



УДК 004.65

© 2022 г. **П.А. Сеченов**, канд. техн. наук,

И.А. Рыбенко, д-р техн. наук

(Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк)

БАЗА ДАННЫХ И ПРОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрены базы данных и программные продукты расчета термодинамических свойств индивидуальных веществ. Приведены формулы для определения термодинамических функций веществ на основе коэффициентов аппроксимационного уравнения приведенной энергии Гиббса. Представлен алгоритм учета фазовых переходов. Определены критерии автоматической проверки информации, позволяющие избежать ошибок неправильного ввода данных.

Ключевые слова: база данных, термодинамика, энтальпия, энтропия, удельная теплоемкость, энергия Гиббса, критерии проверки.

DOI: 10.22250/18142400_2022_71_1_17

Введение

Базы данных термодинамических параметров, позволяющие рассчитывать термодинамические функции индивидуальных веществ, играют существенную роль при разработке приложений, используемых в расчетах различных процессов и технологий в разных областях науки и техники.

Как правило, для накопления информации и разработки базы данных термодинамических параметров индивидуальных веществ уходит не один десяток лет. Как и авторы статей [1, 2], выделим два наиболее полных справочника (баз данных) по термодинамическим свойствам веществ. В России одним из ведущих является Термоцентр им. В.П. Глушко. По термодинамическим свойствам веществ издано 8 томов в виде книг [3], два тома которых доступны на сайте [4]. Существует и электронная версия как в виде отсканированных страниц, так и электронной базы данных [5], взятых из справочни-

ков [3, 4]. К иностранным разработкам следует отнести справочник по термодинамическим и теплофизическим свойствам веществ, количество которых составляет более 6000, разработанный Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) [6].

Что касается программных продуктов, включающих базы данных термодинамических параметров индивидуальных веществ, то существуют программы, которые не обновляются, – например, NASA CEA [7], написанная на языке Fortran с последним обновлением от 2003 г., IVTANTHERMO – термоцентр имени В.П. Глушко, последнее обновление происходило в 2003 г. Также существуют платные актуальные программы с демонстрационной версией: FactSage [8, 9], Thermo-Calc [10, 11] и HSC Chemistry [12]. Согласно электронной библиотеке e-library, за последние пять лет зарегистрировано 43 базы данных или программных продуктов по расчету термодинамических функций ограниченного количества веществ, что подтверждает актуальность данной проблемы.

Однако несмотря на многообразие программ расчета термодинамического равновесия, большинство из них имеют узкую область применения и могут быть использованы только для конкретного типа задач в определенной области знаний. К универсальным программам следует отнести лишь программные комплексы ИВТАНТЕРМО, REAL и ТЕРРА.

В связи с этим была поставлена задача разработки базы данных и программы расчета термодинамических свойств индивидуальных веществ с использованием справочников [3 – 4]. В качестве среды разработки выбрана Visual Studio 2019, объектно-ориентированный язык программирования C#. Для запуска программы в операционных системах семейства Windows потребуется установка платформы .NET Framework версии 4.7.2 и выше.

Согласно онтологическому подходу к изучению данной предметной области, приведенному в статье [13], система понятий знаний включает следующую информацию: свойства химических элементов, свойства химических веществ, свойства химических реакций, законы образования веществ из элементов и законы протекания химических реакций. С учетом этого разрабатываемая база данных будет включать модуль расчета термодинамических характеристик индивидуальных веществ и модуль представления информации в виде графиков и таблиц.

Расчет термодинамических функций веществ

В первых версиях разрабатываемой базы данных и программы [14 –16] использовались только 40 веществ, информация о которых была необходима

для решения узкой задачи – расчетов металлургических процессов. Определение термодинамических функций веществ производилось путем интегрирования, для чего требовалось большое количество информации (коэффициенты аппроксимационного уравнения теплоемкости, данные о фазовых переходах и т.д.) [17].

В статье Г.В. Белова и соавторов онлайн-базы Ивтантермо [18] приводятся уравнения (1) – (4), которые использовались и ранее в справочниках В.П. Глушко или переведенных на английский язык справочнике Л.В. Гурвича [19]. Исходными данными для расчетов являются коэффициенты аппроксимационного уравнения для приведенной энергии Гиббса и температуры фазовых переходов. Для каждого вещества на основе коэффициентов приведенной энергии Гиббса и энтальпии образования рассчитываются остальные термодинамические функции индивидуальных веществ.

Стандартная приведенная энергия Гиббса вычисляется по формуле:

$$F(T) = \frac{-(G(T) - H(0))}{T} = f_0 + f \cdot \ln X + \frac{f_{-2}}{X^2} + \frac{f_{-1}}{X} + f_1 \cdot X + f_2 \cdot X^2 + f_3 \cdot X^3, \quad (1)$$

где $G(T)$ – энергия Гиббса, Дж / (моль · К); $X = \frac{T}{10000}$, T – температура, К;

$H(0)$ – энтальпия при 298 К, Дж / (моль · К).

На основе уравнения (1) определяются остальные термодинамические функции: удельная теплоемкость, энтропия и изменение энтальпии

$$C_p(T) = c_0 + \frac{c_{-2}}{X^2} + c_1 \cdot X + c_2 \cdot X^2 + c_3 \cdot X^3, \quad (2)$$

$$S(T) = s_0 + s \cdot \ln X + \frac{s_{-2}}{X^2} + s_1 \cdot X + s_2 \cdot X^2 + s_3 \cdot X^3, \quad (3)$$

$$\frac{H(T) - H(0)}{T} = h_0 + \frac{h_{-2}}{X^2} + \frac{h_{-1}}{X} + h_1 \cdot X + h_2 \cdot X^2 + h_3 \cdot X^3. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнений (2) – (4) рассчитываются на основе коэффициентов уравнения для приведенной энергии Гиббса следующим образом:

$$\begin{array}{lll} c_0 = f; & & h_0 = f; \\ c_{-2} = 2 \cdot f_{-2}; & s_0 = f_0 + f; & h_{-2} = -2 \cdot f_{-2}; \\ c_1 = 2 \cdot f_1; & s = f; & h_{-1} = -f_{-1}; h_1 = f_1; \\ c_2 = 6 \cdot f_2; & s_{-2} = -f_{-2}; s_1 = 2 \cdot f_1; & h_2 = 2 \cdot f_2; h_3 = 3 \cdot f_3. \\ c_3 = 12 \cdot f_3. & s_2 = 3 \cdot f_2; s_3 = 4 \cdot f_3. & \end{array}$$

Знание приведенных выше теплофизических функций позволяет вычислить энтальпию при заданной температуре

$$H(T) = H(0) + \frac{h_{-2}}{X^2} + \frac{h_{-1}}{X} + h_1 \cdot X + h_2 \cdot X^2 + h_3 \cdot X^3 \cdot T, \quad (5)$$

энергию Гиббса

$$G(T) = H(0) - F(T) \cdot T, \quad (6)$$

полную внутреннюю энергию

$$U = H(T) - H(0) - n \cdot R \cdot T, \quad (7)$$

где n – количество вещества, моль; R – универсальная газовая постоянная, а также полную энтальпию

$$I(T) = \Delta_f H^0(298) + H(T) - H(0), \quad (8)$$

где $\Delta_f H^0(298)$ – энтальпия образования вещества при 298 К, Дж/моль.

Расчет вышеперечисленных функций имеет программную реализацию. База данных программы содержит информацию по термодинамическим параметрам более 2500 веществ. По формуле вещества, вводимого в поле «Имя индивидуального вещества», отображается следующая информация: энтальпия образования вещества и молярная масса, а для выбранного значения температуры рассчитываются удельная теплоемкость, приведенная энергия Гиббса, энтропия и изменение энтальпии. На рис. 1 представлена диаграмма классов взаимодействия. Интерфейс программы приведен на рис. 2.

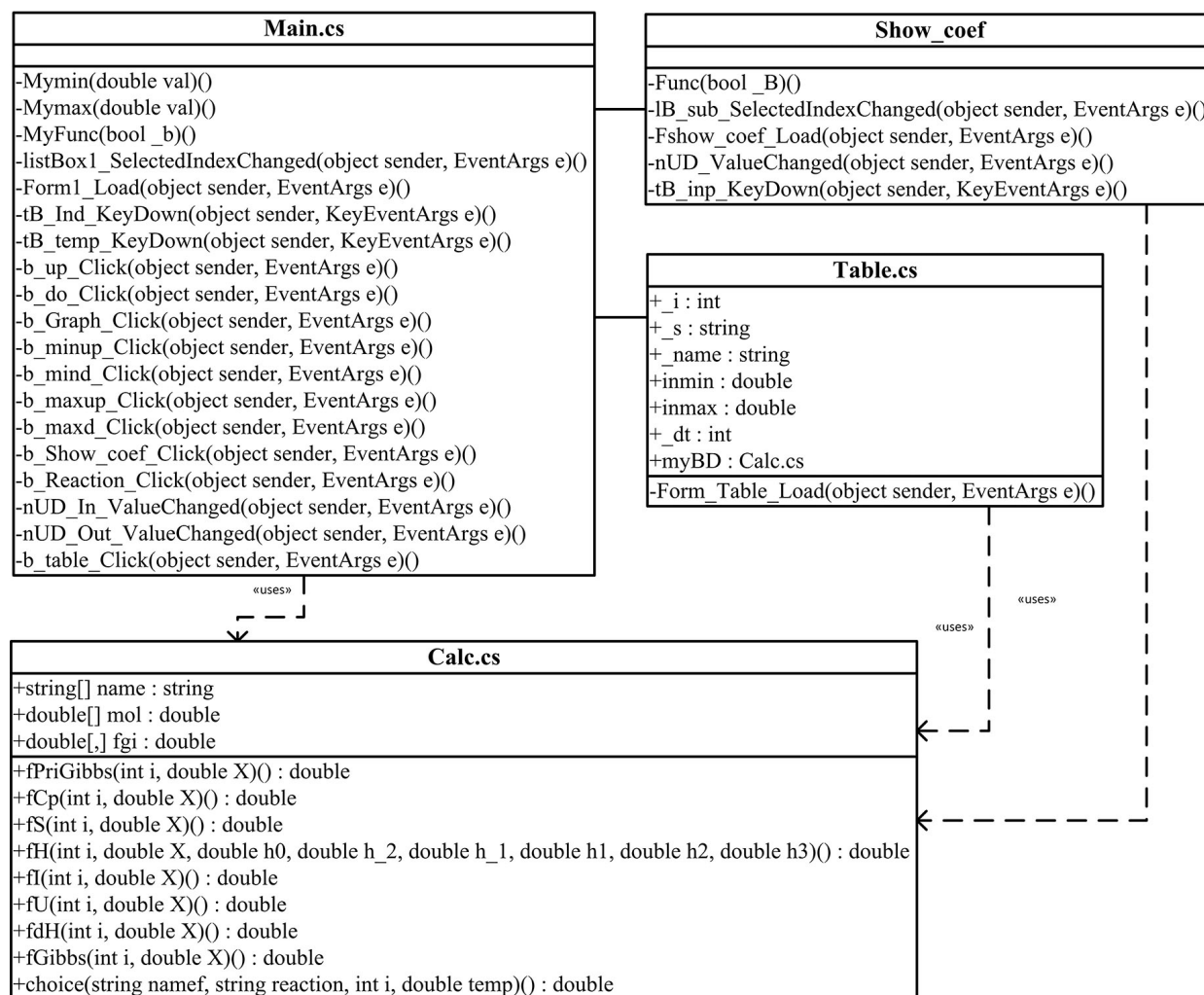


Рис. 1. UML диаграмма взаимодействия классов.

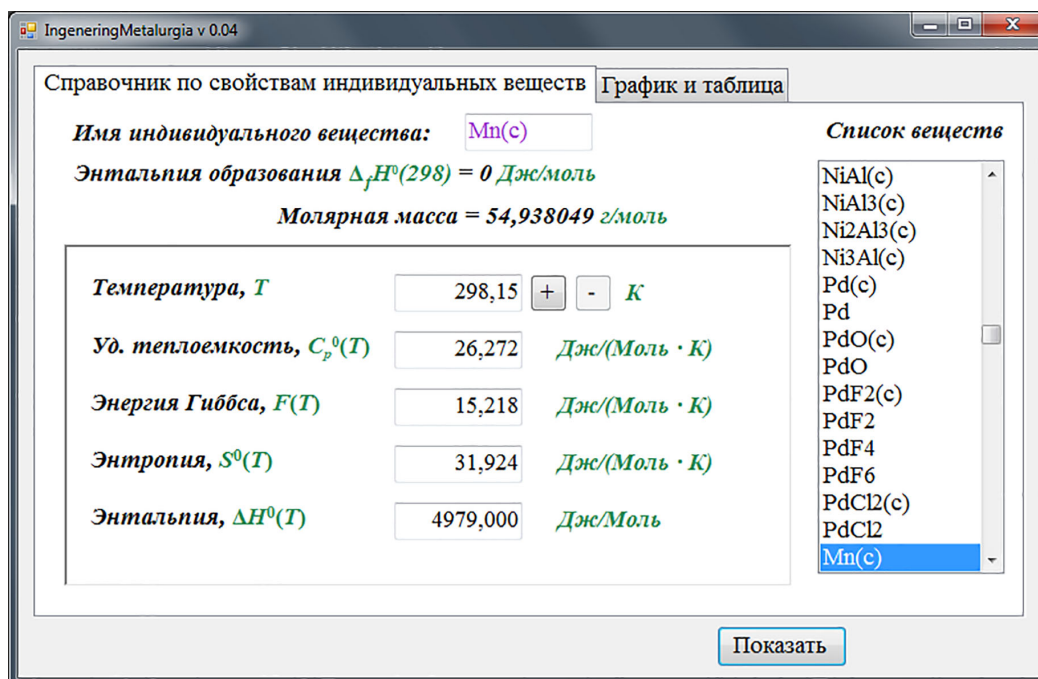


Рис. 2. Отображение термодинамических параметров выбранного вещества.

В программе выделены следующие классы: «Основной формы», «Расчет», «Таблица», «Свойства». В классе «Расчет» реализован алгоритм расчета термодинамических функций вещества: приведенной энергии Гиббса, удельной теплоемкости, энтропии, энтальпии, полной энергии, внутренней энергии, изменения энтальпии, энергии Гиббса и др. Класс «Основной формы» взаимодействует с формой «Отображения значений коэффициентов приведенной энергии Гиббса», а также с формой «Таблица», в которой отображаются основные термодинамические функции.

Представление информации в виде графиков и таблиц

Для изучения термодинамических свойств индивидуальных веществ на интервале температур предусмотрены задание интервала (начальная и конечная температура), шаг по температуре и выбор необходимой функции. На рис. 3 представлена блок-схема алгоритма расчета изменения термодинамических функций веществ в заданном температурном интервале с учетом фазовых переходов.

Сначала отбираются все записи в базе данных для заданной пользователем химической формулы вещества. Количество записей обуславливается количеством фазовых переходов. Для газов, как правило, фазовые переходы отсутствуют, поэтому в расчетах будет присутствовать только один температурный интервал. Для конденсированных веществ количество температурных интервалов может меняться от 1 до 6. На примере $\text{Na}_2\text{O}(\text{c})$ рассмотрим работу алгоритма на интервале температур от 298,15 до 2000. Согласно ис-

точнику [4], фазовые переходы находятся в интервалах: 298,15 – 1023; 1023 – 1243; 1243 – 1405 и 1405 – 2000.

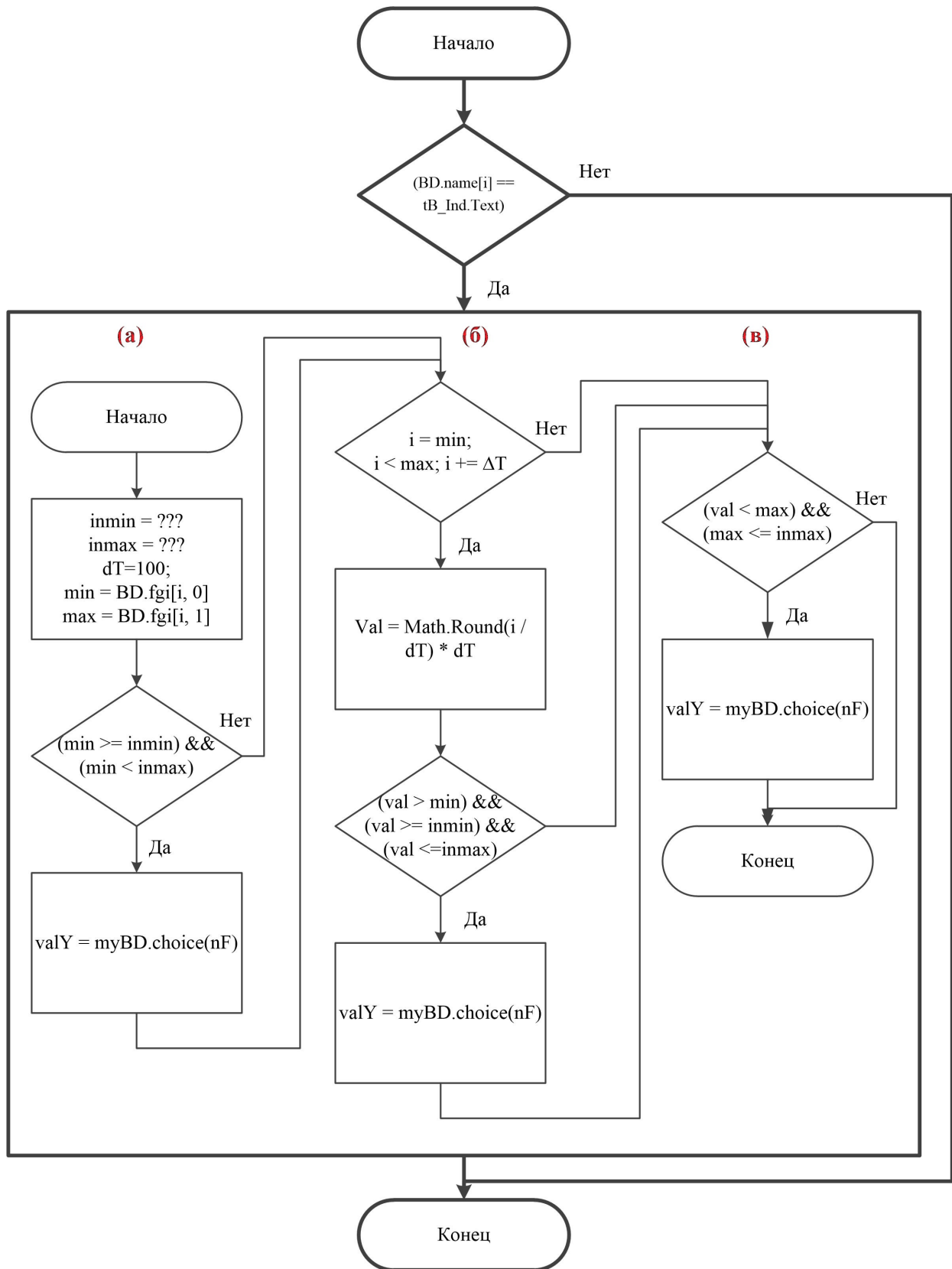


Рис. 3. Алгоритм расчета термодинамических функций веществ с учетом фазовых переходов.

В левой части (а) блок-схемы отображен случай задания начального значения интервала. В центральной части (б) рассчитываются значения на интервале с заданным шагом. В правой части (в) рассчитываются значения для конечного значения интервала (точки перехода). Таким образом, для первых двух участков температуры (298,15 – 1023 и 1023 – 1243) расчет будет выглядеть так, как показано в таблице.

Температура	(а) (начальное значение)	(б) (значения с шагом)	(в) (конечное значение)
298,15	298,15		
300		300	
...		...	
1000		1000	
1023			1023
1023	1023		
1100		1100	
1200		1200	
1243			1243

В результате расчета отображается график функции для отдельного вещества (рис. 4), а также формируется таблица, которую можно скопировать, например, в Excel для анализа и построения графиков.

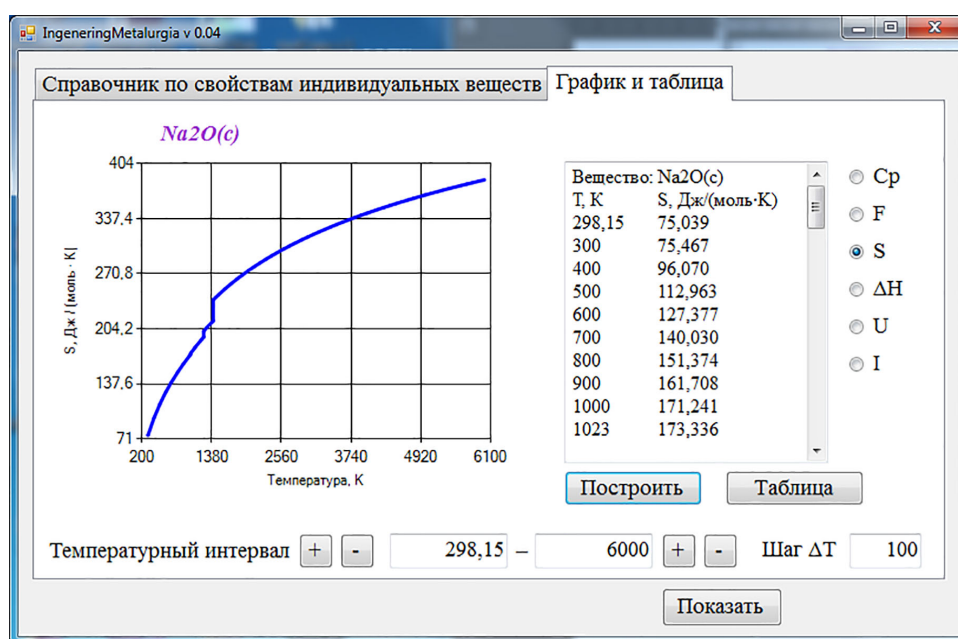


Рис. 4. Построение графика и таблицы для выбранной термодинамической функции.

В программе имеется возможность (рис. 5) вывода информации для основных функций, как в электронном справочнике [4], с добавлением двух столбцов энергии Гиббса и значением энтальпии.

Так как в базе данных более 2500 веществ с несколькими переходами, то важна проверка от ввода некорректных данных.

Т К	C ^р (Т)		Вещество: S ⁰ (Т)		Na2O (с)		H ⁰ (Т) - H ⁰ (0)
	Дж/ (К·Моль)	Ф ⁰ (Т) Дж/ (К·Моль)	Дж/ (К·Моль)	Дж/ (К·Моль)	Дж/Моль	G ⁰ (Т) Дж/ (К·Моль)	
298,15	69,123	33,452	75,039	12400,000	-424543,759	-402170,000	
300,00	69,231	33,710	75,467	12526,973	-424682,977	-402043,027	
400,00	73,931	46,820	96,070	19700,010	-433297,904	-394869,990	
500,00	77,509	58,409	112,963	27277,400	-443774,315	-387292,600	
600,00	80,645	68,731	127,377	35187,477	-455808,440	-379382,523	
700,00	83,572	78,030	140,030	43399,526	-469191,240	-371170,474	
800,00	86,388	86,501	151,374	51898,190	-483770,904	-362671,810	
900,00	89,139	94,292	161,708	60674,938	-499432,449	-353895,062	
1000,00	91,850	101,516	171,241	69724,650	-516085,874	-344845,350	
1023,00	92,469	103,107	173,336	71844,326	-520048,570	-342725,674	
1023,00	100,000	103,106	174,606	73144,600	-520047,788	-341425,400	
1100,00	100,000	108,368	181,864	80844,600	-533775,260	-333725,400	
1200,00	100,000	114,861	190,565	90844,600	-552402,976	-323725,400	
1243,00	100,000	117,541	194,085	95144,600	-560673,393	-319425,400	
1243,00	100,000	117,541	201,326	104144,600	-560673,956	-310425,400	
1300,00	100,000	121,314	205,810	109844,600	-572278,292	-304725,400	
1405,00	100,000	127,923	213,577	120344,600	-594301,395	-294225,400	
1405,00	100,000	127,923	239,200	156345,000	-594301,310	-258225,000	
1500,00	100,000	135,180	245,743	165845,000	-617339,502	-248725,000	
1600,00	100,000	142,294	252,197	175845,000	-642239,966	-238725,000	
1700,00	100,000	148,939	258,259	185845,000	-667765,837	-228725,000	
1800,00	100,000	155,172	263,975	195845,000	-693880,283	-218725,000	
1900,00	100,000	161,042	269,382	205845,000	-720550,571	-208725,000	
2000,00	100,000	166,589	274,511	215845,000	-747747,418	-198725,000	

Рис. 5. Полная таблица с основными термодинамическими функциями.

Критерии для автоматизации проверки информации в термодинамической базе данных

С целью исключения ошибок (опечаток) в базе данных термодинамических свойств и улучшения качества информации авторы [20] рекомендуют придерживаться следующих правил:

- 1) проверка на простые неравенства, основанные на физическом смысле параметров;
- 2) количественные неравенства, которые отражают возможные связи между новыми данными и информацией, уже хранящейся в базе;
- 3) проверка соответствий различного рода корреляциям типа «состав» – «свойство» для аналогичных веществ.

В качестве примера авторы статьи [20] приводят правила первой группы: значение удельной теплоемкости, энтропии, энтальпии и энтальпии образования должно быть больше 0:

$$C_p^0 > 0; S^0(T) > 0; \Delta H^0(T) > 0; \Delta_r H^0(T) > 0.$$

Правила являются простыми и легко реализуются в программе как на этапе создания базы данных, так и при расчетах в готовой программе.

В качестве примера правил второй группы выступают отношения:

$$S^0(A_n) > S^0(A); S^0(M(z)) > S^0(M(kp)),$$

где A_n – газообразный кластер; A – фрагмент кластера; M – индивидуальное вещество.

Правила второго рода сравнивают значения для одного и того же вещества в разных агрегатных состояниях. Такая проверка проводилась на этапе тестирования, в готовом продукте не используется, так как на это требуются дополнительные вычислительные ресурсы.

Заключение

Реализована база данных и программа расчета термодинамических функций для более 2500 простых веществ и соединений. Программа позволяет определить следующие функции: удельную теплоемкость, энергию Гиббса, энтропию, энтальпию, внутреннюю и полную энергию, как при заданной температуре, так и на интервале температур с учетом заданного шага по температуре. Информация отображается для отдельных веществ.

Следующим этапом предполагается создать программу для вычисления значений термодинамических функций химических реакций и равновесного состояния сложной многокомпонентной гетерогенной системы, как это показано в [21], где использовались программные продукты [8] и [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барахнин В.Б., Молородов Ю.И., Станкус С.В., Федотов А.М.* Информационные технологии для задач теплофизических свойств веществ // Информатика и системы управления. – 2013. – № 4 (38). – С. 149-157.
2. *Белов Г.В., Еркимбаев А.О., Цицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Морозов И.В.* Опыт создания теплофизических баз данных с использованием современных информационных технологий (обзор) // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58, № 4. – С. 615-633.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4 т. / В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – Т. I, кн. 1. – М.: Наука, 1978.
4. База данных Ивтантермо [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.chem.msu.ru/handbook/ivtan/welcome.html>. Дата обращения (13.11.2021).
5. Электронный справочник "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://twm.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/> Дата обращения (13.11.2021).
6. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://webbook.nist.gov>. Дата обращения (13.11.2021).
7. Chemical Equilibrium with Applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/ceaweb/>. Дата обращения (13.11.2021).
8. FactSage Courses [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.factsage.com/>. Дата обращения (13.11.2021).
9. *Bale G.W., Bélislea E., Chartranda P. etc* FactSage thermochemical software and databases // Calphad. – 2016. – Vol. 55, Part 1. – P. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>.
10. Thermo-Calc Software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://thermocalc.com/products/databases/> Дата обращения (04.11.2021).
11. *Shi P., Engström A., Höglund L. etc.* Thermo-Calc and DICTRA enhancematerials design and processing // Conference: Materials Science Forum. – 2005. – P. 475-479.

12. HSC Chemistry [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.hsc-chemistry.com/> Дата обращения (13.11.2021).
13. *Артемьева И.Л., Реитаненко Н.В.* Модульная модель онтологии органической химии // Информатика и системы управления. – 2004. – № 2(8). – С. 98-109.
14. *Сеченов П.А., Рыбенко И.А., Цымбал В.П.* Расчет термодинамических функций для имитационной модели колонного струйно-эмульсионного реактора // Кибернетика и программирование. – 2020. – № 2. – С. 33-41.
15. *Сеченов П.А., Рыбенко И.А., Цымбал В.П.* Расчет энтальпии и энтропии химических элементов в колонном струйно-эмульсионном реакторе // Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах. Труды V междунар. конф. – Новокузнецк, 2021. – С. 326-330.
16. *Сеченов П.А., Рыбенко И.А., Цымбал В.П.* Имитационное моделирование многофазных многокомпонентных систем в потоке газа // Программные продукты и системы. – 2021. – Т. 34, № 3. – С. 477-483.
17. *Ворожцова Ю.С., Слободов А.А.* Разработка базы термодинамических данных компонентов процесса гидратообразования при добыче нефти // Сборник трудов IX конгресса молодых ученых. – СПб., Университет ИТМО, 2021. – С. 268-271.
18. *Belov G.V. et al* The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface // J. Phys., 2018: Conf. Ser. 946 – 012120.
19. *Gurvich L.V.* Reference books and data banks on the thermodynamic properties of individual substances// Pure Appl. Chem. – 1989. – Vol. 61, № 6. – P. 1027-31.
20. *Иорши В.С., Белов Г.В.* О качестве информации в базах данных по термодинамическим свойствам веществ // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2006. – Т. 4. – С. 473-482.
21. *Салина В.А., Жучков В.И., Сычев А.В.* Термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы CR_2O_3 – FeO – CaO – SiO_2 – MgO – Al_2O_3 // Расплавы. – 2020. – № 6. – С. 608-615.

Статья представлена к публикации членом редколлегии А.Д. Плутенко.

E-mail:

Сеченов Павел Александрович – pavesa89@mail.ru;

Рыбенко Инна Анатольевна – rybenkoi@mail.ru.