

УДК 536+541.1

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННОЙ ДОСТОВЕРНОСТИ
И СОГЛАСОВАННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
И БАЗ ДАННЫХ**

А.А. Слободов, А.А. Сочагин, Е.Б. Качер, Д.В. Кремнев, М.А. Радин

На основании предложенного подхода к ортогональному представлению термодинамических функций веществ разработан метод и построено соответствующее термодинамическое описание температурной зависимости изобарной теплоемкости. Показана его большая эффективность – как с формальных позиций математического и термодинамического описания, так и с точки зрения достоверности получаемых результатов – по сравнению с традиционными подходами. Предложен также метод согласованного описания низко- и высокотемпературных термодинамических данных (теплоемкости, энтальпии и др.). Сочетание подходов позволяет получить наиболее достоверное описание термодинамических свойств веществ. Построена термодинамическая база данных для широкого круга веществ, реализованная в соответствующем программно-информационном комплексе.

Ключевые слова: термодинамические функции, информация, моделирование, расчет, база данных, теплоемкость, ортогональное представление, согласование данных, программный комплекс.

Введение

Современный уровень развития термодинамического метода в физико-химических исследованиях дает принципиальную и во многих случаях реальную возможность чисто расчетного изучения самых разнообразных по своей природе систем, исключив необходимость их экспериментального исследования. Применение при этом современного аппарата методов термодинамического моделирования и расчета позволяет рассчитывать на получение количественно достоверных результатов при изучении даже достаточно сложных по составу, свойствам и поведению систем. Этот подход становится особо ценным, когда эксперимент оказывается малоэффективным, труднореализуемым или невозможным – в случаях высокой компонентности исследуемой системы, экстремальности значений параметров состояния, одновременного протекания ряда сложных взаимосвязанных физико-химических превращений и др.

Однако эффективность применения даже абсолютно строгих термодинамических методов расчета во многом ограничена наличием и качеством соответствующих термодинамических данных, определяющих значения параметров применяемых методов. Иными словами, достоверность (как качественная, так и количественная) результатов, получаемых расчетным путем, может быть достигнута только при наличии достаточно адекватной и полноценной информации. Несмотря на кажущееся обилие информации, данные нередко противоречивы, неполны, отсутствуют. Притом даже выявление этих неадекватностей, причин их возникновения (тем более, их устранение) представляет собой самостоятельную, многослойную и отнюдь не простую проблему.

Критерии качества термодинамической информации

Первое требование, которому должны удовлетворять базы и банки термодинамических данных, – достаточная их полнота по спектру содержащихся веществ. Другое условие – полнота набора заданных термодинамических характеристик вещества базы, необходимых для корректного построения его термодинамического описания. И, нако-

нец, еще одно, ключевое требование – необходимая достоверность собственно термодинамических характеристик веществ базы.

Конкретизация представленных критериев полноты и достоверности термодинамической информации определяется особенностями методологии эксперимента и расчета при ее получении, качество которых, в свою очередь, может быть описано посредством некоторых общих, не зависящих от специфики методов и природы объектов исследования, показателей. В соответствии с логикой получения данных их можно разбить на три группы, характеризующие собственно эксперимент, методологию обработки его результатов и расчетные (от чисто теоретических до чисто эмпирических) методы получения термодинамических свойств веществ. Реализация такого подхода дает основу для формирования требований, которым должна удовлетворять любая система термодинамических данных, критического анализа существующих систем и построения (если необходимо и возможно) такой, которая бы в максимальной степени удовлетворяла поставленным требованиям.

В качестве базисных показателей, определяющих качество эксперимента, можно выделить следующие: чистота исследуемых веществ, их фазовое состояние, соблюдение и контроль условий опыта, методические особенности измерений, возможные источники случайных (инструментальных) и систематических погрешностей.

Корректность последующей обработки экспериментальных данных определяется следующими основными условиями: адекватностью методики описания данных опыта и их обработки реальным его условиям, единством и строгостью используемых методов обработки, наличием и обоснованностью оценок погрешностей результатов, взаимосогласованностью термодинамических характеристик.

Достоверность термодинамических свойств, полученных расчетным путем (самостоятельным или дополняющим экспериментальное изучение), зависит, в первую очередь, от того, насколько обосновано применение того или иного метода расчета, какова корректность самого метода, насколько достоверны значения его параметров (если таковые имеются), какова их погрешность.

Логика научных исследований и их сегодняшний уровень, к сожалению, не позволяют в большинстве случаев дать универсальные и исчерпывающие ответы на многие из поставленных общих вопросов (не говоря уже о более специфических) и однозначно определить значения показателей качества. Чаще лишь скрупулезный экспертный анализ с привлечением массы прямой и косвенной информации позволяют решить (нередко лишь отчасти) ту или иную проблему достоверности термодинамических характеристик вещества.

Структура термодинамической информации

В целях наиболее всестороннего анализа проблемы и поиска эффективных путей ее решения целесообразно сначала очертить круг термодинамических характеристик, необходимых для построения корректного и полного термодинамического описания произвольной физико-химической системы в допустимой области возможных ее состояний. Для этого может быть использована любая термодинамическая функция вещества – например, его энергия Гиббса $G(P, T)$, которая, используя математический аппарат термодинамики, может быть преобразована к виду:

$$\begin{aligned} \tilde{G}^0(P, T) = & \Delta_f G^0(P_0, T_0) - S^0(P_0, T_0)(T - T_0) + \\ & + \sum_{j=1}^k \left[T \int_{T_{j-1}}^{T_j} \frac{C_j^0(P_0, t)}{t} dt - \int_{T_{j-1}}^{T_j} C_j^0(P_0, t) dt + \left(\frac{T}{T_j} - 1 \right) \Delta H_j^0(P_0, T_j) \right] + \int_{P_0}^P V^0(p, T) dp, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta_f G^0(P_0, T_0) \equiv \Delta_f G_{298}^0$, $S_0(P_0, T_0) \equiv S_{298}^0$ – соответственно энергия Гиббса образования и энтропия вещества при стандартных ($P_0 = 1$ бар, $T_0 = 298,15$ К) условиях; $T_j \equiv T_{tr}$, $\Delta H_j^0(P_0, T_j) \equiv \Delta H_{tr}^0$ – соответственно температуры и стандартные тепловые эффекты фазовых (полиморфных, агрегатных и др.) переходов вещества (если таковые имеются); $C_j^0(P_0, t) \equiv C_{p_j}^0(t) = \partial H^0 / \partial t$ – температурные зависимости стандартных изобарных теплоемкостей для каждой из k фаз вещества, образующихся на интервалах $[T_{j-1}, T_j]$ ($j \in 1:k$; $T_0 = T_0$, $T_k = T$); $V^0(p, T)$ – барическая зависимость стандартного мольного объема на интервале $[P_0, P]$ при температуре T .

Анализ даже наиболее авторитетных систем термодинамической информации [1–5 и др.] вынуждает констатировать невыполнение многих из вышеописанных требований и необходимых характеристик термодинамического описания (1). Описанные проблемы диктуют необходимость проведения экспертизы и согласования имеющихся термодинамических данных с целью обеспечения требований, предъявляемых к создаваемым базам данных. Кроме того, в силу нехватки и противоречивости термодинамической информации остро встает также вопрос о возможностях использования и разработки методов расчета и оценки недостающих данных.

В связи с этим ниже предлагаются два подхода к описанию термодинамических данных (функций) и согласованию результатов, полученных при различных условиях (например, низко- и высокотемпературных), которые открывают новые возможности в решении стоящих проблем качества информации.

Ортогональное представление термодинамических функций

Нехватка и ограниченность возможностей экспериментальных исследований термодинамических свойств многих веществ вынуждает исследователей разрабатывать и пользоваться различными приближенными, чаще эмпирическими, методами расчета и оценки. Эта задача особенно актуальна в области повышенных значений давлений и, главное, температур, где информация нередко труднодоступна и, как следствие, противоречива, ненадежна или вовсе отсутствует.

Полное термодинамическое описание любого вещества или системы (многокомпонентной) включает, в соответствии со структурой выражения (1), две группы данных – точечные значения (типа термических констант $\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta_f G_{298}^0$, S_{298}^0 , $\Delta_{tr}^{(i)} H^0$ и др.) и функциональные зависимости (по температуре, давлению, концентрации и др.) – изобарные теплоемкости $C_p^0(T)$, изменения энтальпии $H_T - H_T^0$ и др. Определение последних – несравненно более сложная задача.

Особо следует остановиться на проблеме приближенного расчета теплоемкости $C_p(T)$ веществ, ее температурной зависимости. В отличие, например, от стандартных энтропии и энтальпии здесь стоит задача оценки функциональных зависимостей (от температуры), а не отдельных значений, получаемых для стандартных условий (в частности, при фиксированной температуре 298,15 К). Характер температурных зависимостей теплоемкостей очень сильно зависит от природы вещества и далеко не всегда может быть с достаточной точностью описан известным трехпараметрическим уравнением Майера–Келли [6]

$$C_p(T) = a + bT + c/T^2 \quad (2)$$

или ему подобными. Поэтому нередко используются те или иные полиномиальные варианты его многопараметрического «обобщения», по сути чисто эмпирического. Однако платой за усложнение формы уравнения и повышение точности описания является, как правило, снижение его универсальности и экстраполяционных характеристик. На

эти факты неоднократно обращали внимание исследователи [7, 8 и др.], но не более того, и актуальность этой проблемы, к сожалению, высока и сегодня.

Причина отмеченных недостатков лежит в факте взаимозависимости (даже для простейшего случая (2)) коэффициентов используемого температурного ряда. Поэтому, добавление (как, впрочем, и исключение) даже одного, например, квадратичного, члена в уравнение Майера – Келли,

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \dots, \quad (3)$$

влечет за собой не просто его корректировку за счет появления нового (dT^3) члена в (3), но и пересчет вообще *всех* коэффициентов a, b, c , полученных для исходного уравнения (2). Таким образом, значения всех коэффициентов варьируются в зависимости от выбора формы уравнения, и ни один из них не имеет какого-либо физического смысла.

Отсюда следует, что анализ, сопоставление и выявление закономерностей температурных зависимостей теплоемкостей имеет (причем достаточно ограниченно) практический смысл только в случае однотипного представления этих зависимостей – когда структура их одинакова. Физического смысла параметры этих уравнений не имеют вовсе. Имеющаяся же к настоящему времени достаточно обширная, но с различной степенью точности термодимическая информация [3, 7, 8 и др.] описывается различными уравнениями как по типу, так и по количеству температурных слагаемых. Поэтому сопоставление, анализ этих данных и прогнозирование на его основе неизученных теплоемкостей ряда соединений, как правило, бесперспективны.

Думается, что выходом из создавшегося положения может служить представление теплоемкости (и далеко не только теплоемкости!) через систему так называемых ортогональных (на некотором температурном интервале) функций [9, 10], обладающих тем замечательным свойством, что значения коэффициентов такого представления $C_p(T)$ не зависят от количества используемых функций – при добавлении нового слагаемого «старые» коэффициенты не изменяются. Корректное и эффективное применение данного подхода – например, для изобарной теплоемкости $C_p(T)$ – требует единообразного (по крайней мере, для определенного класса веществ) задания температурных интервалов, на которых определяется $C_p(T)$ веществ (и на которых это представление должно быть ортогональным).

Целесообразным и с чисто расчетных позиций, и с точки зрения физического смысла представляется задание интервала между двумя физически обоснованными, «реперными» температурами. Это, в зависимости от области, для которой определяется уравнение теплоемкости, либо интервал 298,15 К – точка фазового перехода (плавления T_m или полиморфного превращения T_{tr}), либо интервал между двумя соседними точками фазового (полиморфного или агрегатного) перехода. Отметим, что на этой основе целесообразна не только обработка исходных экспериментальных данных, но также может быть осуществлен «ортогональный пересчет» (т.е. построена искомая система функций), опираясь на уже имеющиеся зависимости – типа Майера–Келли, например. В основе расчета и «пересчета» лежит так называемая процедура ортогонализации [9, 10].

Полученное в результате пересчета известных, ранее полученных зависимостей представление будет иметь то же число слагаемых, что и исходное, однако коэффициенты полученных «новых» представлений не будут зависеть от сложности исходной формы уравнения. При этом полученные коэффициенты будут иметь строго определенный физический смысл (средние на интервале значения теплоемкости, ее температурного коэффициента и др.). И тогда сопоставление (с целью, например, выявления каких-либо закономерностей) соответствующих коэффициентов для соединений определенного класса будет физически корректным и, как оказалось, очень конструктивным, существенно повышая возможности экспертизы, согласования, сравнительного анализа, оценивания данных.

Согласованное описание низко- и высокотемпературных данных

Другой достаточно общей задачей построения зависимостей – например, опять для $C_p(T)$ – является проблема согласования низко- и высокотемпературных данных. Типична ситуация, когда имеются в целом достаточно надежные данные по теплоемкости $C_p(T)$ в высокотемпературной области $[T_1, T_2]$ и значение C_p^0 при фиксированной температуре T_0 (обычно это 298,15 К), но наблюдается рассогласование этих данных, т.е. $C_p(T_0) \neq C_p^0$.

Задачу тогда целесообразно сформулировать так. Необходимо построить новую функцию $\tilde{C}_p(T)$, проходящую через точку C_p^0 и минимально отклоняющуюся от исходной зависимости $C_p(T)$. При этом в качестве критерия отклонения целесообразно рассматривать изменение энтальпии (которая обычно и измеряется!) на интервале $[T_1, T_2]$. Тогда при использовании квадратичного критерия проблема сводится к решению задачи условной минимизации:

$$\int_{T_1}^{T_2} [\tilde{C}_p(T) - C_p(T)]^2 dT \rightarrow \min, \quad \tilde{C}_p(T_0) = C_p^0. \quad (4)$$

Использование указанных выше параметрических представлений изобарных теплоемкостей (как ортогональных, так и неортогональных) позволяет строго сформулировать и решить данную задачу. При этом, как можно видеть, использование ортогональных на промежутке $[T_1, T_2]$ представлений существенно упрощает задачу и позволяет получить наиболее корректные температурные зависимости теплоемкости, учитывающие требуемое согласование низко- и высокотемпературных данных.

Представленная методология была применена для широкого круга соединений. Анализ результатов показал высокую ее эффективность: ортогональные представления оказались несравненно более устойчивыми, чем обычные «вариации на тему» полиномиальных уравнений типа (2), (3), в плане как описания и экстраполяции данных, так и корреляционных зависимостей внутри классов тех или иных веществ. А совместное рассмотрение низко- и высокотемпературных данных по теплоемкости позволило для ряда веществ построить (особенно на основе ортогональных представлений) согласованное, в соответствии с критерием (4), их описание, точность и экстраполяционные возможности которого существенно выше, чем при общепринятых [3, 4, 7, 8 и др.] подходах.

Полученные на основе представленных методов результаты по расчету, оценке, построению температурных зависимостей $C_p(T)$ (для ряда солей, оксидов и др.) показали весьма высокую эффективность предлагаемых методов. В качестве иллюстрации эффективности разработанных методов в таблице представлены результаты расчета коэффициентов A, B, C ортогонального представления $C_p(T)$ для оксидов CaO , P_2O_5 и фосфатов кальция на их основе – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$C_p(T) = A + B u_2(x) + C u_3(x), \quad (5)$$

где $u_1(x) \equiv 1$, $u_2(x)$, $u_3(x)$ – ортогональные функции разложения, получаемые процедурой ортогонализации исходных уравнений типа (2), x – нормированная температурная переменная (с предварительным указанием температурного интервала). Для метафосфата $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ был, кроме того, реализован указанный метод согласованного описания низко- и высокотемпературных данных, что позволило (как подтвердил последующий анализ) построить в итоге наиболее обоснованную температурную зависимость $C_p(T)$.

Данные таблицы не только дают указанные важные физические характеристики соединения (средние на соответствующем температурном интервале значения теплоемкости, ее температурного коэффициента и др.). Как нетрудно видеть, для каждого из соединений ортогональное представление практически удовлетворяют линейно-аддитивному условию расчета коэффициентов A, B, C (т.е. и $C_p(T)$) фосфатов по исход-

ным оксидам (аддитивный расчет дает отклонения, практически линейные по составу – отклонения от линейности существенно ниже погрешности эксперимента). Последний факт позволил построить экстраполяционные ортогональные описания $C_p(T)$ для ряда экспериментально неизученных фосфатов кальция – $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_7\text{P}_{10}\text{O}_{32}$ – и убедиться в эффективности такого подхода.

| | CaO | P ₂ O ₅ | Ca(PO ₃) ₂ | Ca ₂ P ₂ O ₇ | Ca ₃ (PO ₄) ₂ |
|---|--------|-------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| A | 54,705 | 123,084 | 221,039 | 259,383 | 268,491 |
| B | 0,444 | 5,758 | -6,775 | 0,722 | 24,677 |
| C | 1,141 | 1,220 | 6,487 | 5,987 | 1,492 |

Таблица. Коэффициенты ортогонального представления $C_p(T)$ некоторых фосфатов кальция и составляющих их оксидов

На основе представленных выше принципов и методов эта работа была выполнена, в результате были созданы согласованные системы стандартных термодинамических свойств веществ, которые реализованы в компьютерных базах, объединенных в банк данных ASTIB. Для него, в свою очередь, разработано необходимое (для определения и расчета как функций параметров состояния термодинамических характеристик веществ) программное «сопровождение». Программный комплекс ASCAT (реализующий разработанные методы моделирования и расчета) и банк данных ASTIB составляют ядро программно-информационного комплекса ASTICS, обеспечивающего эффективное, количественно обоснованное решение рассматриваемых задач моделирования и расчета фазово-химических превращений и состава.

Для ряда природных и химико-технологических систем и процессов полученные результаты по фазово-химическому составу и превращениям в системе, влиянию на них параметров состояния (состава, температуры, давления и др.) строго взаимосвязаны с технологическими и эксплуатационными характеристиками, что позволяет предсказывать поведение и свойства исследуемой системы (материала) и процесса в самых различных условиях с целью их последующей оптимизации.

Заключение

Представлены обоснованные критерии качества термодинамической информации и построено полное термодинамическое описание вещества в произвольной области параметров состояния. Предложен аппарат ортогонального описания термодинамических функций (на примере температурной зависимости теплоемкости). Представлен метод согласованного описания низко- и высокотемпературных термодинамических данных.

Показана эффективность предлагаемых методов и соответствующего программно-информационного комплекса при исследовании фазовых и химических превращений в многокомпонентных системах различной природы.

Литература

1. Smith R.M. Critical stability constants / R.M. Smith, A.E. Martell. – N.Y.: Plenum Press, 1976. – V. 4. – 256 p.
2. Wagman D.D. The NBS table of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units / D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, V.B. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1982. – V. 11. – Suppl. 2. – 394 p.

3. Chase M.W. (Ed.) NIST-JANAF Thermochemical Tables: Part I, II. – 4th Ed. / Ed. M.W. Chase, Jr. / J. Phys. Chem. Ref. Data: Monograph № 9. – N.Y.: NSRDS–AChS–AIPh, 1998. – 1151 p.
4. Глушко В.П. (Ред.) Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. / В.П. Глушко (Ред.) – М.: АН СССР, 1965–1981.
5. Mohr P.J. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006 / P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell. – Gaithersburg: NIST, 2007. – 105 p.
6. Maier C.G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – V. 52. – № 8. – P. 3243–3246.
7. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х тт. – М.: Наука, 1978–1982.
8. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geol. Surv. Bull. № 2131. – Washington: Dept. Interior, 1995. – 492 p.
9. Суэтин П.К. Классические ортогональные полиномы. – М.: Наука, 1976. – 327 с.
10. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. – М.: Наука, 1989. – 486 с.

| | | |
|--------------------------------------|---|---|
| <i>Слободов Александр Арсеньевич</i> | – | Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, aslob@ton.net.ru |
| <i>Сочагин Александр Андреевич</i> | – | Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), аспирант, striker112@list.ru |
| <i>Качер Екатерина Борисовна</i> | – | Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, kacherkaterina@list.ru |
| <i>Кремнев Дмитрий Валерьевич</i> | – | Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), аспирант, spbscout@narod.ru |