метод	Основное соотношение	Погрешность
1	Карапетьянца	I - $\Delta_f G^\circ(Y) = a \Delta_f G^\circ(X) + b$ II - $\Delta_f G^\circ(Y) = a^* \Delta_f H^\circ(X) + b^*$	До 10 %
2	Виллокса и Бромлея	$-\Delta_f G^\circ = n_{AB}(X_B^* - X_A^*)^2 + n_A Y_A^* + n_B Y_B^* + n_{AB}(W_B^*/W_A^*)$	-
3	Воронина	Для изоструктурных соединений $Z(n)/n = \beta_Z + \alpha_Z/n + \gamma_Z/n^2 + \dots$ β_Z - свойство предельного гомолога	3-5 %

Оценка термодинамических функций образования оксидов титана

(Воронин Г.Ф. ЖФХ. 1996. 70. №7. с.1201)

$TiO(TiO_2)_n$
 $n = 3, 4, \dots, 9$

$$\Delta_f S^\circ(n)/R = -6.86 - 21.47n,$$

$$\Delta_f H^\circ(n)/R = -68578 - 113401n + 5733/n.$$

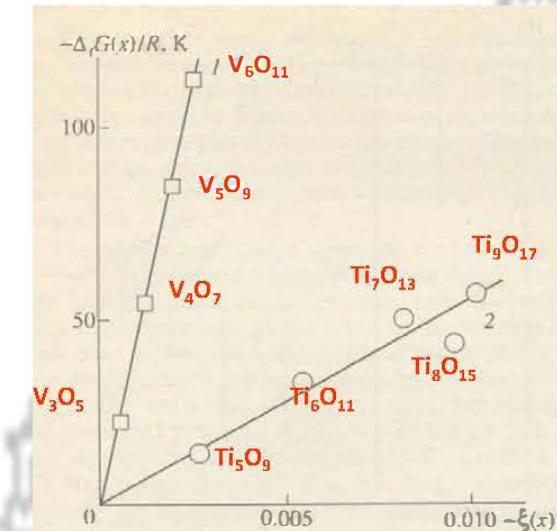
$$\alpha_G = -70738 + 17.542T - 1.163T \ln T - 0.00053T^2 + 139600T^{-3},$$

$$\beta_G = -114593 + 30.363T - 1.134T \ln T + 0.000117T^2 + 6286T^{-3},$$

$$\gamma_G = 5733.$$

$$\Delta_f S_{TiO_2} = -21.5R$$

$$\Delta_f H_{TiO_2} = -113357R$$



$$(1-\eta)A_{1-x''}B_{x''} + \eta A_{1-x'}B_{x'} = A_{1-x}B_x$$

$$\eta = (x - x')/(x'' - x')$$

$$\xi = -(x'' - x)(x - x')/(xx'x''), \Delta_f G(x) = \xi(x)\gamma_G$$

2.2 Групповые методы оценки свойств веществ

Методология подхода

- Вещество возможно представить в виде отдельных групп
- Путем обработки экспериментальных данных для известных параметров веществ возможно найти числовое значения группы
- Из полученных значений групп для неизвестных соединений рассчитываются необходимые величины (*необязательно с помощью линейной комбинации значений групп*)

Групповые методы разработаны для разных классов чистых веществ

Органические соединения: **Jaback, Gani, Benson** и т.д

Неорганические соединения: **Mostafa, Kubaschewski** и т.д

Полимерные соединения: **van Krevelen**



2.2.1 Инкрементные методы оценки свойств неорганических веществ

Оценки значений термодинамических величин для неорганических веществ методом Mostafa

Aspen Plus

Оценка: теплоемкостей, стандартных энергий Гиббса и энталпий образования

Было исследовано 664 неорганических веществ, среднее отклонение расчетных величин от экспериментальных составило 3.18%

$$Cp = \sum_{i=1}^N n_i \Delta cp_1 \cdot i + \sum_{i=1}^N \Delta cp_2 \cdot n_i \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{\sum_{i=1}^N \Delta cp_3 \cdot n_i \cdot 10^6}{T^2} + \sum_{i=1}^N \Delta cp_4 \cdot n_i \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\Delta H_f^{298} = 68.29 + \sum_{i=1}^N n_i \Delta h_i$$

$$\Delta G_f^{298} = 53.88 + \sum_{i=1}^N n_i \Delta g_i$$

Пример расчета теплоемкости методом Mostafa

Aspen Plus

group	no. of occurrences	Δ_{aJ}	Δ_{bJ}	Δ_{cJ}	Δ_{dJ}
Ag ⁺	8	11.398	24.063	0.434	2.106
Al ³⁺	81	10.306	4.518	-0.623	-3.701
As ³⁺	6	-18.849	69.121	0.995	6.034
As ⁵⁺	4	-16.941	25.671	1.183	5.796
B ³⁺	59	-13.188	16.765	0.273	-0.219
Ba ²⁺	23	26.676	-15.773	0.054	7.523
Be ²⁺	16	-5.164	22.314	-0.002	6.544
Bi ³⁺	9	-3.363	14.344	1.658	2.171

Расчет зависимости теплоемкости для CaAl₂O₄ при T=298 К

Группа	n, кол-во групп	Δ_{Cp1j}	Δ_{Cp2j}	Δ_{Cp3j}	Δ_{Cp4j}
Ca ²⁺	1	20.4698	-6.2249	-0.02629	-3.21927
Al ³⁺	2	10.3059	4.5183	-0.62271	-3.7007
O ²⁻	4	28.1522	12.0434	-0.74718	-4.02248
<hr/>					
$\sum_j n_j \cdot \Delta_{ij}$		153.6904	50.9853	-4.26043	-26.71059

$$C_p(298) = 153.6904 + (50.9853)(10^{-3})(298) + (-4.26043)(106)/(298)^2 + (-26.71059)(10^{-6})(298)^2 = 118.54 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

A. T. M. Golam Mostafa, James M. Eakman, Mark M. Montoya

Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 343-348

Недостатки метода Mostafa

- Неудовлетворительное описание теплоемкостей при низких температурах
- Плохое предсказание т/д значений для неорганических веществ с большим количеством атомов в элементарных ячейка, каркасные структуры (например: перовскитоподобные соединения, силикаты, ВТСП Y-123 и ртутные)
- Нет данных для некоторых органических и неорганических анионов и катионов

Инкрементная схема Келлога, Кубашевского

Cation	Contributions to $C_p^o(298) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Cation	Contributions to $C_p^o(298) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Cation	Contributions to $C_p^o(298) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ag^{2+}	25.73	28.60	Ho^{2+}	23.01	26.10
Al^{3+}	19.66	17.60	Ho^{3+}	23.01	29.60
As^{3+}	25.10	26.70	In^{+}	24.27	23.70
As^{2+}	25.10		In^{2+}	24.27	26.50
B^{3+}		6.10	In^{3+}	24.27	25.70
Ba^{1+}	26.36	20.40	I^{+}	23.86	
Be^{1+}	9.62	12.60	I^{2+}	23.86	
Bi^{3+}	26.78	29.00	K^{+}	25.91	28.00
Ca^{1+}	24.69	27.30	La^{2+}	25.52	29.50
Cl^{2-}	23.01	28.00	La^{3+}	25.52	29.30
Ce^{2-}	23.43	27.60	Li^{+}	19.66	20.70
Ce^{3-}	23.43	31.40	Mg^{2+}	19.66	22.30
Ce^{4-}	23.43	20.30	Mn^{2+}	23.43	27.90
Co^{2+}	28.03	31.30	Mn^{3+}	23.43	25.00
Co^{3+}	28.03	12.40	Nb^{3+}	23.43	25.00
Cr^{2-}	23.01	21.00	Mn^{4+}	23.43	21.20
Cr^{3+}	23.01	29.10	Mo^{2+}		23.60
Cr^{4+}	23.01	21.80	Mo^{3+}		21.40
Cr^{6+}	23.01		Na^{+}	25.94	26.80
Cr^{7+}	26.36	31.10	Nb^{3+}	23.01	23.00
Cu^{+}	25.10	25.90	Nb^{4+}	23.01	23.50
Cu^{2+}	25.10	25.00	Nb^{5+}	23.01	26.70
Dy^{2+}		84.00	Nd^{3+}	24.27	28.30
Dy^{3+}		31.00	Nd^{4+}	27.61	26.70
Er^{3+}		29.10	Pb^{2+}	14.23	26.70
Eu^{2+}		29.10	Pb^{3+}	26.78	29.30
Eu^{3+}		33.30	Pb^{4+}	26.78	47.30
Fe^{2+}	25.91	28.70	Pd^{2+}		20.60
Fe^{3+}	25.91	26.20	Pm^{3+}		31.40
Fr^{+}		29.30	Pr^{2+}	24.27	31.50
Ga^{+}	20.92	23.90	Pr^{3+}	24.27	
Ga^{2+}	20.92	22.75	Pt^{4+}		24.20
Ga^{3+}	20.92	21.60	Pu^{2+}		40.70
Gd^{3+}	23.43	27.80	Pu^{3+}		28.40
Ge^{2+}	20.08	25.80	Pu^{4+}		35.30
Ge^{4+}	30.08	23.00	Ra^{1+}		29.60
Hf^{2+}	25.52		Rb^{+}	36.36	30.80
Hf^{3+}	25.52		Sb^{3+}	23.85	30.30
Hf^{4+}	25.52	20.20	Sc^{2+}		21.20
Hg^{+}	25.10	26.30	Sc^{3+}	21.34	
Hg^{2+}	25.10	27.70	Sc^{4+}	21.34	

Anion	Contributions to $C_p^o(298)$ ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	Anion	Contributions to $C_p^o(298)$ ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
$(\text{AlO}_4)^{2-}$	49.36	$(\text{SiO}_4)^{2-}$	73.32
$(\text{AlO}_4)^{1-}$	67.73	$(\text{SiO}_4)^{2-}$	86.60
$(\text{BO}_3)^{-}$	41.19	$(\text{SiO}_3)^{2-}$	62.93
$(\text{BO}_3)^{2-}$	35.60	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	78.34
$(\text{B}_4\text{O}_9)^{2-}$	134.26	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$	106.79
$(\text{CO}_3)^{-}$	62.67	$(\text{TaO}_3)^{-}$	79.80
$(\text{CO}_3)^{2-}$	84.90	$(\text{TiO}_4)^{4-}$	95.30
$(\text{CrO}_4)^{2-}$	92.27	$(\text{TiO}_3)^{2-}$	74.45
$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$	146.50	$(\text{TiO}_4)^{4-}$	85.90
$(\text{FeO}_4)^{-}$	63.03	$(\text{Ti}_2\text{O}_5)^{2-}$	124.69
$(\text{GeO}_4)^{2-}$	72.08	$(\text{UO}_4)^{-}$	82.10
$(\text{HfO}_4)^{2-}$	78.47	$(\text{UO}_4)^{2-}$	107.11
$(\text{MnO}_4)^{-}$	91.10	$(\text{U}_2\text{O}_7)^{2-}$	171.40
$(\text{MnO}_4)^{2-}$	86.80	$(\text{VO}_4)^{-}$	71.54
$(\text{MnO}_4)^{3-}$	97.50	$(\text{VO}_4)^{3-}$	89.20
$(\text{MoO}_4)^{2-}$	92.77	$(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$	158.90
$(\text{MoO}_4)^{3-}$	163.60	$(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$	97.49
$(\text{NbO}_4)^{-}$	78.00	$(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$	161.30
$(\text{ReO}_4)^{-}$	96.40	$(\text{ZrO}_3)^{2-}$	75.06

Инкрементная схема Бермана-Брауна

$$C_p^{\circ} = k_0 + \frac{k_1}{T^{1/2}} + \frac{k_2}{T^2} + \frac{k_3}{T^3}$$

Oxide	Contributions to C_p° (298) (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p° (298) (J K ⁻¹ mol ⁻¹) of binary oxide
Al ₂ O ₃	77.41	79.01
CaO	43.18	42.42
Fe ₂ O ₃	105.17	101.77
FeO	43.38	48.04
K ₂ O	71.70	84.53
MgO	37.31	37.26
Na ₂ O	69.18	68.56
SiO ₂	43.95	44.42
TiO ₂	55.44	55.10

Влияние ошибки в оценке C_p° на расчет равновесия



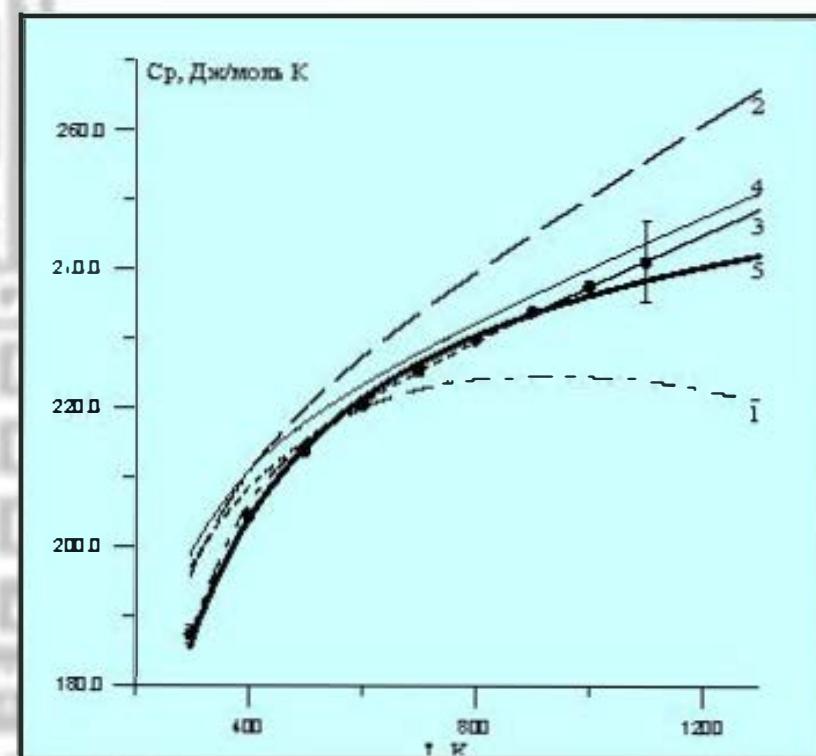
$$\Delta G^{\circ}(\text{ox}) = 9920 - 13.90T(J)$$

$$(T = 970 - 1323 \text{ K})$$

Если $\Delta C_p = 0$, $T_{\text{eq}} = 1132 \text{ K}$

истинное значение $T_{\text{eq}} = 1146.5 \text{ K}$

X.T. Jacob, T. Mathews, J.P. Hajm. High Temp. Matcr. Processes 12 (1993) 251.



Результаты оценки теплопроводности

соединения $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в работах:

1- A. T. Mostafa Ind. Eng. Chem. Res.

1996, V.35, №1, p. 343-348;

2- Д.П. Майофов. Журн. физ. хим. 1992,

Т.66, с.1677-1680,

3- экспер. данные

4- G. Moiseev. Thermochim. Acta. 1992,

V.198, p.267-281 ,

5- Г.Ф. Воронин. Журн. физ. хим. 1997,

т.71, №11, с.1927

В [1,2] система измеряется
создавалась для коррелированных
между собой параметров k_i



2.2.2 Инкрементные методы оценки свойств органических веществ

Оценка температуры кипения органических соединений

Aspen Plus

Название метода	Необходимо для оценки
Joback	Структура
Gani	Структура
Lydersen	Структура
Mani	P_C , Структура (T_C)
Ogata-Tsuchida	Структура

Оценка критической температуры T_C органических соединений

Название метода	Необходимо для оценки
Joback	Структура, $T_{\text{кип}}$
Gani	Структура
Lydersen	Структура, $T_{\text{кип}}$
Mani,	P_C , давление пара
Ambrose	Структура, $T_{\text{кип}}$

Оценка критического давления P_c органических соединений

Aspen Plus	Название метода	Необходимо для оценки
	Joback	Структура
	Gani	Структура
	Lydersen	Структура, мол. вес.
	Ambrose	Структура, мол. вес.

Оценка теплоемкости газов чистых органических соединений

Название метода	Необходимо для оценки
Данные	Экспериментальные данные
Joback	Структура
Benson	Структура

Оценка энталпии испарения органических чистых веществ

Aspen Plus	Название метода	Необходимо для оценки
	Данные	Экспериментальные данные
	Vetere	Структура, мол.вес., $T_{кип}$, (энталпия испарения)
	Ducros	Структура, (энталпия испарения)
	Gani	Структура, (энталпия испарения)
	Li-Ma	Структура, $T_{кип}$, (энталпия испарения)

Поверхностное натяжение для чистых органических соединений

Метод	Необходимо для оценки
Данные	Поверхностное натяжение
Brock-Bird	ТВ, ТС, РС
Macleod-Sugden	ТВ, ТС, РС, VL, PARC

Частота использования методов оценки органических соединений

Aspen Plus

Частота	Название метода
1	Joback
2	Gani
3	Benson
4	Lydersen
5	Ambrose

Оценка методом Joback свойств органических веществ

Aspen Plus

$$T_{fp} = 122 + \sum_k N_k \Delta^{FP}_k \quad \text{Температура плавления}$$

$$T_b = 198 + \sum_k N_k \Delta^{TB}_k \quad \text{Температура кипения}$$

$$T_c = \frac{T_b}{\left(0.584 + 0.965 \left(\sum_k N_k \Delta^{TC}_k \right) - \left(\sum_k N_k \Delta^{TC}_k \right)^2 \right)} \quad \text{Критическая температура}$$

$$P_c = \frac{1}{\left(0.113 + 0.0032 N_{\text{атомов}} - \left(\sum_k N_k \Delta^{PC}_k \right) \right)^2} \quad \text{Критическое давление}$$

$$V_c = 17.5 + \sum_k N_k \Delta^{VC}_k \quad \text{Критический объем}$$

Joback K.G., Reid R.C., Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions, Chem.Eng.Commun., 57, 233-243, 1987

Оценка методом Joback свойств органических веществ

$$\Delta H_f^0 = 68.29 + \sum_k N_k \Delta_{k}^{HF}$$

Стандартная энталпия образования

$$\Delta G_f^0 = 53.88 + \sum_k N_k \Delta_{k}^{GF}$$

Стандартная энергия Гиббса образования

$$\Delta H_v = 15.30 + 0.004184 \cdot \sum_k N_k \Delta_{k}^{HV}$$

Энталпия испарения

$$\Delta H_m = -0.88 + 0.004184 \cdot \sum_k N_k \Delta_{k}^{HM}$$

Энталпия плавления

Теплоемкость

$$C_P = \left(\sum_k N_k \Delta_k^{Cpl} - 37.93 \right) + \left(\sum_k N_k \Delta_k^{Cp2} + 0.21 \right) T + \left(\sum_k N_k \Delta_k^{Cp3} - 3.91 \cdot 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_k N_k \Delta_k^{Cp4} - 2.06 \cdot 10^{-7} \right) T^3$$

Δ^{PK} - группа для темп. пл.

Δ^{HF} - группа для энталпии обр.

Δ^{VK} - группа для темп. кип.

Δ^{GF} - группа для энергии Гиббса обр.

Δ^{TC} - группа для крит.темпер.

Δ^{HV} - группа для энталпии исп.

Δ^{PC} - группа для крит. давл.

Δ^{HM} - группа для энталпии плав.

Δ^{VC} - группа для крит. объем.

Δ^{Cp} - группы для теплоемкости.

Оценка методом Joback свойств органических веществ

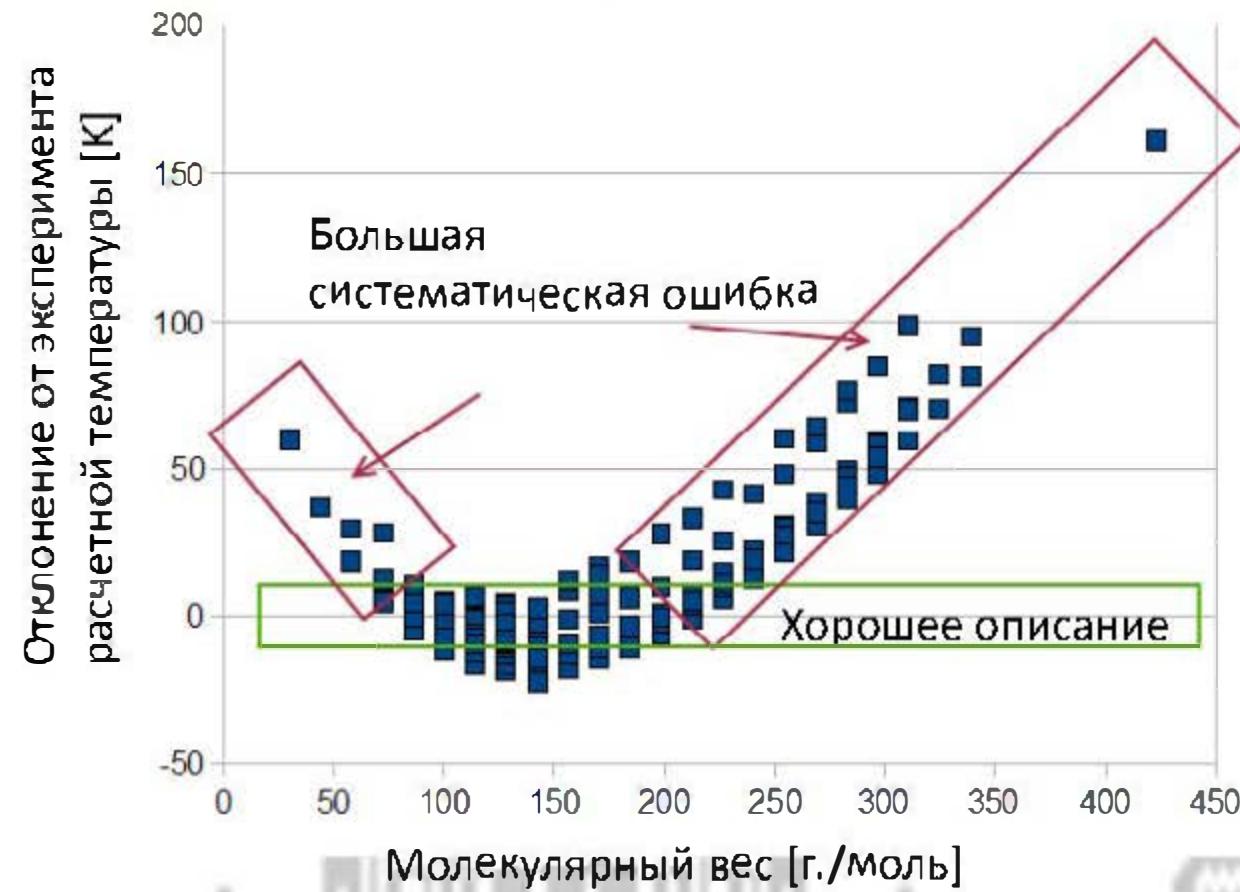
Aspen Plus

Таблица групп –пример разных типов CH₂ групп

	Δ^{PK}	Δ^{VK}	Δ^{TC}	Δ^{PC}	Δ^{VC}	Δ^{HF}	Δ^{GF}	Δ^{HV}	Δ^{HM}	Δ^{Cp1}	Δ^{Cp2}	Δ^{Cp3}	Δ^{Cp4}
	К			бары	см ³ /моль	кДж/моль	ккал/моль			кДж/моль			
CH ₃ -	-5.10	23.58	0.0141	-0.0012	65	-76.45	-43.96	567	217	19.5	-8.08e-4	1.53E-4	-9.67e-8
CH ₂ <	11.27	22.88	0.0189	0.0000	56	-20.64	8.42	532	619	-0.909	9.50e-2	-5.44e-5	1.19e-8
CH ₂ =	-4.32	18.18	0.0113	-0.0028	56	-9.63	3.77	412	-113	-23.60	-3.81e-2	1.72e-04	-1.03E-7
-CH ₂ -	7.75	27.15	0.0100	0.0025	48	-26.80	3.68	573	117	-6.030	8.54e-2	-8.0e-6	-1.8e-8

-CH₂- циклическая группа в неароматическом кольце

Оценка методом Joback, систематическое отклонение от эксперимента



Метод оценки теплоемкости органических соединений. Метод Ruzicka-Domalski

Aspen Plus

Регрессионный анализ для 9772 соединений, среднее отклонение для полярных и неполярных соединений 1.9% и 2.9% соответственно. Параметры рассчитывались в интервале от температуры плавления до температуры кипения. В результате оценки получаем параметры уравнения DIPPR для теплоемкости.

$$C_p = R \left(\sum_k N_k \Delta_k^{Cpl} + \sum_k N_k \Delta_k^{Cp2} \frac{T}{100} + \sum_k N_k \Delta_k^{Cp2} \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right)$$

Особенность- множество групп, учет: земещенности атома углерода, цикличность, ароматичности, наличие гетероатомов.

Ruzicka J. *Phys. Chem. Ref. Data*, 22, 597, 1993;
22, 619, 1993.

Метод Ruzicka, таблица групп

Группа	Номер гр. Aspen Plus	Δ^{CP1}	Δ^{CP2}	Δ^{CP3}	T, K
C-(C)(H)3	100	3.8452	-0.33997	0.19489	80-490
C-(C)2(H)2	101	2.7972	-0.054967	0.01679	80-490
C-(C)3(H)	103	-0.42867	0.93805	0.0029498	85-385
C-(C)4	104	-2.9353	1.4255	-0.085271	145-395

3. Методы оценки органических веществ в интернете



Использование инкрементной схемы для оценки термодинамических функций. PIRIKA

<http://www.pirika.com/chem/TCPEE/soupE.htm>

Pirika

Made with Macintosh

[Home Page](#)

[Properties Estimation](#)

[Polymer](#)

[Molecular Orbital](#)

[Material Design](#)

[Chemical Engineering](#)

[ChemNeur](#)
(Japanese only)

[Trouble Shooting](#)

Push Disp button first.

Drag fragment to the right panel. Connect red circle, then red circle disappear.
If you catch center of fragment, then you can drag of it, if you catch edge of fragment, you can turn of it.
If you know experimental Boiling point, enter it to Text Field, the accuracy of calculation become higher.
All of connection done, please push Disp button. Calculation result appear according to pulldown menu.
Demo button is not available now.

■ + ■ -F ■ -C ■ -Br ■ -I ■ -CN ■ -IC₂ ■ -C-3 ■ -CF₃ ■ -EH ■ -O-4 ■ -N-12 ■ -CH₂- ■ -O- ■ -S- ■ -CF₂- ■ =C= ■ -C= ■ -N=

MW = 72.11776

■ C=C ■ CH₃ ■ C=O ■ CH₂-C=O

Molecule Panel

Select Property
Boiling Point(EXP.)

Boiling Point(EXP.)
 K °C

Joback Method Boiling Point Estimator
Boiling Point(?) = 344.7899999999996
at 298.15

SCUP Method Boiling Point Estimation
Boiling Point(?) = 333.826867
at 298.15

Disp Reset Demo

Использование инкрементной схемы для оценки термодинамических функций.
PIRIKA

<http://www.pirika.com/chem/TCPPE/soupE.htm>

Оценка теплоемкости

The screenshot shows the PIRIKA software interface for estimating thermodynamic properties. On the left, there is a legend of chemical groups with their corresponding SMILES representations. In the center, a 'Molecule Panel' displays the chemical structure of propyl acetate (CC(=O)C) with its molecular weight (MW = 72.10778) above it. To the right, a 'Select Properties' dropdown is set to 'Heat Capacity'. Below it, the 'Boiling Point(EXP.)' is listed as 353 K. At the bottom, the 'SOUP Method Heat Capacity Estimation(at 298K)' is shown as $C_p(\text{cal/mol K}) = 35.511871$ at 298.15 K.

$$C_{p,298} = 35.5 \text{ cal/mol K} = 148.6 \text{ J/mol K} (6.2\%)$$

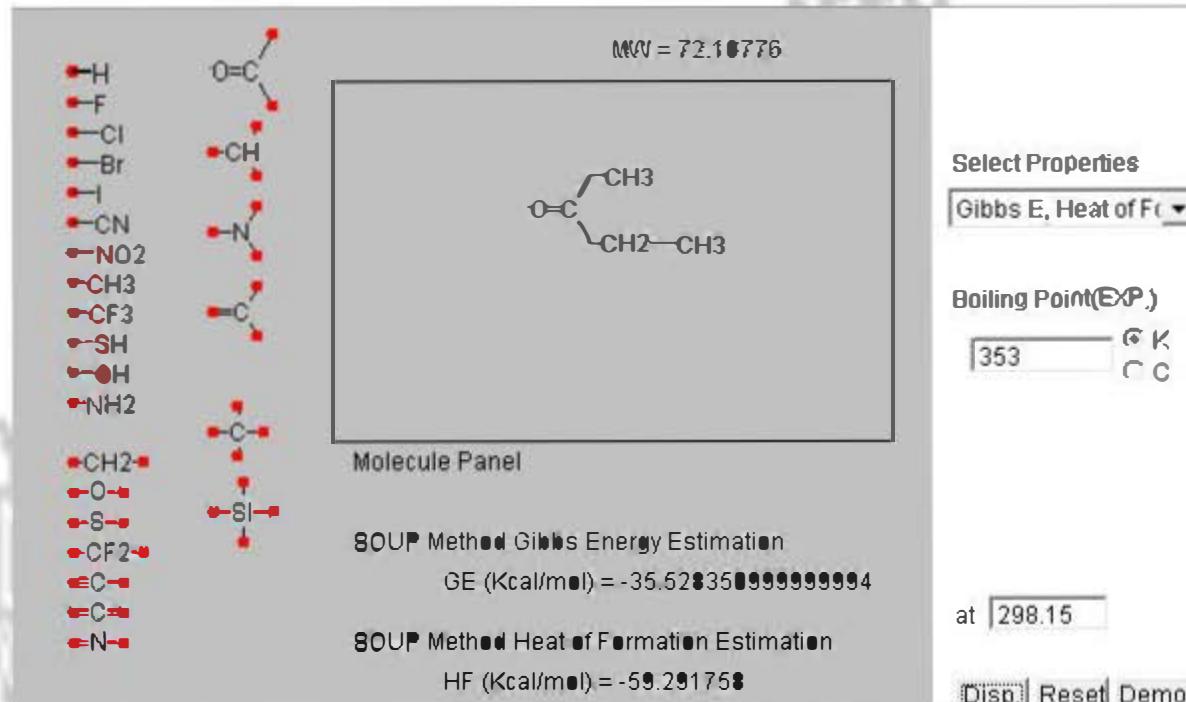
Constant pressure heat capacity of liquid

$C_{p,\text{liquid}}$ (J/mol*K)	Temperature (K)	Reference	Comment
159.	298.15	Malhotra and Woolf, 1992	T = 273 to 333 K, p = 0.1 MPa, DH
162.2	303.15	Reddy, 1986	T = 303.15, 313.15 K, DH
158.4	298.15	Costas and Patterson, 1985	T = 283.15, 298.15, 313.15 K, DH

Использование инкрементной схемы для оценки термодинамических функций.
PIRIKA

<http://www.pirika.com/chem/TCPPE/soupE.htm>

Стандартная энталпия образования



$$\Delta_f H^\circ_{298} = -59.29 \text{ kcal/mol} = -248.07 \text{ kJ/mol (9.1 \%)}$$

Quantity	Value	Units	Method	Reference	
$\Delta_f H^\circ_{\text{liquid}}$	-273.3 ± 1.2	kJ/mol	Ccb	Sinke and Setring, 1964	ALS
$\Delta_f H^\circ_{\text{liquid}}$	-279.0	kJ/mol	Ccb	Parks, Mosley, et al., 1950	see Moore, Renquist, et al., 1940; ALS

База данных ТД свойств с возможностью оценки недостающих свойств



[Search](#) [Advanced search](#)

<http://chemeo.com/>

Properties of 3,6-Dihydro-4-methyl-2H-pyran



EC No
240-390-1

InChI

InChI=1S/C6H10O/c1-6-2-4-7-5-3-6/h2H,3-

SMILES

- [C6H10O](#)
- [SMILES](#)
- [CC1=CCOC1](#)

Molecular Weight:
98.143

Names

- 3,6-Dihydro-4-methyl-2H-pyran
- 2H-Pyran, 3,6-dihydro-4-methyl-

CAS
10302-36-6

- Sources
- [NIST](#)
 - [iucldid](#)

Export
[Download for Excel](#)

- Joback: Joback Groups.
- mw: Molecular Weight.
- Tboll: Normal Boiling Point Temperature (K).
- Tfus: Normal melting (fusion) point (K).
- Vc: Critical Volume (m³/mol).
- AfH⁰gas: Enthalpy of formation at standard conditions (kJ/mol).
- AfG⁰: Standard Gibbs free energy of formation (kJ/mol).
- AfP⁰: Standard enthalpy of vaporization (kJ/mol).
- Cp,gas: Heat capacity at constant pressure (J/(mol·K)).
- T₀: Critical Temperature (K).
- T_d: Thermal stability (°C).
- 1: Masses from the [IUPAC atomic weight tables](#).

Physical Properties

Property	Value	Unit	Source
mw	98.143		NIST
mw	98.143		iucldid

Molecular Descriptors

Joback and Reid Groups	
Ring groups	
-CH2-	3
=C<	1
=CH-	1
Non-ring groups	
-CH3	1
Oxygen groups	
-O- (ring)	1

Property Prediction

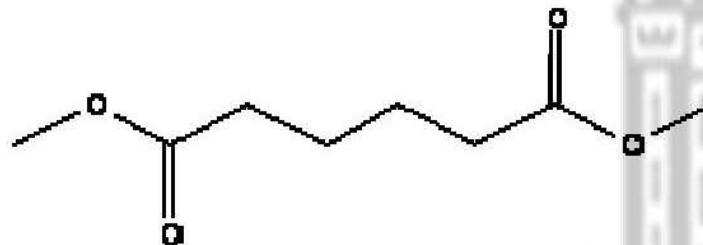
Property	Value	Unit	Method
T _{boll}	391.99	K	Joback
T _{fus}	208.85	K	Joback
T _c	601.31	K	Joback
V _c	312.5	cm ³ /mol	Joback
ΔfH ⁰ gas	-178.2	kJ/mol	Joback
ΔfG ⁰	-33.99	kJ/mol	Joback
Cp,gas (373.15K)	146.12	J/(mol·K)	Joback
Cp,gas(T) = -34.71 + 0.60362 × T + -0.0003453 × T ² + 6.2668 × T ³			
ΔfusH ⁰	10.872	kJ/mol	Joback
ΔavapH ⁰	35.152	kJ/mol	Joback

Joback is a predictive method with some known limitations, read more about the [Joback and Reid group contribution method](#) for you to better understand what's going on with predictions.

4. Оценки свойств органических веществ в программе Aspen Plus (Семинар)



Пример оценки свойств. Диэтиловый эфир адициновой кислоты



Дано:

формула: C₈H₁₄O₄

мол вес: 174.1944

T_{кип} = 503.7 K

Надо: рассчитать давление пара чистого вещества, энталпию образования

Манеджер баз данных Aspen Properties

The screenshot shows the Aspen Properties Manager interface. On the left, a tree view displays the project structure:

- Console Root
- Aspen Physics Properties Databases
 - APV71
 - Selected Compounds
 - Properties and Parameters
 - Properties
 - Units
 - Pair
 - Reactions
 - Databanks
 - NIST71
 - Selected Compounds
 - Properties and Parameters
 - Properties
 - Units
 - Pair
 - Reactions
 - NIST-TRC
 - FACTV71

The "NIST71" node under "Properties and Parameters" is highlighted with a red box.

The main workspace is divided into three panels:

 - Compounds 1:** Shows a list of compounds, with "DIMETHYLADIPATE" selected.
 - Databanks 1:** Shows a list of databases, with "NIST-TRC" selected.
 - Properties 19:** Shows a list of properties, including:
 - DNLACK
 - FREEZEPT
 - KLMLPO
 - MULNE
 - MUNMLPO
 - WW
 - OMEGA
 - PC
 - SG
 - SIGCEN
 - TE
 - C
 - H-SW
 - TT
 - TRANS
 - VC
 - VLSTD
 - WAGNER25
 - Z

A detailed table below lists the properties for DIMETHYLADIPATE in the NIST-TRC database:

Name	Description	Value	Units	Uncertainty	Citation
DNLACK	TDE Fickett parameters for liquid molar density	+ 283.45	N/sqm	+/- 0.537484	Journal ..
FREEZEPT	Freeze point temperature	283.45	°C	+/- 0.537484	Journal ..
KLMLPO	ThermoML polynomials for liquid thermal conductivity	+ 1.000000	W/mK	+/- 0.000000	Journal ..
MULNE	TDE equation for liquid viscosity	+ 1.000000	Pas	+/- 0.000000	Journal ..
MUNMLPO	ThermoML polynomials for vapor viscosity	+ 1.000000	Pas	+/- 0.000000	Journal ..
WW	Molar weight	124.194	g/mol	+/- 0.000000	Journal ..
OMEGA	Pitzer acentric factor	0.634437	-	+/- 0.000000	Journal ..
PC	Critical pressure	2515150	N/sqm	+/- 0.000000	Journal ..
SG	Specific gravity	1.0673	-	+/- 0.000000	Journal ..
SIGCEN	TDE Wilson equation for liquid-gas surface tension	+ 503.683	N/m	+/- 0.000000	Journal ..
TE	Normal boiling point	503.683	°C	+/- 7.47454	Journal ..
C	Critical temperature	692	°C	+/- 14	Journal ..
H-SW	Thermodynamic prop. calculation vector	+ 1.000000	-	+/- 0.000000	Journal ..
TT	Triple point temperature	283.45	°C	+/- 0.537484	Journal ..
TRANS	Transport prop. calculation vector	+ 1.000000	-	+/- 0.000000	Journal ..
VC	Critical volume	0.550176	cubic/mole	+/- 0.01278466	Journal ..
VLSTD	A-1 standard liquid molar volume	0.153375	cubic/mole	+/- 0.00015988	Journal ..
WAGNER25	TDE Wagner 25 liquid vapor pressure	+ 0.244877	N/sqm	+/- 0.000000	Journal ..
Z	Critical compressibility factor	0.244877	-	+/- 0.000000	Journal ..

Файл структуры можно найти на сайте webbook.nist.gov

NIST
National Institute
of Standards and Technology

MML
Material Measurement
Laboratory

Standard Refer-
Data Program

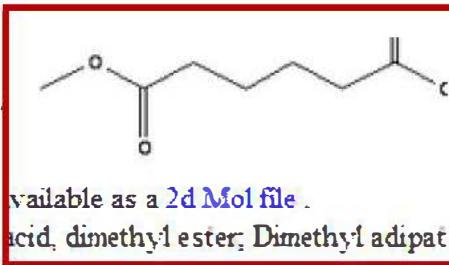
Hexanedioic acid, dimethyl ester

- Formula: C₈H₁₄O₄
- Molecular weight: 174.1944
- IUPAC Standard InChI:
 - InChI=1S/C8H14O4/c1-11-7(9)S-3-4-6-8(10)12-2/h3-6H2,
 - Download the identifier in a file.
- IUPAC Standard InChIKey: UDSFAZKRVUSQDD-UHFFFAOYSA-N
- CAS Registry Number: 627-93-0
- Chemical structure:



This structure is also available as a [2d Mol file](#).

- Other names: Adipic acid, dimethyl ester; Dimethyl adipate; Dimethyl hexanedioate; Methyl adipate; 1,6-Dimethylhexanedioate; Dimethyl ester of hexanedioic acid; Hexanedioic acid, methyl ester
- Permanent link for this species. Use this link for bookmarking this species for future reference.
- Information on this page:
 - Condensed phase thermochemistry data
 - Phase change data
 - References
 - Notes / Error Report
- Other data available:
 - IR Spectrum
 - Mass spectrum (electron ionization)
 - Gas Chromatography
- Data at other public NIST sites:
 - [Gas Phase Kinetics Database](#)
- Options:
 - Switch to calorie-based units



Загрузка *.mol-
файла структуры

Condensed phase thermochemistry data

Go To: [Top](#), [Phase change data](#), [References](#), [Notes / Error Report](#)

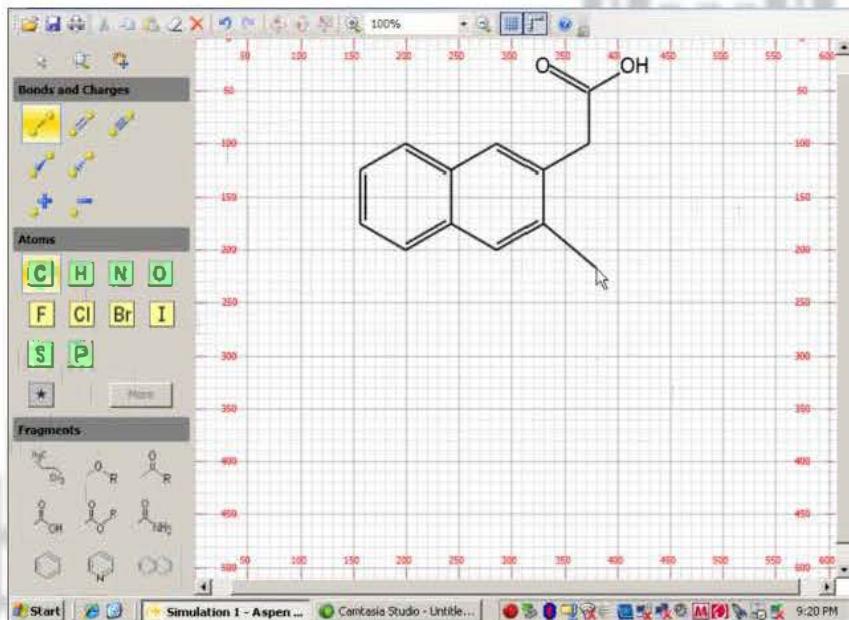
Data compilation copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the U.S.A. All rights reserved.

Data compiled by: H.Y. Atey, J.F. Lieberman, and S.E. Stein

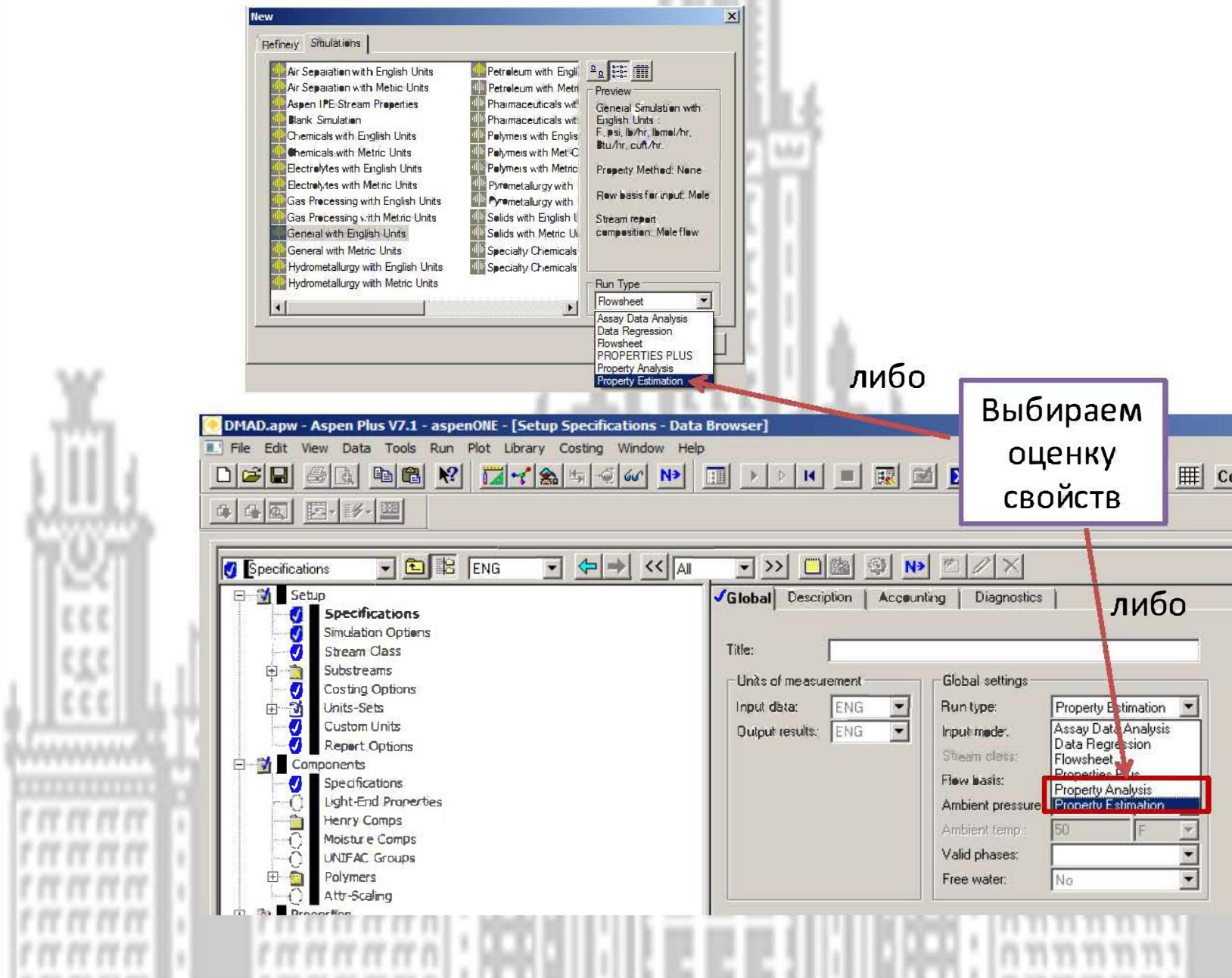
Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$\Delta H^\circ_{\text{liquid}}$	-862.8 ± 3.2	kJ/mol	Ccb	Contineanu, Corlateanu, et al., 1981	
$\Delta H^\circ_{\text{liquid}}$	-4286.2 ± 3.2	kJ/mol	Ccb	Contineanu, Corlateanu, et al., 1981	Corresponding $\Delta H^\circ_{\text{liquid}} = -862.67 \text{ kJ/mol}$ (simple calculation by NIST; no Washburn corrections)
$\Delta H^\circ_{\text{solid}}$	-4266.0	kJ/mol	Ccb	Verkade, Coops, et al., 1926	Heat of combustion at 15°C; Corresponding $\Delta H^\circ_{\text{solid}} = -882.8 \text{ kJ/mol}$ (simple calculation by NIST; no Washburn corrections)

Файл структуры можно сделать и самому

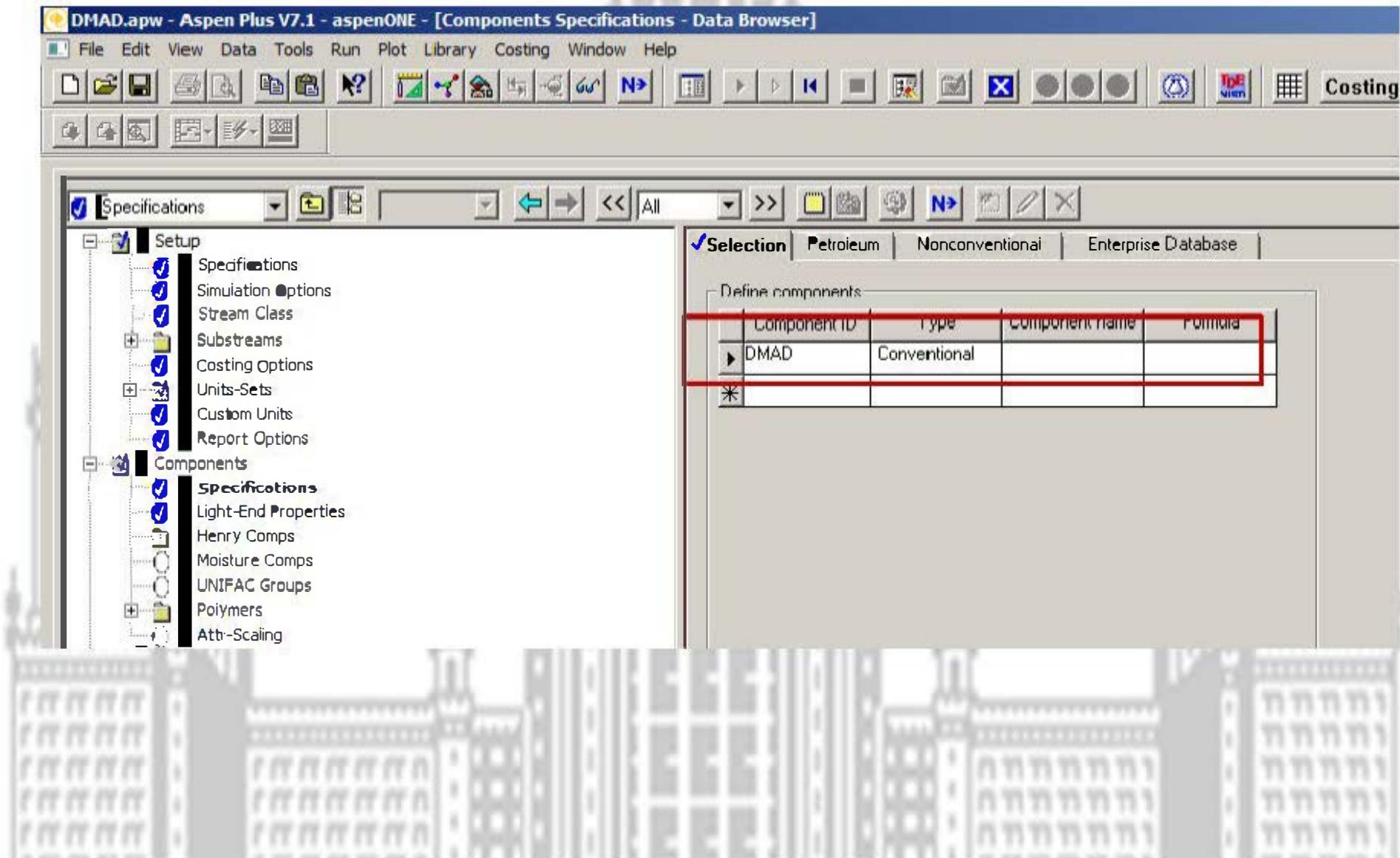
- *.mol-файл структуры
рисование используя сторонние редакторы, например: ISIS/Draw
- с версии 7.2 редактор встроен в Aspen Plus



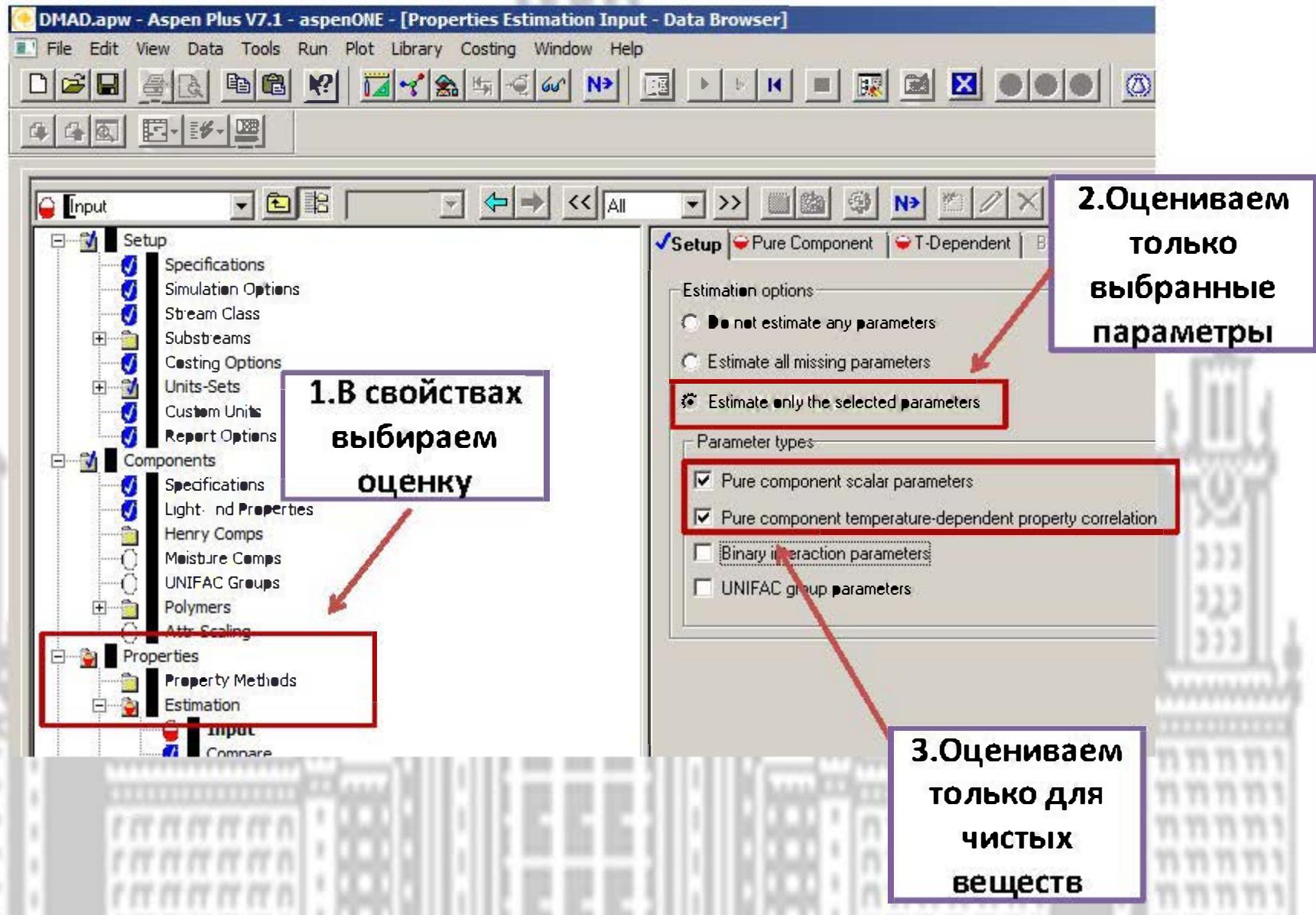
Оценку свойств производим в Aspen Plus



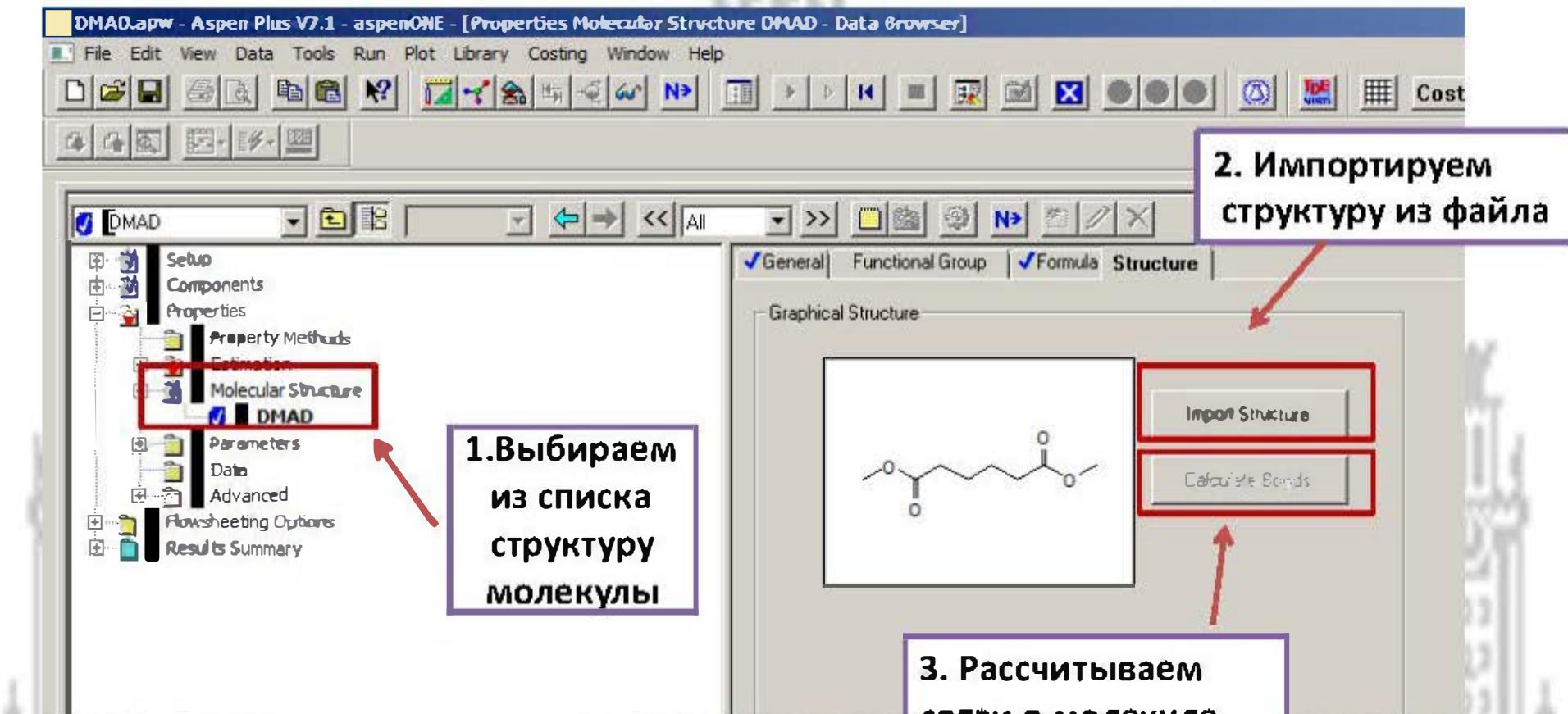
Определяем название вещества



Задаем тип оценки, которую будем производить



Используем полученный ранее файл структуры



После расчета связей рассчитывается и формула соединения

General | Functional Group | **Formula** | Structure |

Define molecule by its connectivity

Atom1		Atom2		Bond type
Number	Type	Number	Type	
1	C	2	O	Single bond
2	O	3	C	Single bond
3	C	4	C	Single bond
3	C	5	O	Double bond
4	C	6	C	Single bond
6	C	7	C	Single bond
7	C	8	C	Single bond
8	C	9	C	Single bond
9	C	11	O	Single bond
9	C	12	O	Double bond
10	C	11	O	Single bond
*				

Функциональные группы могут быть заданы отдельно без структуры. Так же по структуре могут быть определены функциональные группы.

В закладке функциональные группы задаются, группы для расчета по различным методам

General | **Functional Group** | Formula | Structure |

Enter the formula

Atom	Number of occurrences
C	8
O	4
H	14
*	

Для определения номеров групп используем
Помощь к Aspen Plus

Aspen Plus Help

Hide Back Forward Home Print Options

Contents | Index Search |
Type in the keyword to find:

List Topics

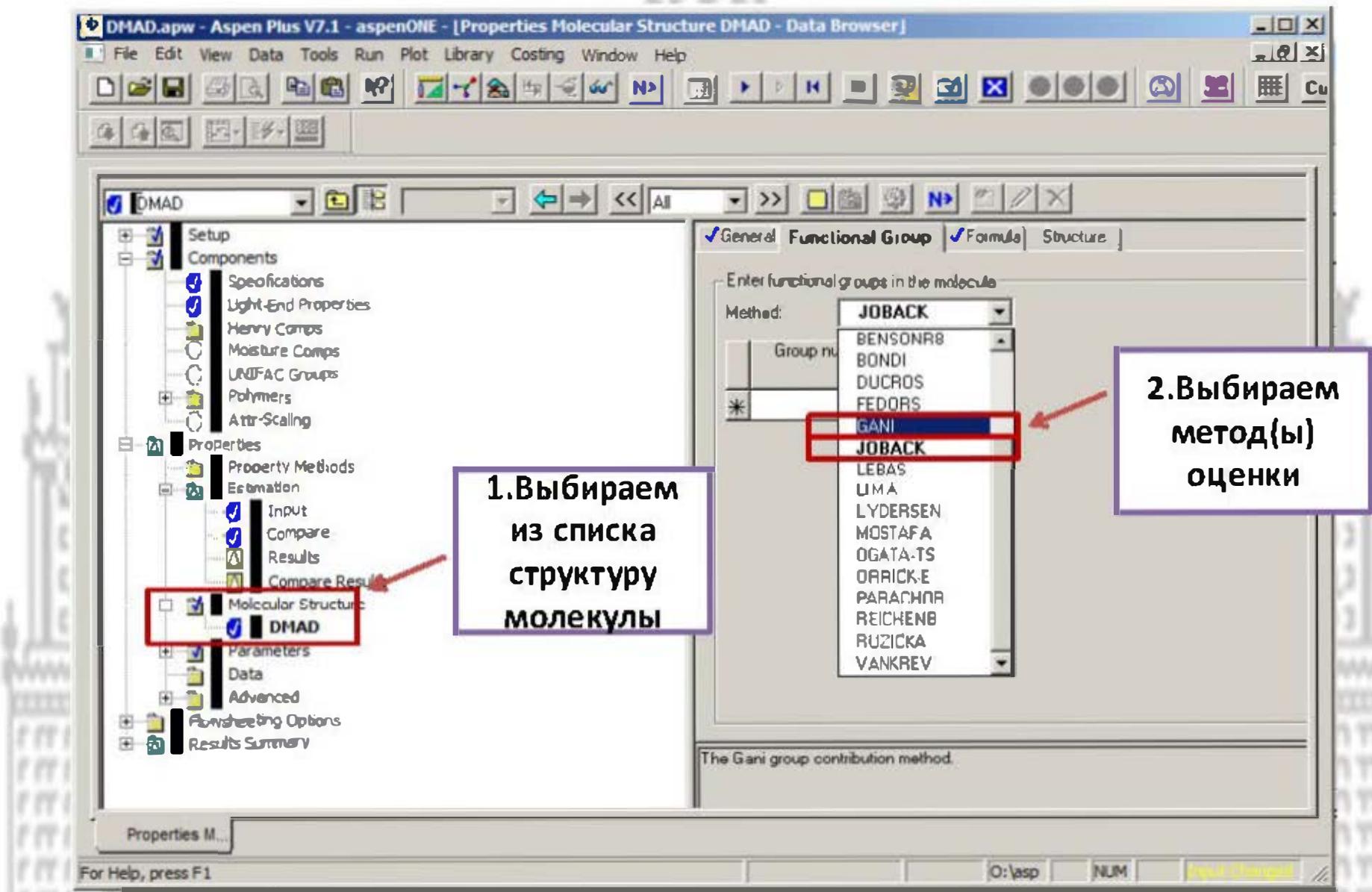
Select Topic to display:

- AMORSE Method
- BENSON Method
- Critical Pressure (PC)
- Critical Pressure (PC)
- Critical Temperature (TC)
- Critical Temperature (TC)
- Critical Volume (VC)
- Critical Volume (VC)
- Example for Estimating Critical Temperature
- Example of Pure Component Estimation Results
- FEBORS Method
- GANI Method
- Ideal Gas Gibbs Free Energy of Formation (...)
- Ideal Gas Heat Capacity (CPIG)
- Ideal Gas Heat Capacity (CPIG)
- Ideal Gas Heat of Formation (DHFORM)
- JOBACK Method
- LYDERSEN Method
- Normal Boiling Point (TB)
- OGATA-TS Method
- SIMPLE Method
- Table 3.5 Joback Method Functional Groups
- What Property Parameters Can the Aspen P...

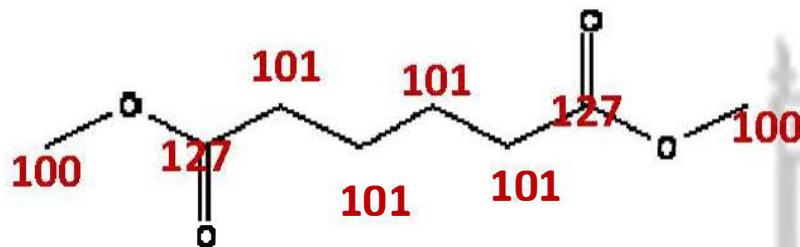
Table 3.5 Joback Method Functional Groups

Functional Group	Group Number
Nonring Increments	
-CH ₃	100
>CH ₂	101
>CH-	102
>C<	103
=CH ₂	104
=CH-	105
=C<	106
=C=	107
=CH	108
=C-	109
Ring Increments	
>CH ₂	110
>CH-	111
>C<	112
=CH-	113
=C<	114
Halogen Increments	
-F-	115
-CL	116
-BR	117
-I	118
Oxygen Increments	
-OH (alcohols)	119
-OH (phenols)	120
-O- (nonring)	121
-O- (ring)	122
>C=O (nonring)	123
>C=O (ring)	124

Определение используемых методов оценки



Метод Joback, выбор групп



General Functional Group Formula Structure

Enter functional groups in the molecule

Method: **JOBACK**

Group number	Number of occurrences
100	2
101	4
102	
103	
104	
105	
106	
107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	
114	

Group number for non-ring -CH₃ group

1. Выбираем из списка группу

General Functional Group Formula Structure

Enter functional groups in the molecule

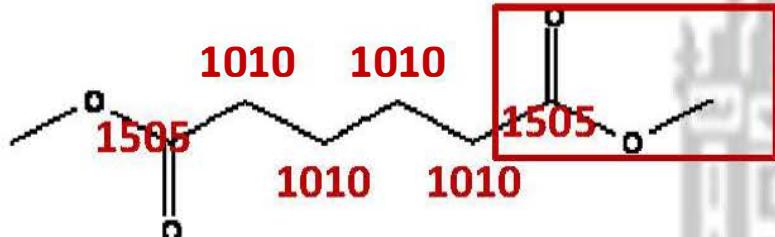
Method: **JOBACK**

Group number	Number of occurrences
100	2
101	4
127	2
*	

3. После заполнения появляется синяя галочка

2. Подсказка строения группы

Метод Gani, выбор групп



При выборе
используется
“максимально
большая группа”

$\text{CH}_3\text{-COO-}(\text{C})$ (основание) 1505

$>\text{CH}_2$

1010

General Functional Group Formula Structure

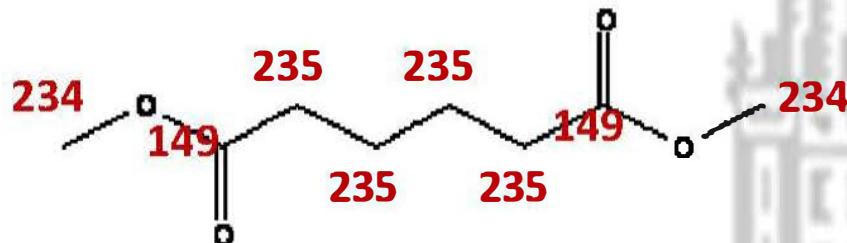
Enter functional groups in the molecule

Method: GANI

Group number	Number of occurrences
1505	2
1010	4
*	

Методы Joback и Gani нужны для расчета энталпии образования. Они не годятся для вычислений давления пара чистого вещества

Метод Li-Ma, выбор групп



-COO- (сложный эфир) 149

-CH₃ (нециклич.) 234

-CH₂- (нециклич.) 235

Ещё варианты группы -COO-

-COO- (углерод соединен с бензольным кольцом) 145

-COO- (кислород соединен с бензольным кольцом) 146

-COO- (углерод соединен с бензольным кольцом) 147

-COO- (кислород соединен с бензольным кольцом) 148

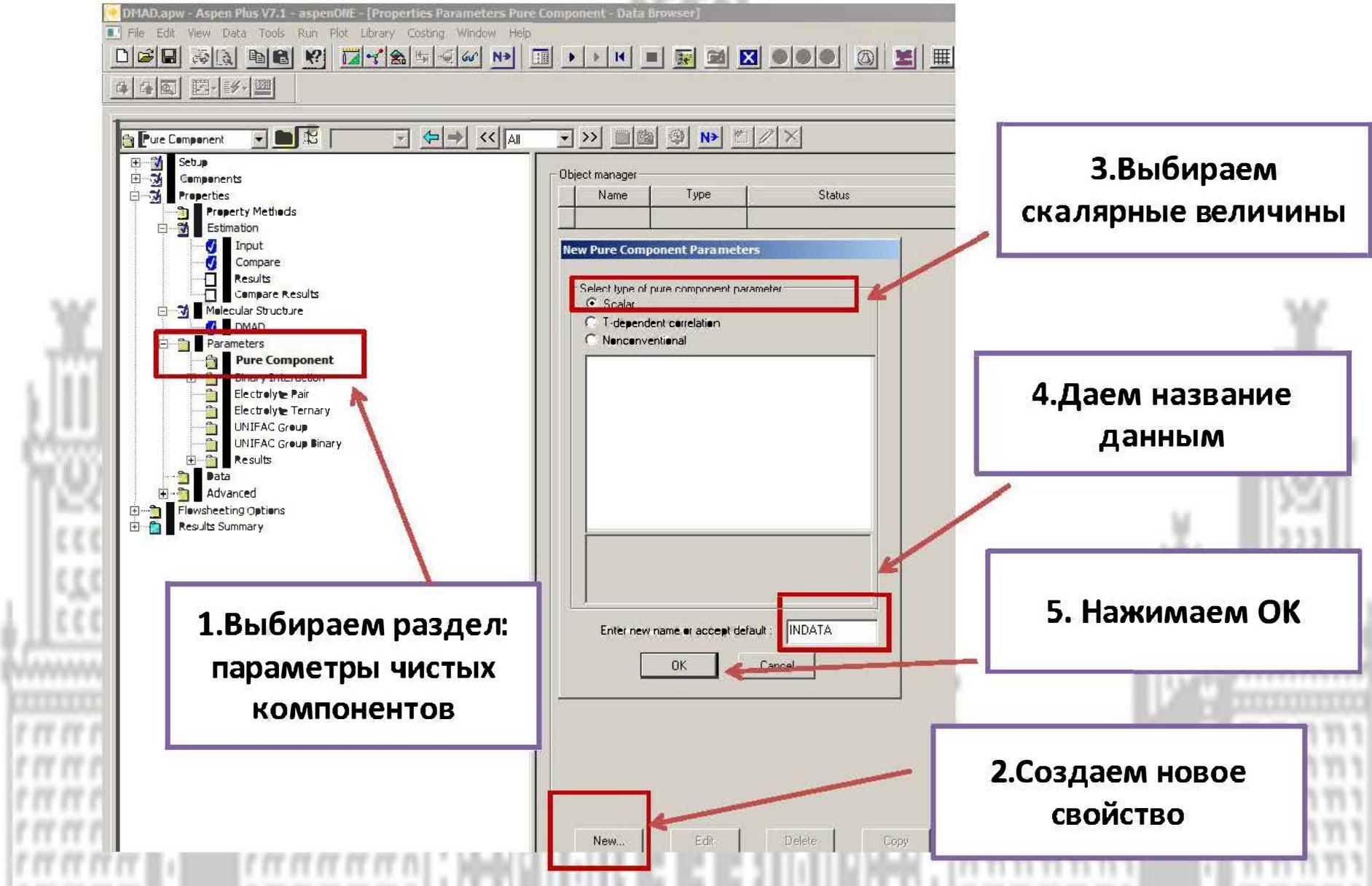
✓ General ✓ Functional Group ✓ Formula ✓ Structure

Enter functional groups in the molecule

Method: LI-MA

Group number	Number of occurrences
234	2
149	2
235	4
*	

Задаем известные свойства вещества, необходимые для оценки



Заполняет таблицу свойств значениями известных величин

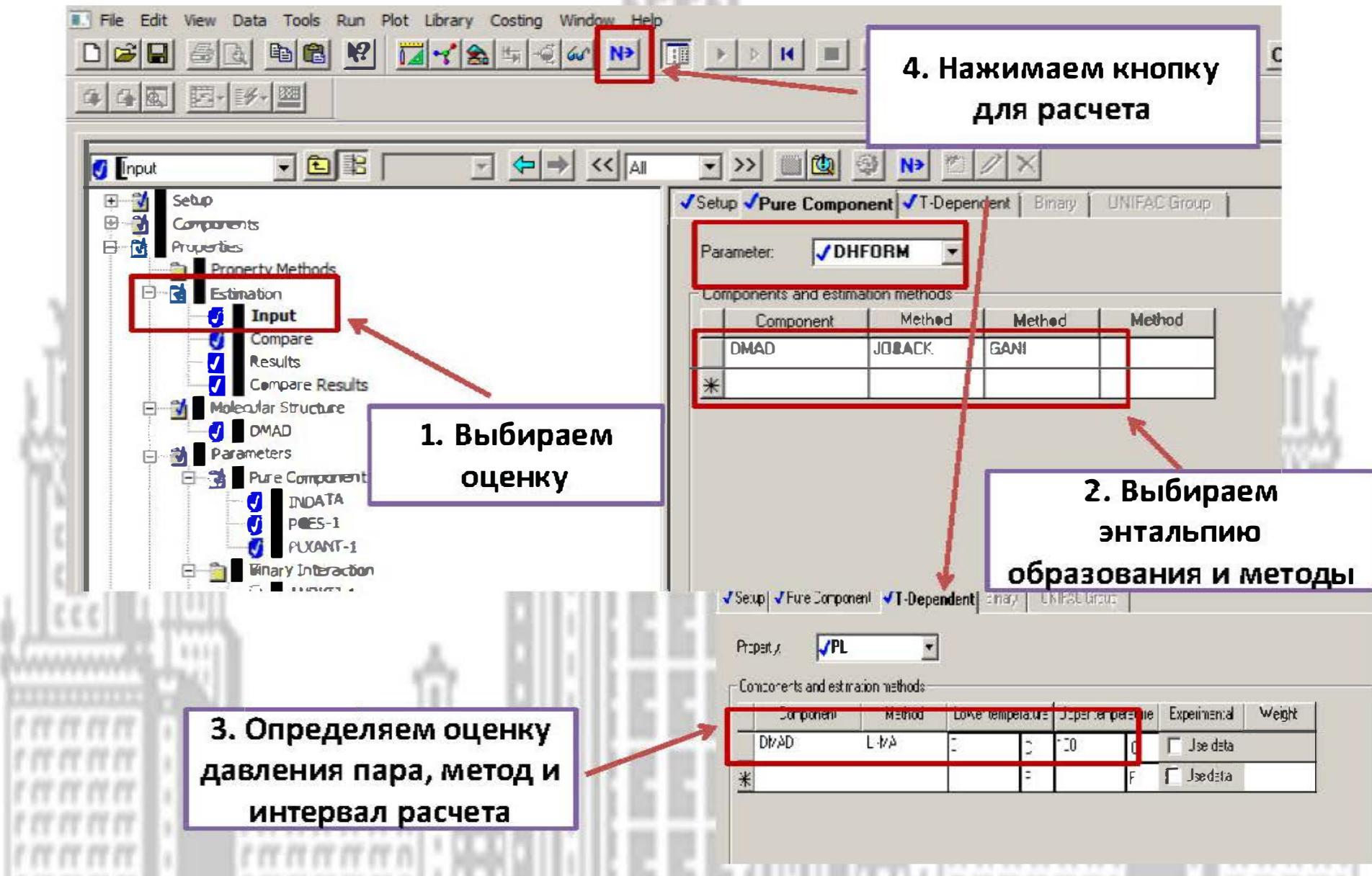
Parameters	Units	Data set	Component	Component
TB	K	1	503.7	
PC	N/sqm	1	2515150	
TC	C	1	692	
*				

1. Выбираем нужные
свойства из списка

2. Задаем значения
величин

3. Определяем
размерность

Выбираем оцениваемые величины



Полученные результаты

1. Выбираем результаты

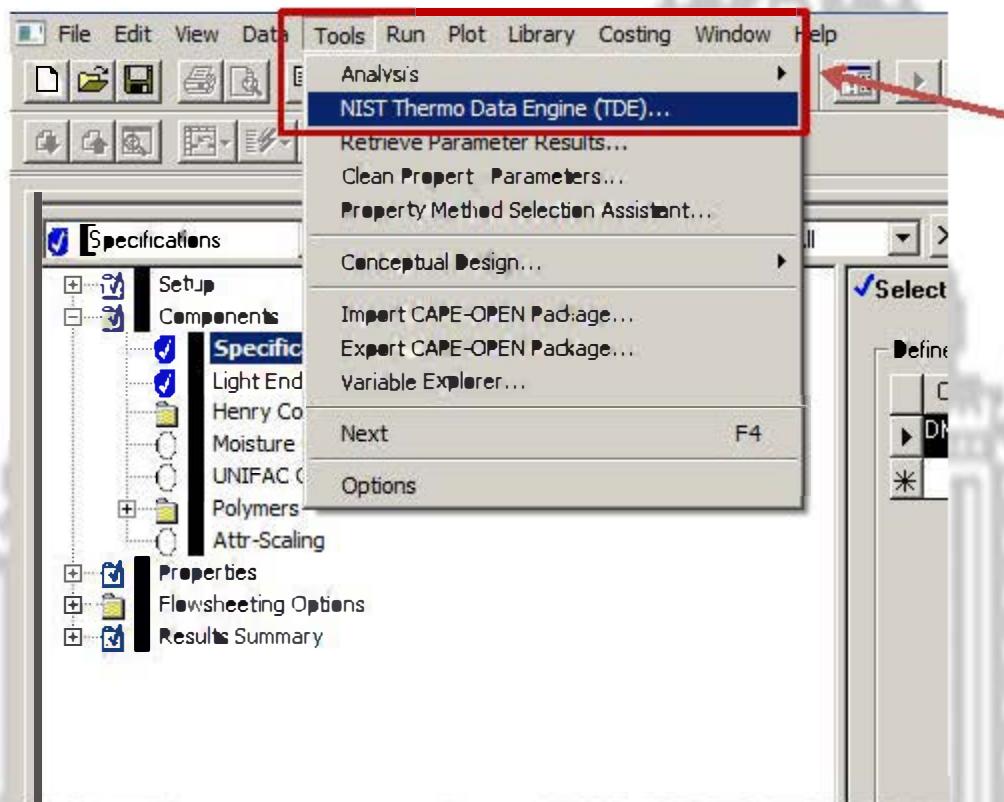
2. Смотрим результаты оценки

The screenshot shows the Aspen Plus Data Browser interface for a file named 'DMAD.apw'. The main window displays two tabs: 'Pure Component' and 'T-Dependent'. The 'T-Dependent' tab is active, showing estimated parameters for DMAD. The 'Component' dropdown is set to 'DMAD' and the 'Formula' dropdown is set to 'C8H1404'. The table lists estimated T-dependent parameters for vapor pressure, including values for PLXANT, K/N/SQM, and LI-MA. A red box highlights the first row of the table. A red arrow points from the 'Results' node in the left sidebar to the 'T-Dependent' tab. Another red arrow points from the 'T-Dependent' tab to the 'Estimated pure component parameters' table at the bottom. This table also lists DMAD properties with estimated values and methods like Joback and Gani.

PropertyName	Parameter	Estimated value	Units	Method
VAPOR PRESSURE	PLXANT	26.4855902 -4331.4262 0 -1.0241646 7.3779E-19 6 273.15 373.15	K/N/SQM	LI-MA

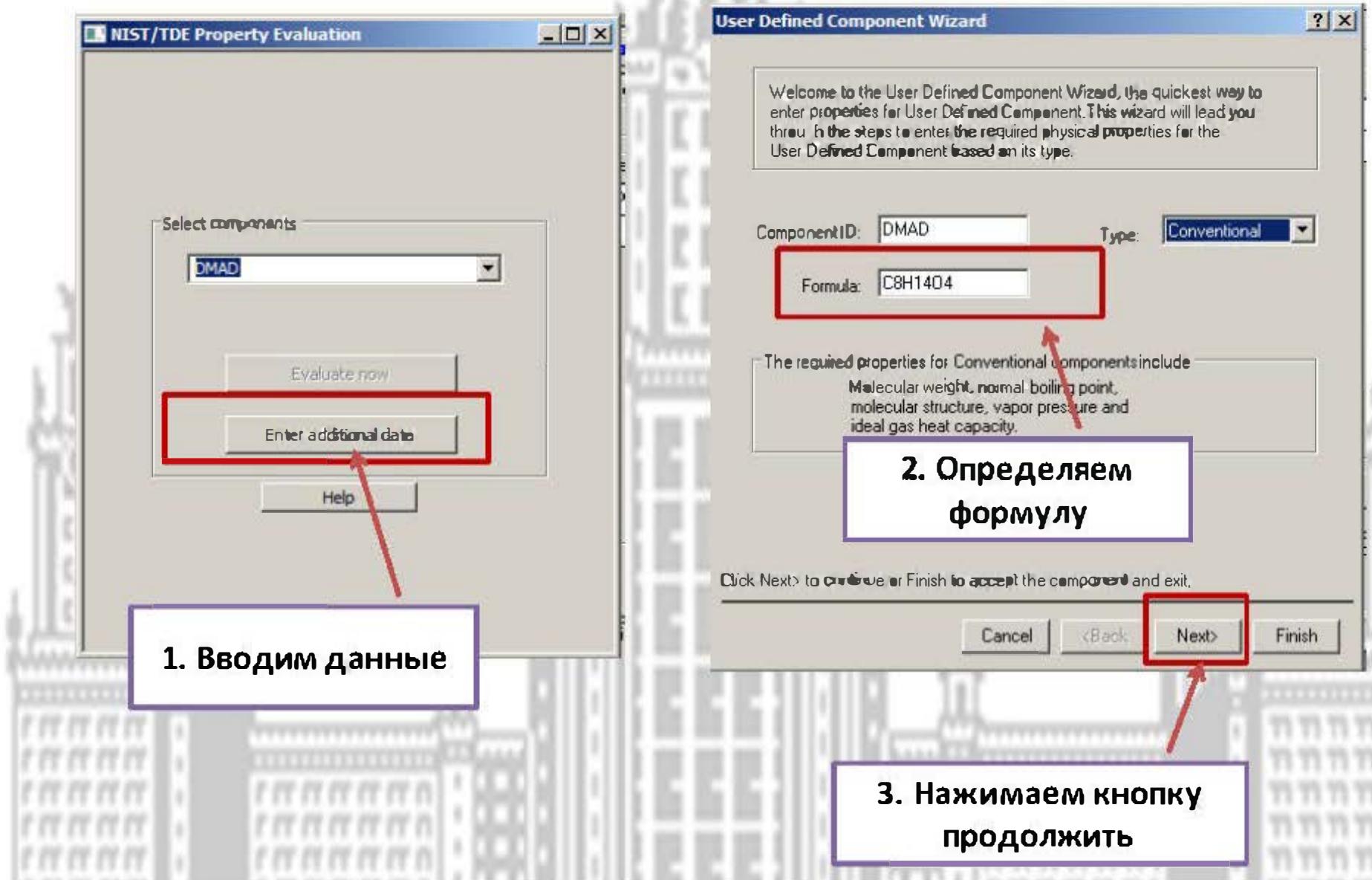
PropertyName	Parameter	Estimated value	Units	Method
STD. HT.OF FORMATION	DHFORM	-84310000 -851691000	J/KMOL	JOBACK GANI
VAPOR PRESSURE AT 1B		101325	N/SQM	LI-MA
AT 0.9xTC		2915634.05	N/SQM	LI-MA
AT TC		5698792.83	N/SQM	LI-MA

4. Использование при оценке NIST TDE



1. Выбираем из меню
Инструменты NISTTDE

Используем мастер вводимых пользователем параметров



Заносим значение известных параметров

The screenshot shows two windows of the Molecular Structure-DMAD software. The left window is titled 'Conventional Com' and the right window is titled 'Molecular Structure-DMAD'. Red arrows and boxes highlight specific actions:

- 1. Вводим известные величины** (Input known values) - A red box highlights the 'Enter available physical properties' section where molecular weight (174.1944), normal boiling point (503.7), and specific gravity at 60 deg F (1.067) are entered.
- 2. Импортируем файл структуры** (Import structure file) - A red box highlights the 'Enter Molecular structure' section with the 'Import Mol file' radio button selected. A red arrow points from this box to the 'Import Mol file' button in the right window.
- 3. Рассчитываем связи** (Calculate bonds) - A red box highlights the 'Calculate Bonds' button in the right window. A red arrow points from this box to the 'Calculate Bonds' button in the right window.
- 4. Нажимаем кнопку следующий** (Press the next button) - A red box highlights the 'Next >' button in the bottom right corner of the left window. A red arrow points from this box to the 'Next >' button in the bottom right corner of the left window.

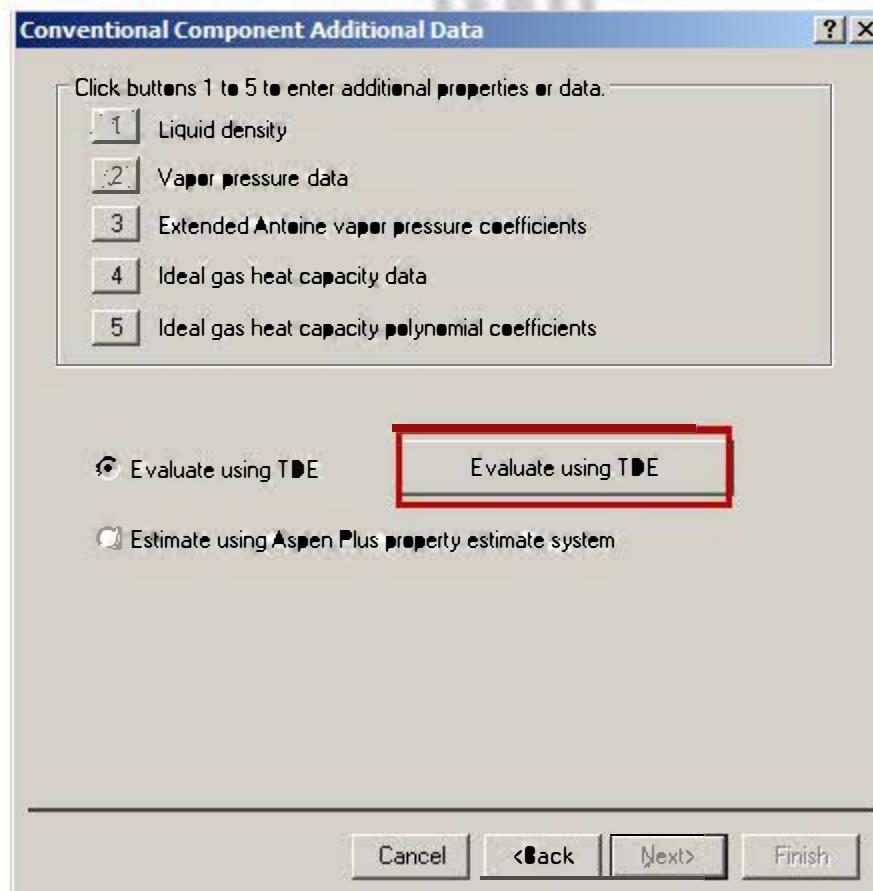
Conventional Com Window (Left):

- Component ID: 00000000000000000000000000000000
- Enter Molecular structure:
 - Import Mol file
 - Draw structure
 - Input molecule by its connectivity
- Mol file form was opened.
- Enter available physical properties:
 - Molecular weight: 174.1944
 - Normal boiling point: 503.7
 - Specific gravity at 60 deg F: 1.067
 - Standard enthalpy of formation: cal/mol
 - Standard Gibbs energy of formation: cal/mol
- Click Next > to continue or Finish to save the above properties and exit.
- Buttons: Cancel, Back, Next >, Finish

Molecular Structure-DMAD Window (Right):

- Graphical Structure: Displays a chemical structure of a diacid (e.g., succinic acid).
- Buttons:
 - Import Structure
 - Calculate Bonds

Проводим оценку всех неизвестных параметров



Просматриваем результат оценок

DMAD properties from NIST/TDE

Results | Properties | Parameters

Acentric Factor

- Critical compressibility factor
- Critical density (Liquid vs. Gas)
- Critical pressure (Liquid vs. Gas)
- Critical temperature (Liquid vs. Gas)
- Molecular weight
- Normal boiling point
- Thermal conductivity (Liquid vs. Gas)
- Vapor pressure (Liquid vs. Gas)
- Viscosity (Gas)
- Viscosity (Liquid vs. Gas)

Name	Description	Value	Units	Uncertainty
ZC	Critical compressibility factor	0.253		0.0507
PC	Critical pressure	2621621.9	N/sqm	491071.2
TC	Critical temperature	671	K	45
VC	Critical volume	0.5384	cum/kmol	-0.0124
MW	Molecular weight	174.19		
TB	Normal boiling point	489.3	K	32.9
MEGA	Pitzer acentric factor	0.64906		
MULPPDS9	PPDS9 equation for liquid viscosity	+	N.sec/sqm	
WAGNER25	TDE Wagner 25 liquid vapor pressure	-9.510295 3.03578 -5.904587 -4.54098 14.7793 671 200 671	N/sqm Unitless Unitless Unitless Unitless K K K	
KLTMLPO	ThermoML polynomials for liquid thermal	+	Watt/m-K	
MUVTMLPO	ThermoML polynomials for vapor viscosity	+	N.sec/sqm	
FAMILY	Compound family name	OTHER SATURATED ALIPHATIC		
SUBFAMILY	Compound sub family name	esters		

Reevaluate | Plot | Save to Form | Help | Close