

ПОВЫШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ И СОГЛАСОВАННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ОРТОГОНАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)
190013 Санкт-Петербург Московский пр., 26

На основании предложенного подхода ортогонального представления термодинамических функций веществ разработан метод и построено соответствующее термодинамическое описание температурной зависимости изобарной теплоемкости. Показаны его возможности по сравнению с традиционными подходами – как с формальных позиций физико-химического и термодинамического описания, так и с точки зрения достоверности получаемых результатов. Построена база согласованных термодинамических данных для широкого круга веществ, реализованная в соответствующий программно-информационный комплекс. Эффективность метода иллюстрируется результатами для различных классов неорганических веществ.

Ключевые слова: термодинамическая функция, температурная зависимость, 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 надеяться 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 абсолютных строгих термодинамических методов расчета во многом определяется и 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 ее обилие, этими качествами она во многом пока не обладает: данные нередко противоречивы, не согласованы, неполны, отсутствуют [1-4]. Притом даже выявление этих неадекватностей, причин их возникновения (и,

тем более, их устранение) представляет собой самостоятельную, многослойную и отнюдь не простую проблему.

Критерии качества термодинамической информации

Первое основное требование, которому должны удовлетворять базы и банки термодинамических данных, – достаточная их полнота по спектру содержащихся веществ. Другое условие полноты – по набору заданных термодинамических характеристик вещества базы, необходимых для корректного построения его термодинамического описания. И, наконец, 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. При этом их, в соответствии с логикой получения данных, 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) та-

¹ Слободов Александр Арсеньевич д-р. хим. наук, профессор каф. физической химии СПбГТИ(ТУ); aslobd@gmail.com

² Сибирцев Владимир Станиславович, канд. хим. наук, ст. преподаватель каф. физической химии, vs1969r@mail.ru

³ Сочагин Александр Андреевич, аспирант каф. физической химии striker112@list.ru

⁴ Гаврилов Антон Владимирович, аспирант каф. физической химии СПбГТИ(ТУ); gavrilovanton@mail.ru

⁵ Мищенко Галина Алексеевна аспирант каф. физической химии; aslobd@gmail.com

кой, которая бы в максимальной степени удовлетворяла поставленным требованиям.

В качестве базисных, определяющих качество эксперимента, можно выделить следующие показатели: 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:

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

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 (полимерных, агрегатных и др.) переходов вещества (если таковые имеются);

$C_j^0(P_0, t) \equiv C_p^0(t) = \partial H^0 / \partial t$ — 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, таким образом, необходимость проведения экспертизы и согласования имеющихся термодинамических данных — с

целью обеспечения этих требований, предъявляемых к создаваемым базам данных. Кроме того, в силу имеющейся нехватки и противоречивости термодинамической информации, остро встает также вопрос о возможностях исполнения и разработки методов расчета и оценки недостающих данных.

В связи с этим ниже предлагается подход для описания и согласования термодинамических данных (функций), который, как показано, открывает 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:

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

влечет за собой не просто его корректировку за счет появления нового (dT^2) 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 же смысла параметры этих уравнений

не имеют вовсе. Имеющаяся же к настоящему времени достаточно обширная, но с различной степенью точности термодинамическая 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 т.н. *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 298.15K — 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 ортогональных функций) имеющихся исходных, неортогональных зависимостей — типа Майера - Келли, например. В основе расчета — "пересчета" лежит т.н. *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 заданном температурном интервале ортогонализации) 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, поскольку оно существенно повышает (в силу сути предлагаемого подхода) возможности экспертизы, согласования, сравнительного анализа, оценивания различных экспериментальных (и не только) данных.

Применение ортогонального представления термодинамических функций

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) — как в плане описания и экстраполяции данных, так и корреляционных зависимостей внутри классов тех или иных веществ. Как результат, это позволило для ряда веществ построить согласованное 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 $C_p(T)$ (как и других термодинамических

функций) для широкого круга индивидуальных веществ (солей, оксидов и др.) и компонентов водных растворов показали весьма высокую эффективность предлагаемого подхода. В качестве иллюстрации, для оксидов CaO , P_2O_5 и фосфатов кальция на их основе — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в таблице представлены результаты расчета коэффициентов A, B, C ортогонального представления $C_p(T)$:

$$C_p(T) = Au_1(x) + Bu_2(x) + Cu_3(x), \quad (4)$$

где

$$u_1(x) = 1 / \sqrt{b-a}$$

$$u_2(x) = \frac{2\sqrt{3}}{(b-a)^{3/2}} \left(T - \frac{a+b}{2} \right) \quad (5)$$

$$u_3(x) = \frac{1}{T^2} - \frac{1}{ab} - \frac{12}{(b-a)^3} \cdot$$

$$\left[\ln \frac{b}{a} - \frac{a+b}{2} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \right) \right] \left(T - \frac{a+b}{2} \right)$$

Здесь $u_1(x)$, $u_2(x)$, $u_3(x)$ — ортогональные функции разложения (получены указанной процедурой ортогонализации исходных уравнений типа (2), (3) Майера-Келли); $[a, b]$ — температурный интервал, на котором определены теплоемкости рассматриваемых соединений; x — нормированная температурная переменная, определяемая для (5) через температуру линейной заменой типа: $T = a + (b-a)x$ ($x \in [0,1]$).

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

	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

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 исходным 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* соединений — сложных 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.

На основе представленных выше принципов и методов эта работа была выполнена и, в результате, созданы согласованные системы стандартных термодинамических свойств веществ, которые реализованы в компьютерные базы, объединенные в банк данных ASTIB. Для него, в свою очередь, разработано необходимое (для определения и расчета, как функций параметров состояния, термодинамических характеристик веществ) программное "сопровождение".

"В паре" с программным комплексом ASCAT (реализующим разработанные методы моделирования и расчета) 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).

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

Литература

1. *R.M. Smith, A.E. Martell.* Critical stability constants. N.Y.: Plenum Press, 1976. V. 4. 256 p.
2. *D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, [et al]* The NBS table of chemical thermo-dynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. 2. 394 p.
3. NIST-JANAF Thermochemical Tables: Part I, II. 4th Ed. / Ed. *M.W. Chase, Jr.* J. Phys. Chem. Ref. Data: Monograph. N.Y.: NSRDS-AChS-AIPh, 1998. No. 9. 1151 p.;
4. Термические константы веществ: справ. в 10 вып. / под ред. *В.П. Глушко* М.: АН СССР, 1965–1981.
5. *Mohr, P.J., Taylor B.N., Newell D.B.* CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006 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, N 8. P.3243-3246.
7. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.[и др.]* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. в 4-х т. М.: Наука, 1978-1982.
8. *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures . U.S. Geol. Surv. Bull. N 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.