

ITDB

INORGANIC THERMOCHEMISTRY DATA BASE

无机热化学数据库

中国科学院化工冶金研究所

INSTITUTE OF CHEMICAL METALLURGY

ACADEMIA SINICA

1981

前 言

无机热化学数据库是从1978年开始的，自1979年院第一次化学数据库会议后，加快了进度。从大量进行数据服务，多相多组元化学平衡计算，优势区相图计算，化学数据库软件开发，TQ-16机与DJS-130计算机联机支援系统的建立等各方面都开展了工作，取得了可喜的进展。现将该方面成果刊印出来，提供国内各界使用，同时开展向各兄弟单位服务的业务工作。

由于国产计算机（TQ-16、DJS-130）在硬件及软件方面均远落后于国际水平，所以给数据库向现代化发展，带来了不可克服的限制，例如内存容量、快速存储器容量、软件支援系统、缺乏网络服务能力等，因此目前无法通过终端、网络系统服务，许多功能尚需要人工干预来实现。

由于目前我国尚未建成数据信息情报系统，所以数据的收集、整理、分类、加工、评价等工作尚有待进一步组织。

相信通过院第二次化学数据库会议，化学数据库工作必将以更快速度发展，我国独立自主的数据体系的建立是有希望的。

该项工作始终是在计算机应用研究室全体同志大力协同下进行的。

化工冶金所计算机应用研究室

无机热化学数据库

(第一版文本)

目 录

化学数据信息系统的建立.....	(1)
无机热化学数据库简介.....	(6)
“无机热化学数据库”在冶金物理化学中的应用.....	(17)
多相多组元体系化学平衡计算.....	(25)
优势区相图.....	(39)
无机热化学数据库的若干说明.....	(48)
(1) 符号说明.....	(48)
(2) 使用说明.....	(48)
(3) 分子式检索说明.....	(49)
(4) 各子程序使用说明.....	(51)
化学数据库软件.....	(68)
TQ-16 机与 DJS-130 机联机软件.....	(80)
TQ-16 机与 DJS-130 机联机工作报告.....	(88)
无机物索引.....	(94)

化学数据信息系统的建立

Setting Up The Chemical Information System

Abstract

In this article we have reviewed the development of chemical information system, chemistry data base, given some proposal of how to set up the domestic system on the domestic computer at first and after then push it forward to realize modernization. At last, we have also illustrated it with our own work, Inorganic Thermochemistry Data Base(ITDB).

一、引言

至今世界上已发现有 500 多万种化合物, 化学家们每一年都要从自然界提取、分离或在实验室中合成出数万种新的化合物, 有关的化学性质, 其中包括二元系、三元系以及多元系在一起, 就更不可胜数了。描述化学性质的方程、数学模型方面的文章也是成千上万, 这些汇合在一起, 就构成了一个化学信息的汪洋大海。

六十年代, 化学情报信息系统首先发展起来了。情报的分类、收集、提录、检索形成了一个体系, 初级情报、二级情报、三级情报的概念发展出来了。至今, 在发达国家已经可以广泛地采用计算机, 来对某些学科方面的专题进行检索了。

化学数据信息系统, 主要是数据库的建立, 时间稍晚一些, 大约在七十年代, 这方面工作有了一个较大的发展。除了数据情报收集、评价、分类、积累外, 还发展了大量的数学模型, 用来描述物质性质变化的规律。

化学数据库出世没有几年, 已经显露出来无限的生命力。在七十年代末至八十年代初, 在世界范围内, 在化学方面出现了数十个比较大型的数据库, 其专业范围几乎遍及化学的各个分枝。越是与应用相接近的方面其发展亦愈迅速, 越是需要进行比较复杂的数学加工的数据, 化学数据库的应用越具有较大的优越性。

化学数据库不是一个统一体, 也可以说, 不会有一个无所不包的化学信息数据库, 通过一段实践后, 可以看出, 今后其发展, 必定是各行各业根据自己的需要, 发展建立一系列的多种多样的化学数据库的集合, 成为分布式的、互相联系又各自互相独立的一个化学数据信息系统。认识这种必然性, 加以引导, 可以加快我们发展的速度。

二、化学数据信息系统内容

化学数据信息系统应包括数据收集、分类、评价部分，它的主体应是一系列数据库的集合。我们先来解析各个单独的化学数据库的基本内容。

一个好的化学数据库应具有下述几方面特点：(1) 在该应用领域内数据收集得比较齐全；(2) 数据能够按准确度以及是否经过评价来分级，最好具有可以用机器评价数据的能力；(3) 具有可以不断更新数据的能力；(4) 数据尽可能进行高度压缩并装在快速存取装置内，使调用较为方便；(5) 具有广泛的应用数据的程序系统，并可以进行非线性方程组、参数优化以及数据深度加工等能力，具有多种智能软件；(6) 程序及数据均为积木式结构，可以不断更新，扩充和发展。

一个化学数据库大体上要包括三个方面内容：(1) 程序系统。首先建立许多关于物质属性的基本规律的计算程序。一些程序联接成为程序系统，可以满足各种加工的需要。(2) 数据的收集、整理、分类和存贮。经过收集、整理、评价以后的数据，进行压缩以后送入磁盘、磁带中存贮。数据评价可以由有经验专家和单位根据一定原则⁽¹⁾⁽²⁾来进行，也可以依靠程序来自动进行评价。(3) 化学数据库软件。一般化学数据库软件都建立在一些通用的数据库软件和操作系统之上，根据化学数据的各种特点，补充编制而成。三者关系可参见图 1。

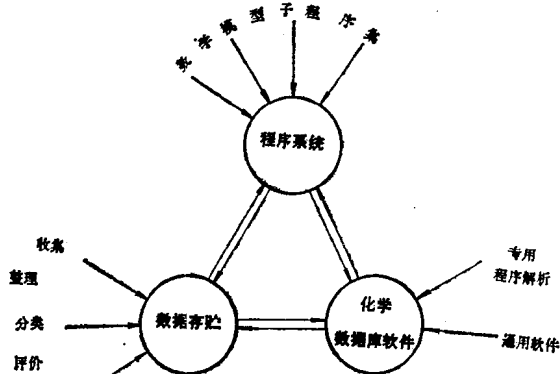


图 1 化学数据库构成内容

一个完整的化学数据信息系统的建立就要复杂得多了，其涉及面是非常宽广的，但是一旦建立起来，其作用也是十分重要的。其示意图可见图 2。

现代化的化学数据信息网络系统需要依靠现代化的计算机网络来支持。我国目前在物质

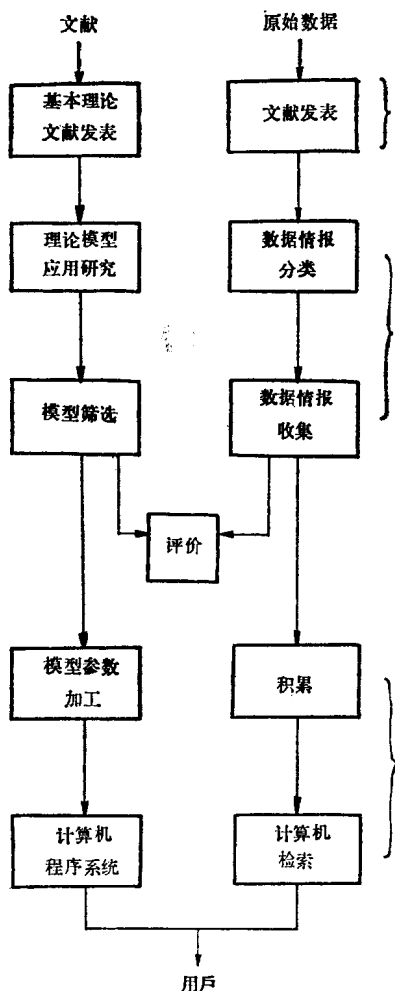


图 2 化学数据信息系统组成内容

条件上还有一点困难，但是从目前开始，先建立具有人工干预的化学数据信息系统，似乎是可能的。以之为基础，一旦在硬件设备和软件有了改进以后，则有可能很快赶上去。关于这方面的设想可见图 3。

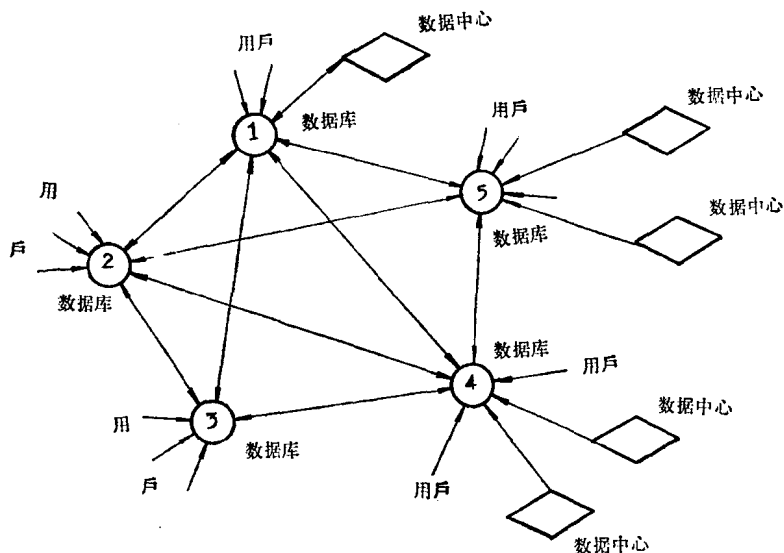


图 3 化学数据系统联系图

三、一个服务于工业的化学数据库简介

中国科学院化工冶金所从 1978 年起承担了筹建化学数据库任务以来，首先根据本所工作需要，同时参照了所服务的有关工业部门需要，拟定了建立化学数据库的总体方案，组织了队伍，建立了建库所必需的起码的软件及硬件条件，并且首先从无机热化学数据库入手，开展试点工作。

在不久的将来，可能会有许许多多单位，根据自己的需要，也将开展起来这方面工作，为了交流经验，避免重复，我们将我所正在进行的化学数据库体系简单介绍于图 4。

经过三年来的努力，第一项工作，无机热化学数据库的工作已经接近于可以正式开放服务的程度。在图 5 中，我们介绍了我们在 TQ-16 机，DJS-130 机支持下建立起的无机热化学数据示意图。

应该说，目前我们所进行的工作，是属于三级数据情报工作，而前面两级数据情报工作，尚有待进行组织和开展。但是许多事情的条件，常常不会一起成熟，成熟了一个先抓住它，再来推进其它方面，是比较现实的方法。

无机热化学数据库的基本功能有七种⁽⁷⁾，但是如果和应用化学子程序集联用起来，其潜在的用途要广泛得多，譬如：绘制各种焓熵图，绘制各种优势区相图，计算各种不同体系的多平行竞争反应热力学等。所以今后在使用中，其功能必将会进一步发展。

在我们初步建成无机热化学数据库之际，通过国际交往，了解到在法国⁽⁶⁾、澳大利亚⁽⁴⁾、加拿大⁽⁵⁾、西德⁽³⁾、均在七十年代后期八十年代初先后建成了这种类型数据库，希望将来能通过互访、互相了解情况，取长补短，不断改进我们的数据库。

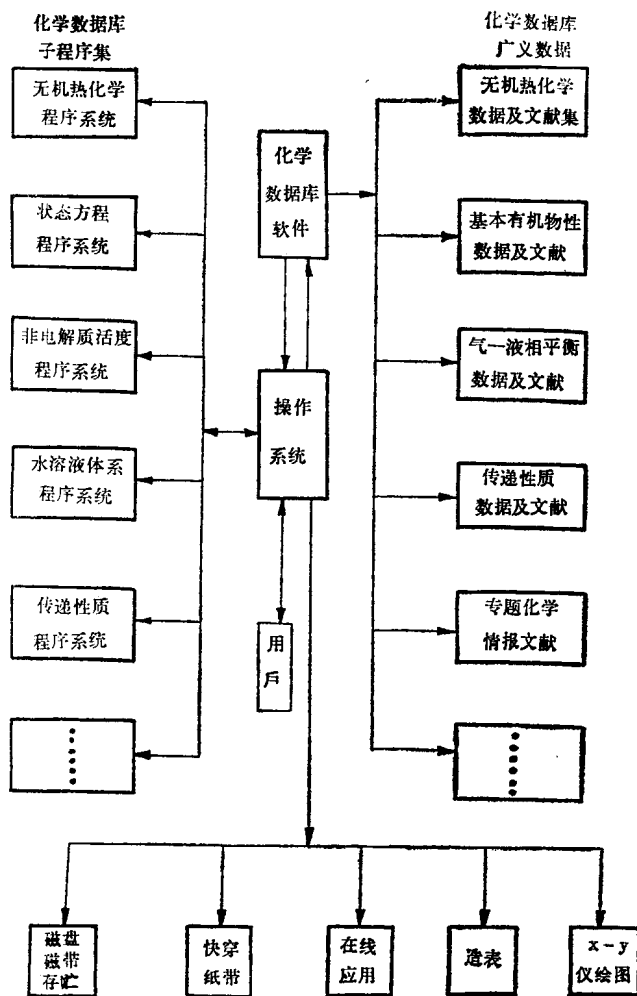


图 4 正在进行的工作示意图

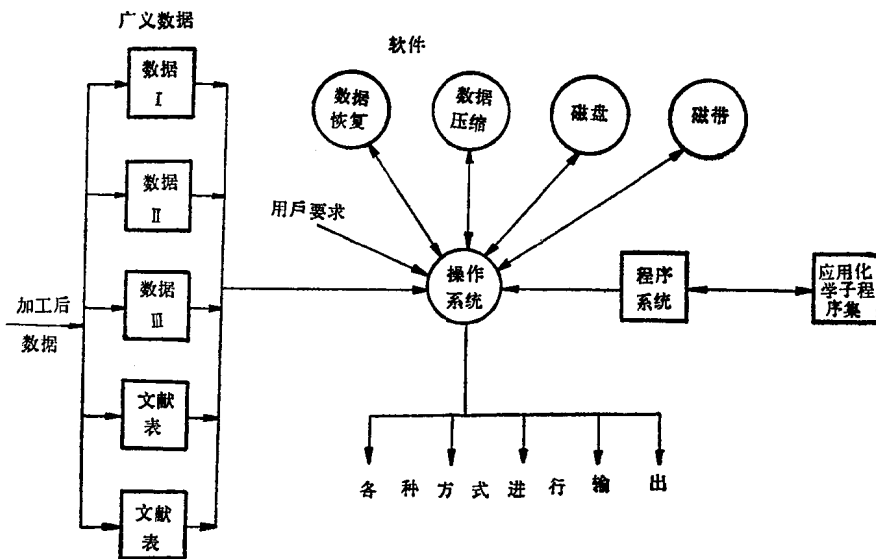


图 5 无机热化学数据库的示意图

四、化学数据库信息系统建立的步骤

由于科研管理工作常常跟不上，各部门之间有时通气不够，不少研究工作，常有简单重复情况，各单位力量较分散，工作深度有限，有些工作常常会半途而废。

化学数据库工作是基础性的，内容广，工作量大，既是知识密集型工作，又是劳动密集型工作。如果在工作开展的初期，就能全面考虑，将各方面积极性和劳动成果，纳入一个分布式的化学数据库信息系统之中，则可以大大提高我们工作进展的速度，减少许多无用功，增加我们在国际上的竞争能力。

如何推动建立全国性的化学信息系统，我们认为应采取下述措施。

(1) 在化学学会下，批准建立应用计算化学分会，出版应用计算化学刊物，作为全国性化学数据库主要交流阵地。

(2) 由院化学学部领导建立化学数据库建库小组，推选一批主要从事这方面工作人员组成，负责规划建立化学数据库网络的具体方案，建点计划，并推动在应用计算化学刊物上发表各家工作进展情况。

(3) 由化学数据库小组负责，建立成果登记制度、保护制度、奖励制度。

(4) 支持一批高等学校、研究单位成立一些数据中心，从事数据收集、整理、评价、测试工作，由科学院从科学基金中支付部分经费。

(5) 逐步在比较有基础和条件的地区和研究所，建立数据库基地，负责与各数据中心联系；编制程序系统，建立硬件、软件支持系统；进行数据存贮，开展对外服务工作，并把对外服务作为对工作结果的一种检验和评定的重要准绳。

(6) 各个数据库基地的对外服务工作，初期需人工干预，可以由各数据库基地互相委托和代转，将来可以直接通过计算机网络查询和委托服务。

五、参 考 文 献

1. “化学热力数据的搜集、处理、估计及应用” 赵晶，化工冶金1981,1.P.57
2. “关于热传递性质数据库报告” 神户大学蒔田董教授，1981,9.26
3. “Thermochmisches Datenbanksystem Anorganischer stoffe” 1980,4 (西德)
4. “The CSIRO-NPL Thermodata System” A.G.Tarnbnu, Institute of Earth Resources, Melbourne, 1980,5 (澳)
5. “Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamic (FACT)” Thermfact Ltd/Ltee, Mount-Royal, Quebec, Canada, 1979.6 (加)
6. “Thermodate Data Bank” Bibliotheque universitaire des Sciences, 1980 (法)
7. 王乐珊、许志宏：“无机热化学数据库简介”，本刊。

(许志宏 王乐珊)

无机热化学数据库简介

Introduction of Inorganic Thermochemistry Data Base(ITDB)

Abstract

We present this paper for introducing our work on ITDB to our counterparts both native and abroad. In this article it includes four parts, 1)purpose and function, 2)mathematical model involved, 3)data base access and storage, 4)program instruction part.

一、前 言

自从四十年代中期计算机问世以来,电子计算机及其应用技术发展十分迅速。近十几年来,随着各种算法语言的普及推广,以及大型存贮容量设备的开发,开始出现了“数据库”,而“数据库”的广泛应用又进一步促进了电子计算机技术的高速度发展。

目前,标志一个国家或一个部门在电子计算机技术上的水平是否先进,重要的一条就是看它在“数据库”方面的发展与使用如何?

这十几年来,世界各地仅在化学化工方面已分门别类地建立起成百个数据库,计算机已集中存贮了提供共享的大量数据。成千上万化学家的实验成果、理论成果、很快变成了信息进入计算机,广泛地为科研、分析、设计和生产服务。

众所周知,在化工、冶金、石油、建材、原子能、轻工等部门,经常要进行大量的有关反应的热化学与热力学方面的计算。建立“无机热化学数据库”不仅可以减少同志们繁重的重复性计算,节省大量人力、节省时间,并且可以避免在多次繁复的计算中容易造成的错误,避免在查找数据时产生的错误,提高计算精确度,同时使大家有一个共同的计算依据便于进行结果的比较和鉴定。

此数据库采用 FORTRAN 算法语言,在国产 TQ-16 机上实施,数据目前采用非在线方式分段存于磁带上。

热化学实质上可以看作是热力学第一定律在化学中的具体应用。伴随着物质状态的改变,如蒸发、溶解等和化学反应所产生之热效应的数据,都具有实用和理论上的价值。“无机热化学数据库”同时还给出了熵的数据,所以从本数据库出发,也可以进行化学热力学方面的计算。这些数据在科研、设计工作中,在实际生产过程中都起着十分重要的作用。

“无机热化学数据库”的总体结构（见图1）初步设想可完成以下七个功能：

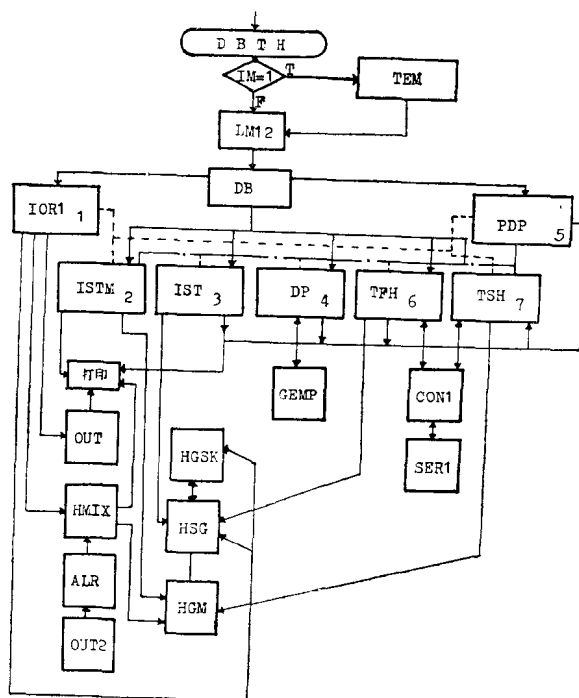


图 一

1. 挑选数据之功能；
2. 计算混合体系之 CP、H、S、G、K、BT (CP 为定压克分子热容；H 为克分子焓；S 为克分子熵；G 为克分子自由能；K 为平衡常数；BT 为函数 $\beta(T) = \lg K$ 之值)；
3. 计算单一无机物之 CP、H、S、G、K、BT 之值；
4. 由实验测得 CP 或 H 值推算 A、B、C、D (计算定压克分子热容 CP 公式(7)的系数)之系数；
5. 部分选用数据库，部分采用实验数据加工进行运算之功能；
6. 已知单一无机物之 H 值反算温度；
7. 已知混合物之 H 值反算反应温度。

二、数学模型及公式

1. 平衡常数：

化学方程式最简便的写法是：

$$\sum \gamma_i M_i = 0 \quad (1)$$

式中 γ_i 是化合物 M_i 的化学计量系数。

在理想气体，理想溶液（非电解质理想稀溶液）中质量作用定律可表示为如下形式：

$$K(T) = \prod X_i^{\gamma_i} \quad (2)$$

式中 X_i 为化合物 M_i 之克分子分数。

当方程式(2)的右方用活度代替浓度后,质量作用定律的一般形式为:

$$K(T) = \prod a_i^{\nu_i} \quad (3)$$

人们常定义,一个大气压下纯物质的活度是1。在工艺计算中,在压力不高的情况下,可以近似地应用理想气体定律,对于气体组份有 $a_i = p_i/p^\circ_i$ 。在混合物体系中,若各组分性质相近时,作为近似计算如果缺乏实验数据,人们可以令 $a_i \approx X_i$ 或应用其它估算方法来计算。在本数据库计算程序中均用 X_i 代替 a_i 。至于 a_i 的影响,将在以后关于相平衡方面的数据库中讨论。

2. 热平衡:

物料平衡、热平衡的最基本计算之一就是焓的计算。焓是一个状态函数。在流通系统场合,它代表物料传送的能量中取决于热力状态的部分;在定压的密闭体系,它的变化代表物料接受或放出的热量。

关于密闭体系焓的计算在一般的物理化学书中已讨论过不少,在此仅对流通系统情况略为提一下:

当引入焓之后,流通系统的能量平衡关系(在物料通过系统前后其宏观动能、位能的变化可以忽略不计的情况下)可表示为:

$$Q = H_{\text{出口}} - H_{\text{入口}} + W' \quad (4)$$

式中 $H_{\text{出口}}$ 、 $H_{\text{入口}}$ 分别代表物料在流通系统出口处和入口处的焓, W' 代表流通系统对外界所作的功。

式(4)就是热力学第一定律用于流通系统的数学表达式。按(4)式,只要流通系统对外界没有做功,即 $W' = 0$ (如换热器就属这种情况),那么,系统从外界接受的热量 Q 就等于物料从入口到出口焓的增量。

对某一总体反应的热效应可用下式描述:

$$Q = \sum X_i H_i^\circ(T_i) + \sum \Delta H_{m_{ix}} \quad (5)$$

其中 $H_i^\circ(T_i)$ 表示纯物质的焓;

X_i 为组份 i 的克分子分数;

$\Delta H_{m_{ix}}$ 是混合热。

在近似计算中,当各组份的性质相近时,混合热 $\Delta H_{m_{ix}}$ 经常可以忽略。

真实气体与理想气体方程 $PV = \text{常数}$ 的偏差,通常是落在化学或冶金热平衡计算所允许的误差范围之内,因而,在常压或低压下,方程(5)对非等压过程也大体适用。

纯物质 M_i 在一个大气压下,温度 T 时的克分子焓定义为:

$$H^\circ(T) = \Delta H_f + \int_{298}^{t_1} C^\circ(T) dT + \int_{t_1}^{t_2} C^1(T) dT + \dots \\ + \int_{t_n}^T C^n(T) dT + \sum_{i=1}^n \Delta H^i \quad (6)$$

式中 ΔH_f 为物质由其所组成元素在标准状态下生成的焓,根据定义标准状态(1大气压、 25°C)下元素的生成焓为零;

t_1, t_2, \dots, t_n 分别为相变温度;

$\sum_{i=1}^n \Delta H^i$; 包括 298.15 °K 到 T °K 间所有的相变潜热;

$C(T)$ 为惯用的常压下的克分子热容, 在不同温度区间其 A, B, C, D 系数不同;

$$C(T) = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6}T^2 \quad (7)$$

公式(7)是本数据库中最基本的计算公式之一。

3. 其它有关的计算公式:

根据热力学的基本定律, 纯物质的克分子熵可由下列方程表示:

$$dS^\circ = (C(T)/T)dT, \quad \Delta S^i = \Delta H^i/T_i \quad (8)$$

$$S^\circ(T) = S^{298} + \int_{298}^{T_1} (C^\circ(T)/T)dT + \int_{T_1}^{T_2} (C^1(T)/T)dT + \dots \\ + \int_{T_n}^T (C^n(T)/T)dT + \sum_{i=1}^n \Delta H^i/T_i \quad (9)$$

式中 T_i 为相变温度;

ΔH^i 为相变潜热;

S^{298} 为纯物质 M_i 在标准态时的熵值。

克分子吉布斯自由能 $G^\circ(T)$ 按定义与熵和焓的关系如下:

$$G^\circ(T) = H^\circ(T) - T \cdot S^\circ(T) \quad (10)$$

任一反应的平衡常数 $K(T)$ 和标准吉布斯自由能 ΔG° 有下列关系:

$$\log K(T) = -\Delta G^\circ/RT \ln 10 = -\Delta G^\circ/4.575T \quad (11)$$

为了方便计算与结果的比较, 我们定义:

$$\beta(T) = BT = -G^\circ(T)/RT \ln 10 \quad (12)$$

4. 混合热:

我们都知道在衡量非理想溶液的不理想程度时, 引入超额函数 (Excess function) 是很方便的。超额函数就是由几种组份混合而成真实溶液时, 其热力学函数的变化值减去其混合成理想溶液时热力学函数的变化值之差, 以 Δm^E 表示之:

$$\Delta m^E = \Delta m - \Delta m' \quad (13)$$

式中 $\Delta m'$ 表示与真实溶液相同的温度、压力和组成条件下, 按理想溶液方程式计算的热力学函数的变化值。

按定义, 超额自由能 g^E 如下式表示:

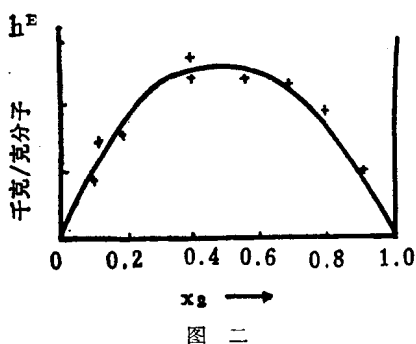
$$g^E = \Delta g - \Delta g' = RT \sum X_i \ln \gamma_i \quad (14)$$

式中 γ_i 为活度系数; X_i 为克分子分数。

超额函数间的关系与其它热力学函数一样计算, 因此超额焓的表示式如下:

$$h^E = g^E - T \left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{p,x} = -RT^2 \sum \left[X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} \right] \quad (15)$$

在本数据库的计算程序中, 我们考虑了在计算体系的焓值时必要的混合热的影响。例如, 在同时存在着 CaO 与 SiO_2 的体系中, 可能存在 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Wollastonite)、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}$



(pseudowollat)、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\gamma)$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\beta)$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及 $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ 等不同形式，它们的焓值与理想溶液偏差较大，因此其混合热（也可以说是化合热或渣化热）是不可忽视的。一般地讲，可以利用公式(15)进行计算。但目前在本数据库中是借用正规溶液方法作近似处理。

$$\Delta H_{ij} = aX_i(1 - X_i) \quad (16)$$

式中 X_i 为 i 组份的克分子分数， $X_i + X_j = 1$ 。

根据已有的不同 X_i 含量下的 ΔH_{ij} 值，利用公式(16)，用最小二乘法，可推算出系数 a ，在物料平衡计算中，再由给定的 a 值，计算出混合热 ΔH_{ij} 。

若用户有更理想的求解混合热或渣化热的理论与公式，那么也可编写出独立的子程序取代本数据库中目前的近似计算方法。

三、数 据 部 分

本数据库目前收集了 1840 个无机物的基本热化学数据（即 32431 个数据）。数据主要来源于 I. Barin, O. Knacke《Thermochemical Properties of Inorganic Substances》1973 年版与 1977 年补充版。

每个无机物包括有几段 H 、 S 、 A 、 B 、 C 、 D 、 T 值。

每个无机物的计算起始温度为 298.15°K ，第一段的 H 、 S 值分别为 298.15°K 下的焓值与熵值，表中 T 值为该段温度上限也是下一段的温度下限。 A 、 B 、 C 、 D 为计算热容 CP 之系数（在公式(7)中使用）。

如 Fe

H	S	A	B	C	D	T
0	6.05	6.734	- 1.749	- 0.692	5.985	800
0	0	- 62.967	61.14	148.0	0	1000
0	0	-153.419	166.429	0	0	1042
0	0	465.166	-427.222	0	0	1060
0	0	-134.305	79.862	696.012	0	1184
0.215	0.182	5.734	1.998	0	0	1665
0.20	0.12	5.888	2.367	0	0	1809
3.3	1.824	11.0	0	0	0	3135
83.55	26.651	6.468	0	0	0	3600

由于无机物存在多相变点的缘故，给我们编写程序带来了一定的困难。为了在小型电子计算机上尽可能地压缩工作单元，我们采取分段存取原则。将全部数据分成两大类，将具

有两个相变点以下的 1607 个无机物作为第一类，并且将其中 1~900 个无机物的数据作为一个大数组，其余的 707 个无机物数据作为另一个大数组。将具有 2~6 个相变点的 233 个无机物作为第二类。此外，还有 7 个无机物(Ba、Co、Fe、Mn、Ni、Pu、Ta)是有六个以上相变点，我们另外定义了一个小数组 BR(147) 专门存数。

功能 1 挑选数组的基本逻辑结构是：第一步将所要挑选的无机物按其编号分成三大组： ≤ 10900 号的记在 NB1(I1) 数组中， > 10900 号的记在 NB3(I11) 数组中，又 ≥ 20000 号的记在 NB2(I2) 数组中；第二步从磁带或纸带上依次从第 1 组到第 2、3 组将对应编号下所属数据取出，并且将所有 < 20000 号的数据重新归并于同一个二维数组 NAM1(20,14) 之下， ≥ 20000 号的数据存于 NAM2(10,42) 数组中；第三步若被挑选数据包括有六个以上相变点所属无机物时，则首先将其编号归于数组 NBP(I3)，然后从磁带或纸带上按对应编号取出数据存于二维数组 NAM3(7,21) 中；第四步总计 < 20000 号之无机物个数 $IH = I1 + I11$ ，并将其编号数组 NB1 与 NB3 合并为一个数组 NBH(20)；第五步调用打印子程序 SUεOUT(IH, I2, I3, LF)。

为了输出数据库中全部数据或按每一个无机物分别造表输出不同温度下 H、S、G、K、CP、BT 之计算值，我们编写了专门的程序为用户需要时使用。对用户来讲若只需要部分数据或计算结果时，仅给出计算信息表即可。

数据存放地址如表 1 所示：

表 1 数据存放地址

	磁 带 组 号	内 容
原始数据存放地址	(2:9)	AR(12600), 10001~10900 号无机物物性数据
	(2:10)	AR(12600), 10901~11800 号无机物物性数据
	(2:11)	AR(12600), 20001~30300 号无机物物性数据
	(2:12)	BR(147), 存放 7 个元素第 7~9 段 A, B, C, D, H, S, T 之值
	(2:13)	AR(12600) 计算混合热之系数 a 值
计算结果存放地址	(2:50)	NAM1, NAM2, NAM3, (SUεOUI)
	(2:51)	E112(SUεOUTI)
	(2:52)	H, S, G, K, CP, BT, T(SUεIST)
	(2:53)	H, S, G, K, CP, BT, T(SUεISTM)
	(2:56)	优化 A, B, C, D 后的 NAM1, NAM2, NAM3, (SUεDP)

四、程 序 部 分

1. 程序的结构：

目前“无机热化学数据库”的总体结构如前所述，可以完成七个功能。我们给各无机物编了号，汇集成本数据库之附录 I、无机物索引。用户在使用本数据库时只需编写一个简短

的主程序并填写计算信息表, 就可以迅速地得到令人满意的大量计算结果。如果用户所要计算的题目是本数据库七个功能之一能直接完成的, 那末仅仅填写计算信息表即可。

本程序部分存于总的程序库中。其中各子程序与函数段间呈平行结构, 因此, 可以随时补充新的功能或修改, 替换旧的功能及程序。

2. 程序部分目录及分配地址:

(表 2)

程 序 名 称 及 哑 元	功 能	页 号	分配地址
Mε DBTH	输入计算信息	001	
SUε DB(NFU, LF, KH, N, NA, L1, NB, L4, L5, LHS, TO, T1, T2, DT, H, X1, Y1);	为完成无机热化学数据库功能之选择	002	
SUε IORI(NA, LI, LF, KH);	完成功能 1	003~005	
SUε OUT(IH, I2, I3, LF);	NAM1, NAM2, NAM3 数据之输出格式	006	
SUε OUT1(NA, L1, LF);	E112 数组之输出格式	007	
SUε IST(NA, L1, T1, T2, DT, LF);	完成功能 3	008	
SUε ISTM(N, NA, L1, L2, DT, LF);	完成功能 2	009	
SUε DP(NB, LHS, L4, X1, Y1, L5, KH, LF);	完成功能 4	010~012	
SUε TFH(TO, NA, L1, KH, H, EX, T);	完成功能 6	013	
STε TSH(N, NA, L1, TO, KH, H, E, X, T);	完成功能 7	014	
SUε CON1(N, NA, L1, KH, X1, X2, X3, Y1, Y2, Y3, EP1, EP2, E, NC);	为改进两分法, 适应 CP 不连续型函数	015	
FUε HSGK(T, T1, I, IL, LH, KH);	为计算单个物料每段的 H, S, K, CP, BT 值	016	
FUε HGS(T, I, IL, KH);	为计算单个物料整体的 H, S, G, K, CP, BT 值	017~018	
FUε HGM(T, N, NA, L1, KH);	为计算混合物整体的 H, S, G, K, CP, BT 值	019	
SUε PDP(NA, L1, NB, LHS, L4, X1, Y1, L5, KH, LF);	完成功能 5	020	
SUε GEMP(A, B, N, N1, EPS, KEY);	高斯主元素消去法	021	

3. 程序部分的使用说明:

(1) 哑元说明表:

甲, 主要七个子程序中的参量 (表 3):

表 3: DT—造表时所要求的温度间隔。

EX—不连续函数间断点之高温相所占百分数。

H—已知物料之 H 为反算温度用。

KH—为控制计算途径符号: 1. 焓 H、2. 熵 S、3. 自由能 G、4. 化学平衡常数 K、5. 克分子热容 CP、6. $\beta(T)$ 函数、0. 为考虑带交互作用的混合物的焓。

L1—为无机物之个数, $L1 \leq 30$ 。

L4—为拟加工系数的无机物个数, $L4 \leq 20$ 。

L5—为拟加工系数之原始数据之个数, $L5 \leq 15$ 。

LF—为控制输出的符号: 1. 宽打、2. 电传、3. 快穿、4. 宽打及快穿、5. 记带、6. 绘图及宽打、11. 数据由纸带输入, 输出形式为宽打, 12. ……、

LHS(L4)—为加工系数之无机物的段号数组。

N—第 N 号物流, $N \leq 50$ 。

NA(L1)—为 L1 个无机物的编号数组。

NB(L4)—为 L4 无机物的编号数组。

NFU—为控制功能选择之符号: 1、2、3、4、5、6、7 分别代表 7 个功能。

T—为已知 H 反算该物料的温度时之解。

TO—为已知 H 反算该物料的温度时所拟定的初值温度。

T1—为造表时所要求的起始温度。

T2—为造表时所要求的终点温度。

X1(L4, L5)—为拟加工系数时原始数据之数组, (本程序中为温度)。

Y1(L4, L5)—为拟加工系数时原始数据之数组, (本程序中为 CP 或 H 值)。

乙. 其它子程序与函数段中的哑元 (表 4):

表 4: A—为 Gauss 主元素消去法中 A(N, N) 系数矩阵之数组名。

B—为 Gauss 主元素消去法中 B(N, N1) 系数矩阵之数组名。

EP1—为子程序 CON1 中 X 值之精确度上限。

EP2—为子程序 CON1 中 Y 值之精确度上限。

EPS—为 Gauss 主元素消去法中主元素之下限。

E—不连续函数间断点之高温相所占百分数。

I—某化合物或单质在附录 I 上的编号。

I2—编号 $I/10000 \geq 2$ 的无机物个数。

I3—具有 6 个以上相变点的无机物个数。

IH— $I1 + I11$ 的个数。(I1 为编号 $I/10000 < 2$ 中 $I \leq 10900$ 的无机物个数, I11 为编号 $I/10000 < 2$ 中 $I > 10900$ 的无机物个数)。

IL—某化合物或单质在物料中的编号。

KEY—为 Gauss 主元素消去法能否计算的标志。

LH—为根据相变温度划分之 0、1、2、3、4、5、6、7、8 段的段号。

N—在子程序 GEMP 中代表 N 阶矩阵 A(N,N)，否则代表第 N 号物流。

N1—子程序 GEMP 中代表矩阵 B(N,N1)中有 N1 列。

NC—为子程序 CON1 中指示计算结果是否达到精度。NC = 1 表示达到精度，NC = 2 表示未能达到精度。

T—给定温度，为求该温度下的 H、S、G、K、CP 值用。

T1—为起始温度。

X1 }
X2 }
X3 } 为子程序 CON1 中初始值。X3、Y3 亦存放计算结果。
Y1 }
Y2 }
Y3 }

(2) 填写信息表的几点注意事项：

① “KH” 必须填号，若无确定值时可填 1，但不得填 0。

② 由纸带输入热化学数据时 $LF \geq 11$ 。

③ 调用子程序 $SU\epsilon DP$ 时，也需输入 NA，L1 之数据，其数据同 NB，L4。

④ 所有无机物编号与其组分含量应一一对应输入。

⑤ S(50,24)为物流数组，组份含量请从第 7 列开始填写，第 1—6 列分别存放物流的流量、温度、压力、焓、冷凝率、压缩系数等 6 个参数（与化工设计系统统一规定相同）。组份含量 X 采用克分子分数或克分子数，根据用户需要定。当要进行包括混合热在内的计算时（即 KH = 0），一律采用克分子分数。

⑥ 造表功能 $SU\epsilon IST, SU\epsilon ISTM$ 每一次调用最多可计算 62 个温度下数值，若要计算更宽温度范围，则请再反复调用该子程序。

⑦ 请注意！二维数组之数据要按列输入。

4. 功能 6 程序框图之解析：

整个“无机热化学数据库”的程序框图在此不一一图示出来，仅以功能 6 的程序框图为例作一解析。

在冶金与化工方面，经常要进行由焓值反算反应温度，将计算出的温度与设计或生产实际所要求的温度进行比较，若其差值小于已知极限值 EPS 则认为所估算的值是正确的。若其差值大于已知极限值 EPS，则可按两分法或弦位法等方法重新估算初值（例如，某物料之添加量），重新进行计算。……如此反复迭代直至求出正确的解。

本程序之功能 6 是已知单一无机物之 H 值反算温度 T 的功能，其程序框图如图 3 所示。

子程序 CON1 是改进型两分法，适用于 CP 为不连续型函数。由前所述，我们知道无机物存在多相变点，其函数 CP 存在间断点（如图 5 所示），这给冶金和化学工作者的计算带来很大困难，该子程序的建立和计算机的运用可以协助同志们方便、迅速地求解这类非连续型函数。