

Источники информации о термодинамических свойствах веществ в сети интернет

77-48211/616088

08, август 2013

Белов Г.В.

УДК 544.31

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

gbelov@yandex.ru

Введение

Термодинамическое моделирование широко применяется сегодня для анализа высокотемпературных состояний и процессов при решении задач энергетики, металлургии, химической технологии. Методы, алгоритмы и программные средства, предназначенные для расчета равновесного состава и свойств сложных химически реагирующих систем подробно представлены в литературе, [1-4]. Важнейшим элементом термодинамической модели является информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ. Далее под термодинамической информацией будем подразумевать термодинамические характеристики вещества, такие, как энтальпия образования из элементов в стандартном состоянии, а также значения термодинамических функций: теплоемкость, энтропию, энтальпию, энергию Гиббса.

Требования к информации о термодинамических свойствах веществ несколько противоречивы. С одной стороны, желательно использовать в расчетах только наиболее надежные данные из проверенных источников. ненадежные данные должны быть исключены из рассмотрения. С другой стороны, исключая какое-либо вещество из модельной системы вследствие того, что данные о нем недостаточно надежны, исследователь рискует существенно исказить результаты моделирования, поскольку исключение вещества из модели подразумевает, что вещество в системе не образуется. Иными словами, исключение вещества из модели может привести к снижению качества модели и степени достоверности результатов моделирования. Таким образом, задача создания адекватной термодинамической модели является достаточно сложной и требует высокой квалификации исследователя.

До недавнего времени основными источниками информации о термодинамических свойствах веществ были справочники, [5-10]. Однако широкое распространение компьютеров и средств термодинамического моделирования привело к созданию баз данных и электронных справочников по термодинамическим свойствам веществ. Цель настоящей работы заключается в том, чтобы рассказать о наиболее надежных и полных источниках информации о термодинамических свойствах веществ. Поскольку подробные сведения о коммерческих базах данных в открытом доступе отсутствуют, мы ограничились рассмотрением общедоступных баз данных и электронных справочников. Разница между базой данных и электронным справочником условна. Можно сказать, что в базе данных приводятся только численные значения величин, а в электронном справочнике содержится более подробная информация о свойствах веществ, включающая сведения о погрешностях данных, источниках и способах их получения. Разница между электронной и бумажной версиями справочника огромна! Данные в электронной версии можно пополнять и редактировать, тогда как бумажная версия остается неизменной до следующего издания (если оно состоится).

Предлагаемый материал может быть использован как для решения прикладных задач, так и в учебном процессе для формирования у студентов навыков самостоятельной работы по поиску и применению информации о термодинамических свойствах веществ.

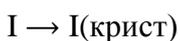
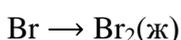
О выборе стандартного состояния.

Как известно из курса термодинамики, абсолютные значения ряда термодинамических свойств, таких как энтальпия $H(T)$, энергия Гиббса $G(T)$ и некоторых других, не могут быть определены ни экспериментально, ни теоретически. Это обстоятельство не приводит ни к каким осложнениям, поскольку для решения любых задач достаточно знать изменение термодинамических свойств при изменении параметров состояния вещества (давления или температуры) или в химических реакциях. Однако оно требует определения некоторого состояния вещества как базового или стандартного состояния, от которого могли бы отсчитываться изменения его свойств.

В свое время комиссия по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовала принять следующие определения стандартных состояний веществ, которые в течение ряда лет уже использовались в большинстве справочных изданий по химической термодинамике.

Как указано в [5], стандартным состоянием для газов является состояние гипотетического идеального газа при давлении в 1 атм (101325 Па) или 1 бар (100000 Па).

Таким образом, газ в стандартном состоянии – это идеальный газ. Для жидкостей и твердых веществ стандартным состоянием является состояние чистой жидкости или соответственно чистого кристаллического вещества при давлении в 1 атм или 1 бар. Если при данной температуре вещество может иметь несколько кристаллических модификаций, за стандартное состояние, как правило, принимается его наиболее стабильная модификация. Примеры стандартных состояний элементов



Свойства веществ в стандартных состояниях обозначаются значком $^\circ$.

Если термодинамическая система образована a элементами и при этом состоит из b компонентов, то в ней возможно протекание только $b-a$ независимых химических реакций. Поэтому для того, чтобы создать систему термодинамических величин, определяющих изменение энтальпии при любых химических реакциях (нулевой уровень отсчета энергии), необходимо принять произвольные значения энтальпии для a веществ. В соответствии с практикой, установившейся в литературе по химической термодинамике, Комиссия по термодинамике ИЮПАК рекомендовала принять, что энтальпии образования всех элементов в их стандартных состояниях равны нулю при любой температуре.

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.

В Термоцентре им. В.П. Глушко РАН уже много лет проводится работа по анализу и обработке данных о термодинамических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ. Эта информация содержится в справочниках и в машиночитаемой базе данных. Рекомендуемые данные предназначены для использования в научных исследованиях и инженерных расчетах, при постановке и планировании физико-химических исследований и натурных испытаний, в автоматизированных системах научной информации и системах автоматизированного проектирования, при подготовке специалистов в высших учебных заведениях и т.д.

Принципиальной особенностью системы ИВТАНТЕРМО, отличающей ее от подавляющего числа аналогичных баз и банков данных, является то, что накапливаемые в системе термодинамические данные не заимствуются из различных источников, а вычисляются по постоянным, отобраным в результате критического анализа и обработки всех первичных данных, имеющихся в литературе. Соответствующие обработка и расчеты выполняются с помощью комплекса методов, алгоритмов и программ, созданных при

подготовке справочного издания "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" и развиваемых его авторами в последние годы для ИВТАНТЕРМО. В настоящее время база данных содержит сведения о свойствах около 3300 веществ, образованных из 96 химических элементов.

Последнее издание справочника на русском языке было осуществлено в 1978-1982 годах в четырех томах, [5]. Каждый том состоит из двух книг, в первой книге приводится обзор источников информации, ее погрешностей, методов получения и обработки. Во второй книге приводятся рекомендуемые значения термодинамических величин и таблицы термодинамических свойств веществ в стандартном состоянии, которое соответствует давлению 1 атм = 101325 Па. Материалы 5-го и 6-го томов справочника размещены в интернете на сайте Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу

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

На рис. 1.1 показано окно главного меню, через которое осуществляется доступ к информации о свойствах веществ.

Фрагмент списка веществ, содержащих сведения о свойствах соединений выбранного элемента (Ni) показан на рис. 1.2.

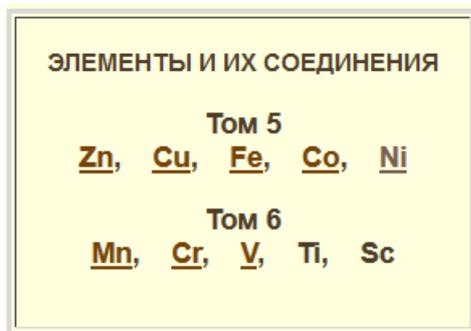


Рис. 1.1. Главное меню доступа к информации.

Никель и его соединения

Ni(к,ж)	Никель	текст	таблица
Ni(г)	Никель	текст	таблица
Ni+(г)	Положительный ион никеля	текст	таблица
Ni ₂ (г)	Диникель	текст	таблица
NiO(к,ж)	Оксид никеля	текст	таблица
NiO(г)	Оксид никеля	текст	таблица
NiH(г)	Гидрид никеля	текст	таблица
NiOH(г)	Гидроксид никеля	текст	таблица
NiOOH(к)	Оксид-гидроксид никеля	текст	таблица
Ni(OH) ₂ (к)	Дигидроксид никеля	текст	таблица
Ni(OH) ₂ (г)	Дигидроксид никеля	текст	таблица
NiF(г)	Фторид никеля	текст	таблица
NiF ₂ (к,ж)	Дифторид никеля	текст	таблица

Рис. 1.2. Фрагмент списка веществ, содержащих никель.

В справочнике приводится следующая основная информация о веществе: химическая формула, дополнительные сведения о фазовом состоянии, его название, класс точности, молекулярная масса, реакцию диссоциации (сублимации) и энтальпия этой реакции $\Delta_r H^\circ$, а также следующие термодинамические данные

$\Delta H^\circ(0)$ - энтальпия образования при $T = 0$ К,

$\Delta H^\circ(298)$ - энтальпия образования при $T = 298.15$ К,

$S^\circ_{\text{яд}}$ - составляющая ядерного спина.

В табличной форме приводятся температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$, приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и константы равновесия реакции диссоциации (сублимации) $\lg K^\circ(T)$.

В справочнике приводятся коэффициенты уравнений, аппроксимирующие значения приведенной энергии Гиббса с точностью не хуже 0.03 Дж/(моль*К) для газов и абсолютно точно для конденсированных веществ. Эти уравнения имеют вид:

$$\Phi(T) = -(G(T) - H(0)) / T = f_1 + f_2 \cdot \ln X + f_3 / X^2 + f_4 / X + f_5 \cdot X + f_6 \cdot X^2 + f_7 \cdot X^3,$$

где $X = T / 10000$.

Этим уравнениям соответствуют выражения для других термодинамических функций:

$$C_p(T) = f_2 + 2f_3/X^2 + 2f_5 \cdot X + 6f_6 \cdot X^2 + 12f_7 \cdot X^3$$

$$S(T) = f_1 + f_2 \cdot (\ln X + 1) - f_3/X^2 + 2f_5 \cdot X + 3f_6 \cdot X^2 + 4f_7 \cdot X^3$$

$$(H(T) - H(0))/T = f_2 - 2f_3/X^2 - f_4/X + f_5 \cdot X + 2f_6 \cdot X^2 + 3f_7 \cdot X^3,$$

$$H(T) = \Delta_f H^\circ(298.15) + [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - [H^\circ(298.15) - H^\circ(0)].$$

Пример статьи, содержащей информацию о никеле в конденсированном состоянии, можно найти по адресу

http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/Ni/Ni_c.html.

В табл. 1.1 приводится информация о термодинамических функциях Ni(к,ж), заимствованная из рассматриваемого электронного ресурса.

Табл. 1.1. Термодинамические функции Ni(к,ж).

Класс точности 4-D		Никель Ni(к,ж)				Таблица 2022
		Ni[C,L=NI]		$\Delta_f H^\circ = 421.961 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg K^\circ(T)$	T
K	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			K
100.000	13.630	2.360	7.440	.508	-213.4972	100.000
200.000	22.470	8.195	20.180	2.397	-102.7917	200.000
298.150	25.990	13.818	29.870	4.786	-66.3314	298.150
300.000	26.045	13.914	30.031	4.835	-65.8732	300.000
400.000	28.460	18.958	37.873	7.566	-47.4242	400.000
500.000	30.922	23.417	44.473	10.528	-36.3666	500.000
600.000	35.017	27.427	50.436	13.805	-29.0065	600.000
631.000	36.860	28.603	52.244	14.918	-27.2012	631.000
670.000	30.826	30.039	54.219	16.201	-25.1691	670.000
700.000	30.871	31.103	55.570	17.127	-23.7608	700.000
800.000	31.210	34.426	59.712	20.229	-19.8327	800.000
900.000	31.747	37.445	63.417	23.375	-16.7821	900.000
1000.000	32.406	40.214	66.796	26.582	-14.3456	1000.000
1100.000	33.146	42.774	69.918	29.859	-12.3556	1100.000
1200.000	33.940	45.159	72.836	33.213	-10.7007	1200.000
1300.000	34.773	47.394	75.586	36.649	-9.3035	1300.000
1400.000	35.634	49.502	78.194	40.169	-8.1089	1400.000
1500.000	36.515	51.498	80.682	43.776	-7.0764	1500.000
1600.000	37.412	53.397	83.067	47.472	-6.1758	1600.000
1700.000	38.321	55.210	85.363	51.259	-5.3836	1700.000
1728.000	38.578	55.704	85.991	52.336	-5.1787	1728.000
1728.000	43.100	55.704	96.118	69.836	-5.1787	1728.000
1800.000	43.100	57.355	97.878	72.940	-4.7033	1800.000
1900.000	43.100	59.550	100.208	77.250	-4.1054	1900.000
2000.000	43.100	61.639	102.419	81.560	-3.5700	2000.000
2100.000	43.100	63.631	104.522	85.870	-3.0881	2100.000

2200.000	43.100	65.536	106.527	90.180	-2.6522	2200.000
2300.000	43.100	67.360	108.442	94.490	-2.2563	2300.000
2400.000	43.100	69.110	110.277	98.800	-1.8953	2400.000
2500.000	43.100	70.792	112.036	103.110	-1.5650	2500.000
2600.000	43.100	72.411	113.727	107.420	-1.2617	2600.000
2700.000	43.100	73.972	115.353	111.730	-.9824	2700.000
2800.000	43.100	75.478	116.921	116.040	-.7245	2800.000
2900.000	43.100	76.933	118.433	120.350	-.4856	2900.000
3000.000	43.100	78.341	119.894	124.660	-.2640	3000.000
3100.000	43.100	79.704	121.307	128.970	-.0578	3100.000
3200.000	43.100	81.026	122.676	133.280	.1344	3200.000
3300.000	43.100	82.308	124.002	137.590	.3140	3300.000
3400.000	43.100	83.553	125.289	141.900	.4820	3400.000
3500.000	43.100	84.764	126.538	146.210	.6395	3500.000
3600.000	43.100	85.941	127.752	150.520	.7874	3600.000
3700.000	43.100	87.087	128.933	154.830	.9265	3700.000
3800.000	43.100	88.204	130.083	159.140	1.0575	3800.000
3900.000	43.100	89.292	131.202	163.450	1.1811	3900.000
4000.000	43.100	90.353	132.293	167.760	1.2978	4000.000
4100.000	43.100	91.389	133.358	172.070	1.4081	4100.000
4200.000	43.100	92.401	134.396	176.380	1.5126	4200.000
4300.000	43.100	93.389	135.410	180.690	1.6116	4300.000
4400.000	43.100	94.356	136.401	185.000	1.7055	4400.000
4500.000	43.100	95.301	137.370	189.310	1.7948	4500.000
4600.000	43.100	96.226	138.317	193.620	1.8796	4600.000
4700.000	43.100	97.131	139.244	197.930	1.9604	4700.000
4800.000	43.100	98.018	140.151	202.240	2.0373	4800.000
4900.000	43.100	98.887	141.040	206.550	2.1106	4900.000
5000.000	43.100	99.739	141.911	210.860	2.1806	5000.000
$M = 58.7$						
$\Delta H^\circ(0) = .000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$						
$\Delta H^\circ(298.15 \text{ К}) = .000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$						
$S^\circ_{\text{яд}} = 6.982 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$						
$\Phi^\circ(T) = 12.6094133332 + 5.156 \ln x - 0.0001695 x^{-2} + 0.0847192250708 x^{-1} + 689.115 x - 4995.8 x^2 + 21284.83333333 x^3$ ($x = T \cdot 10^{-4}$; $298.15 < T < 631.00 \text{ К}$)						
$\Phi^\circ(T) = -3142.98148653 - 1446.492 \ln x + 1.11265 x^{-2} - 98.8650422597 x^{-1} + 7325.34 x$ ($x = T \cdot 10^{-4}$; $631.00 < T < 670.00 \text{ К}$)						
$\Phi^\circ(T) = 85.6682936887 + 21.414 \ln x + 0.006572 x^{-2} - 0.164318394478 x^{-1} + 48.39 x$ ($x = T \cdot 10^{-4}$; $670.00 < T < 1728.00 \text{ К}$)						
$\Phi^\circ(T) = 128.685480571 + 43.1 \ln x + 0.46408 x^{-1}$ ($x = T \cdot 10^{-4}$; $1728.00 < T < 5000.00 \text{ К}$)						

2. Термические константы веществ.

Электронная версия справочника "Термические константы веществ" разработана на базе хорошо известного справочного издания [7], которое было создано под научным

руководством выдающегося конструктора ракетных двигателей академика В.П. Глушко. Подготовка этого издания проводилась группой из 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. Издание представляет собой набор критически отобранных и согласованных термодинамических величин (энтальпии и энергии Гиббса образования соединений; энтальпии, энтропии и теплоемкости при температуре 298.15 К; энтальпии образования и энергии диссоциации при 0 К; температуры и энтальпии фазовых переходов; кристаллографические структуры; критические параметры; потенциалы ионизации и сродства к электрону) всех исследованных неорганических, простых органических и металлоорганических соединений. Для всех рекомендуемых величин приводятся погрешности. Библиография включает больше 51500 ссылок.

В базе данных содержится информация о значениях следующих термических констант из Справочника.

- энтальпия образования при 0 К из элементов в стандартных состояниях ($\Delta H^{\circ}f_0$),
- энтальпия образования при 298.15 К из элементов в стандартных состояниях ($\Delta H^{\circ}f_{298.15}$),
- изобарный потенциал образования при 298.15 К из элементов в стандартных состояниях ($\Delta G^{\circ}f_{298.15}$),
- энергия диссоциации газообразных веществ на атомы или энергия атомизации кристаллических веществ при 0 К (D_0),
- изменение энтальпии между 0 К и 298,15 К ($H^{\circ}_{298.15} - H^{\circ}_0$),
- энтропия при 298.15 К ($S^{\circ}_{298.15}$),
- теплоемкость при постоянном давлении при 298.15 К ($C_p^{\circ}_{298.15}$), в том числе параметры тройных точек,
- температуры и изменения энтальпии при полиморфных превращениях,
- температуры и изменения энтальпии при плавлении кристаллических веществ,
- температуры кипения и изменения энтальпии при испарении в точке кипения,
- изменения энтальпии при испарении или сублимации при 298.15 К, 0 К или при других температурах,
- давления паров при температурах фазовых переходов (P), или давления для тройных точек,
- изменение энтропии при фазовых переходах (ΔS),

- критические давление и температура.

В тех случаях, когда это позволили имеющиеся в литературе данные, для принятых в Справочнике констант были оценены погрешности, которые также включены в состав базы данных.

Кроме того, в Справочнике содержатся таблицы литературных ссылок и список литературы. Эти сведения также содержатся в базе данных. В таблицах литературных ссылок приведены номера ссылок на работы, в которых измерялись значения рассматриваемой термической константы или величин, необходимых для ее вычисления, а также важнейшие работы, в которых эти данные анализируются. В таблицах литературных ссылок отдельно указаны источники информации о значениях

- энтальпии образования (ΔH_f°),
- изобарного потенциала образования (ΔG_f°),
- энергии диссоциации (D_0),
- термодинамических функций (S , C_p , $H - H^\circ$),
- температур фазовых переходах,
- изменений энтальпии при фазовых переходах.

В базе данных хранятся сведения о значениях термических констант следующих веществ из Справочника.

1. Неорганические вещества, включая растворы в воде, неорганических, а также органических растворителей, содержащих не более двух атомов углерода; радикалы; ионы в газообразном состоянии и в растворах; комплексные соединения с лигандами, содержащими не более двух атомов углерода; соединения переменного состава.
2. Органические вещества, содержащие не более двух атомов углерода, а также вещества (нециклические), в которых имеются органические группы, содержащие не более двух атомов углерода, и в которых, помимо органических групп, имеются любые элементы, кроме С, Н, О и галогенов.

Материал в Справочнике представлен в виде таблиц, причем каждый элемент и его соединения рассматриваются в отдельной таблице. Данная структура представления информации была сохранена при создании электронной версии Справочника.

Наконец, в состав электронной версии включены три приложения Справочника, в которых приводятся дополнительные сведения для некоторых веществ, рассматриваемых в соответствующем выпуске:

1. симметрия и структурные типы кристаллических веществ;
2. потенциалы ионизации веществ;

3. критические постоянные веществ.

Приложение 1 (симметрия и структурные типы кристаллических веществ) содержит следующие сведения

- формула вещества;
- состояние;
- сингония;
- класс симметрии;
- пространственная группа;
- структурный тип;
- ссылки на литературу.

Приложение 2 содержит информацию о потенциалах ионизации некоторых веществ, рассматриваемых в соответствующем выпуске, с указанием литературных источников.

В приложении 3 приведены сведения, относящиеся к критической точке (T_{cr} , P_{cr} , V_{cr}) для некоторых веществ, рассматриваемых в соответствующем выпуске. Сведения об источниках литературы также приводятся.

Электронный справочник находится в сети интернет по адресу

<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>

Пример представления информации о веществе приводится на рис. 2.1. Каждая физическая величина, выделенная синим цветом, снабжена комментариями об источнике информации, рис. 2.2.

Электронный справочник ТКВ не содержит сведения о термодинамических функциях.

Вещество: Fe₂O₃

Состояние	Термические параметры	
κΓ'', гекс. (alpha, hematite)	$DH^{\circ}f_0$, кДж/моль	-815.737±8.368
κΓ'', гекс. (alpha, hematite)	D_0 , кДж/моль	2385.386±5.020
κΓ', гекс. (alpha, hematite)	$DH^{\circ}f_{298.15}$, кДж/моль	-822.156±4.184
κΓ', гекс. (alpha, hematite)	$DG^{\circ}f_{298.15}$, кДж/моль	-740.337
κΓ', гекс. (alpha, hematite)	$H^{\circ}_{298.15} - H^{\circ}_0$, Дж/моль	15564.48±41.84
κΓ', гекс. (alpha, hematite)	$S^{\circ}_{298.15}$, Дж/моль·К	87.445±2.092
κΓ', гекс. (alpha, hematite)	$CP_{298.15}$, Дж/моль·К	103.763±0.209
аморф.	$DH^{\circ}f_{298.15}$, кДж/моль	-688.268

Рис. 2.1. Пример представления информации о веществе в электронном справочнике ТКВ.

Список литературы

[База данных ТКВ] [Параметры и определения] [Поиск и просмотр информации]

- [6:563] Комаров В. Ф., Олейников Н. Н., Третьяков Ю. Д., Известия Академии Наук СССР. Серия неорганические материалы (СССР) 1967, 3, 1064
- [6:609] Кочнев М. И., Гельд П. В., Есин О. А., Серебренников Н. Н., Труды Уральского политехнического института им. С. М. Кирова (СССР) 1954, № 49, 163
- [6:964] Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Bulletin of Chemical Thermodynamics (США) 1959, 2, 32
- [6:965] Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Вестник Московского университета, серия химическая (СССР) 1959, № 2, 217
- [6:1113] Третьяков Ю. Д., Хомяков К. Г., Журнал неорганической химии (СССР) 1962, 7, 1219
- [6:1209] Чижииков Д. М., Цветков Ю. В., Казенас Е. К., Доклады Академии наук СССР (СССР) 1969, 189, 1318

Рис. 2.2. Список источников информации об одном из параметров.

3. База данных Chemistry Webbook.

База данных NIST (National Institute of Standards and Technology, США) Chemistry Webbook является одним из крупнейших электронных справочников по физико-химическим свойствам веществ. База находится по адресу webbook.nist.gov и содержит информацию о термодинамических свойствах более 7000 органических и неорганических веществ:

- энтальпию образования, энтальпию сгорания, теплоемкость, энтропию, температуры и энтальпии фазовых переходов, давления паров;
- тепловой эффект и величину изменения энергии Гиббса для 8000 химических реакций;
- инфракрасные спектры для 16000 соединений;
- электронные и колебательные спектры 5000 веществ;
- спектроскопические параметры 600 двухатомных молекул.

Электронный справочник webbook распространяется в рамках программы Standard Reference Data. Основной массив информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ составляют данные справочников [8,9].

Известный справочник по термодинамическим свойствам JANAF создавался в интересах оборонной промышленности США (JANAF - акроним Joint Army Nave Air Force). Первоначально данные справочника использовались для расчета характеристик ракетных двигателей. Позднее оказалось, что эти данные можно использовать и для анализа процессов в других энергетических установках, а также для анализа геохимических процессов. Поэтому работы по получению информации о свойствах индивидуальных веществ стали финансироваться министерством энергетики США.

Для конденсированных веществ в справочнике приводятся данные, относящиеся как к стабильному, так и к метастабильному состоянию, что позволяет использовать их для построения фазовых диаграмм.

Представление информации о термодинамических свойствах в электронном справочнике Chemistry Webbook.

Справочник содержит данные о свойствах вещества в стандартном состоянии (298.15 К, 1 бар) - энтальпию образования и энтропию вещества, погрешности, источник данных. Пример представления информации приводится в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Термохимические свойства CO₂ в стандартном состоянии.

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-393.51 ± 0.13	kJ/mol	Review	Cox, Wagman, et al., 1984	CODATA Review value
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-393.52	kJ/mol	Review	Chase, 1998	Data last reviewed in September, 1965
Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$S^\circ_{\text{gas}, 1 \text{ bar}}$	213.785 ± 0.010	J/mol*K	Review	Cox, Wagman, et al., 1984	CODATA Review value
$S^\circ_{\text{gas}, 1 \text{ bar}}$	213.79	J/mol*K	Review	Chase, 1998	Data last reviewed in September, 1965

Сведения о термодинамических функциях приводятся в виде коэффициентов аппроксимирующего полинома (уравнение Шомейта)

$$C_p^\circ = A + B^*t + C^*t^2 + D^*t^3 + E/t^2. \quad (3.1)$$

Информацию о температурной зависимости изменения энтальпии и энтропии можно получить при помощи следующих соотношений

$$H^\circ - H^\circ_{298.15} = A^*t + B^*t^2/2 + C^*t^3/3 + D^*t^4/4 - E/t + F - H, \quad (3.2)$$

$$S^\circ = A^*\ln(t) + B^*t + C^*t^2/2 + D^*t^3/3 - E/(2^*t^2) + G, \quad (3.3)$$

где

C_p = теплоемкость, (Дж/моль*К),

H° = стандартная энтальпия (кДж/моль),

S° = стандартная энтропия (Дж/моль*К),

t = температура (К) / 1000.

Значения коэффициентов приводятся в табличной форме, в качестве примера, см. табл. 3.2.

Табл. 3.2. Коэффициенты уравнения Шомейта для CO₂.

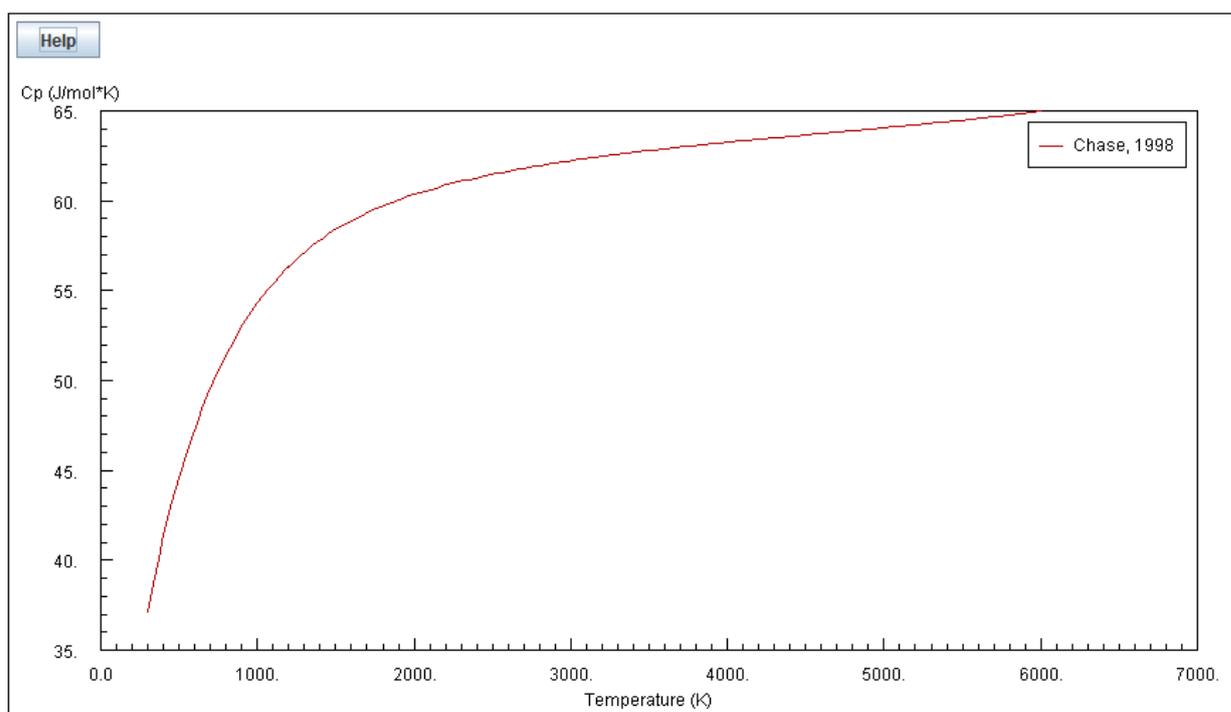
T (K)	298. - 1200.	1200. - 6000.
A	24.99735	58.16639
B	55.18696	2.720074
C	-33.69137	-0.492289
D	7.948387	0.038844
E	-0.136638	-6.447293
F	-403.6075	-425.9186
G	228.2431	263.6125
H	-393.5224	-393.5224
Источник	Chase, 1998	Chase, 1998
Примечание	Data last reviewed in September, 1965	Data last reviewed in September, 1965

В рамках среды Chemistry Webbook информация о веществе может быть представлена в виде таблиц, табл. 3.3, или графиков, рис. 3.1.

Как следует из структуры таблицы функций, для ее построения использовались формулы (3.1)-(3.3), а не оригинальные таблицы. Можно отметить также фиктивный фазовый переход для газообразного вещества - разрыв теплоемкости в точки стыковки полиномов (1200 К), слева теплоемкость равна 56.35 Дж/(моль*К), а справа 56.31 Дж/(моль*К). Это недостаток аппроксимации данных, который может неблагоприятно сказаться при решении некоторых задач горения.

Табл. 3.3. Термодинамические функции CO₂.

T (К)	C_p (Дж/моль*К)	S° (Дж/моль*К)	$-(G^\circ - H^\circ_{298.15})/T$ (Дж/моль*К)	$H^\circ - H^\circ_{298.15}$ (кДж/моль)
298.	37.12	213.8	213.8	-0.01
300.	37.22	214.0	213.8	0.07
400.	41.34	225.3	215.3	4.00
500.	44.61	234.9	218.3	8.31
600.	47.32	243.3	221.8	12.91
700.	49.57	250.8	225.4	17.75
800.	51.44	257.5	229.0	22.81
900.	53.00	263.6	232.5	28.03
1000.	54.30	269.3	235.9	33.40
1100.	55.40	274.5	239.2	38.89
1200.	56.35	279.4	242.3	44.47
1200.	56.31	279.4	242.3	44.47
1300.	57.14	283.9	245.4	50.15
1400.	57.83	288.2	248.3	55.89
1500.	58.40	292.2	251.1	61.71
1600.	58.90	296.0	253.8	67.57
1700.	59.33	299.6	256.3	73.48
1800.	59.70	303.0	258.8	79.44
1900.	60.04	306.2	261.2	85.42
2000.	60.34	309.3	263.6	91.44

Рис. 3.1. Температурная зависимость теплоемкости CO₂.

К сожалению, на сайте NIST в свободном доступе находится далеко не вся информация о свойствах веществ. Значительная часть ее доступна только на коммерческой основе.

4. База данных программного комплекса FACTSAGE.

Программный комплекс FACTSAGE является одним из наиболее мощных средств термодинамического моделирования. Комплекс создается более 20 лет силами коллектива сотрудников Thermfact/CRCT (Монреаль, Канада) и GTT-Technologies (Аахен, Германия). В состав комплекса входят средства моделирования (расчет термодинамического равновесия сложных химически реагирующих систем, расчет и построение фазовых диаграмм и т.д.), а также набор баз данных, в которых содержатся параметры термодинамических моделей. На сайте <http://factsage.com/> предоставляется доступ к некоторым базам данных. В частности, в открытом доступе возможна работа с базой данных по термодинамическим свойствам веществ FactPS, содержащей сведения о свойствах около 4800 соединений в газообразном и конденсированном состоянии.

Доступ к online сервисам FACTSAGE находится по адресу

<http://www.crct.polymtl.ca/factweb.php>

Сервис "Compound-web" предоставляет список веществ, сведения о термодинамических свойствах которых есть в базе FactPS. Для получения списка веществ нужно задать перечень элементов, из которых могут состоять вещества. Пример вывода списка веществ, образованных Fe и O приводится на рис. 4.1.

На рис. 4.2 показана таблица с информацией о фазах и температурных интервалах, для которых в базе данных содержится информация о выбранном (FeO) веществе.

На рис. 4.3 приводится фрагмент таблицы термодинамических функций FeO(тв). В таблице 4.3 G – стандартное значение энергии Гиббса, которое вычисляется по формуле

$$G^{\circ}(T) = H^{\circ}(T) - T \cdot S^{\circ}(T).$$

Сервис "Reaction-Web" служит для построения таблиц термодинамических свойств индивидуального вещества или уравнения химической реакции для стандартного состояния.

При помощи сервиса "Reaction-Web plus" можно получить ту же информацию, что в сервисе "Reaction-Web", но для произвольного состояния.

Окно для ввода вещества или уравнения реакции показано на рис. 4.4, предполагается, что нас интересуют свойства CO₂ при давлении 8 бар и варьируемой

температуре. В следующем окне задается температура (в нашем случае это 1000 К) и выполняется расчет, см. рис. 4.5. В таблице приводятся значения энтальпии, энергии Гиббса, энтропии, теплоемкости и объем заданного количества вещества.

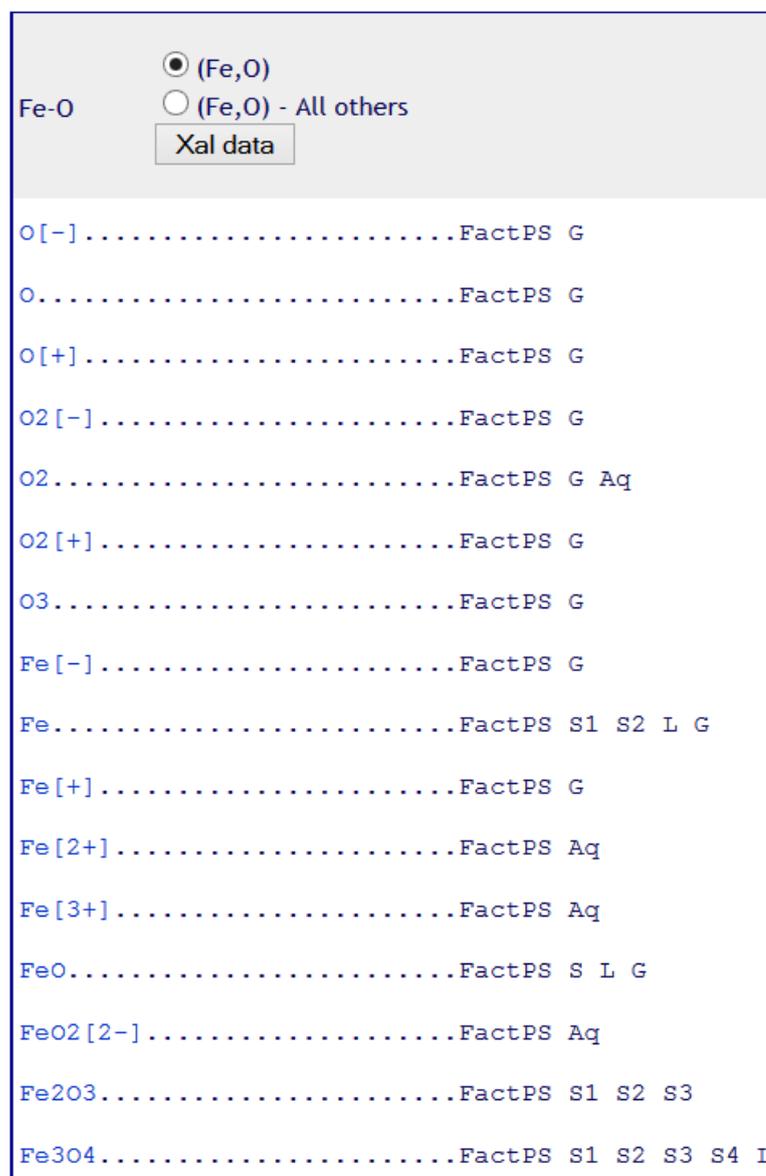


Рис. 4.1. Список веществ, образованных Fe и O.

Units
K ▾
mole ▾
joule ▾
bar ▾
litre ▾

Reactants

+
=
+

Amount	Species	Phase	T	P	Activity
	CO2	most stable ▾	T	8	1.0

Non standard states
 Next >>

Рис. 4.4. Окно ввода вещества или уравнения реакции.

Reaction
 CO2
 (T, 8 (BAR))

T(K)	P(BAR)	Activity X	H (J)	G (J)	Vol (l)	S (J/K)	Cp (J/K)	T
1000								
----- CO2(g) -----								
1000.00			-360123.3	-612243.3	1.0393E+01	252.120	54.281	

Calculate
<< Back
Download TXT file
Clear

Рис. 4.5. Термодинамические свойства CO₂ при $T = 1000$ К, $p = 8$ бар.

Заключение

Рассмотрены три электронных справочника и база данных по термодинамическим свойствам веществ. Электронный справочник "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" содержит наиболее полную и достоверную информацию для относительно небольшого круга веществ. Помимо числовой информации приводятся сведения об источниках данных и их погрешностях. К недостаткам этого справочника можно отнести отсутствие информации о веществах в метастабильном состоянии.

Электронный справочник "Термические константы веществ" содержит ограниченный набор сведений для очень большого числа веществ. Он может быть полезен для получения оценок, когда нет никакой другой информации о термодинамических свойствах вещества.

Электронный справочник Chemistry Webbook аналогичен справочнику "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", однако он более удобен в работе, поскольку позволяет представлять информацию о термодинамических функциях веществ в виде таблиц и графиков.

База данных FactPS также достаточно удобна в работе, однако предоставляет только числовую информацию. Сведения об источниках данных и их погрешностях недоступны.

Мы не включили в обзор предметно-ориентированную базу данных, которая находится в сети интернет по адресу

<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>

поскольку в ней представлены только коэффициенты полинома, аппроксимирующего температурную зависимость термодинамических функций индивидуальных веществ. Эта база может представлять интерес только для узкого круга специалистов, занимающихся вопросами горения.

Список литературы

1. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. - М.: Металлургия, 1994. - 352 с.
2. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых установках / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, В.Г. Крюков, В.И. Наумов. - М.: Наука, 1989. - 256 с.
3. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. - М.: Научный Мир, 2002.-184с.
4. Smith W.R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. – N.-Y.: John Wiley, 1982. – 364 p.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание //Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. - М.: Наука, 1982. - Т.1 –823 с.
6. Gurvich L.V., Veitz I.V., Bergman G.A. Thermodynamic Properties of Individual Substances. – N.-Y.: Hemisphere Pub. Comp., 1989. - V.1 - 825p.
7. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. акад. В.П. Глушко.- М.: ВИНТИ, 1965. - Т.1- 185 с.

8. Chase M.W., Curnutt J.L., Hu A.T., Prophet H., et al. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition, 1985.
9. Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.
10. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. - Berlin: Springer-Verlag, 1991.-2412 p.