

VYBRANÉ TERMOCHEMICKÉ VÝPOČTY CHEMICKEJ REAKCIE FORMOU WEBOVEJ SLUŽBY

PAVEL HOROVČÁK, JÁN TERPÁK a MATEJ LUKÁČ

*Technická univerzita, Letná 9, 042 00 Košice, Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Ústav riadenia a informatizácie výrobných procesov
pavel.horovcak@tuke.sk*

Došlo 6.6.16, prijaté 16.9.16.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Kľúčové slová: termochemické výpočty, chemická reakcia, webová služba, servisne orientovaná architektúra

Obsah

1. Úvod
2. Prehľad súčasného stavu
3. Vybrané termochemické výpočty
4. Servisne orientovaná architektúra
5. Návrh webovej služby
6. Zdroje webovej služby
7. Funkcie webovej služby
8. Volanie webovej služby
9. Výstup a chybové stavy webovej služby
10. Prezentácia a využitie webovej služby
11. Kompozícia webových služieb
12. Záver

1. Úvod

K základným úlohám chemického, resp. procesného inžinierstva patrí predovšetkým analýza existujúcich procesov, návrh nových procesov, resp. konštrukcie technologických zariadení, optimalizácia využitia materiálových a energetických tokov, monitorovanie, resp. nepriame meranie procesných veličín a samotné riadenie procesov^{1–4}. Termochemické výpočty chemickej reakcie predstavujú základ pre kvantifikáciu procesov v oblasti chemického priemyslu, spracovania surovín, energetiky a pod. Ide predovšetkým o výpočet molárnej tepelnej kapacity, reakčného tepla, entropie, stanovenie smeru chemickej reakcie vychádzajúce z výpočtu Gibbsovej voľnej energie, stanovenie rovnovážnej konštanty a pod.^{5,6}

Na realizáciu termochemických výpočtov existuje v súčasnosti veľké množstvo programových prostriedkov

vytvorených s využitím rôznych informačných technológií. Tieto technológie a na nich založené programové prostriedky začínajú jednoduchými tabuľkovými procesormi a desktopovými aplikáciami, pokračujú sieťovými aplikáciami s využitím HTML a rôznych serverových skriptov a končia servisne orientovanou architektúrou⁷ (SOA) prostredníctvom webových služieb⁸ (WS) alebo podnikových zberníc služieb ESB⁹, ktorá je prípadne aplikovaná aj formou cloud computingu¹⁰ (CC). Vzhľadom na komplexnosť riešených problémov, účasť početných tímov, ktorých členovia často pôsobia na rôznych pracoviskách, je možné formulovať nasledujúce požiadavky na funkcionalitu programového prostriedku: jednotná správa termochemických dát a výpočtov, sieťový prístup používateľov k jednotným dátam a výpočtom, nezávislosť hardvérovej a softvérovej platformy na strane používateľa a modularita výpočtov z hľadiska ich používania a rozširovania.

Predkladaný článok predstavuje príspevok v oblasti poskytovania termochemických výpočtov pomocou webovej služby a uvádza možnosti jej využitia v rôznych oblastiach.

2. Prehľad súčasného stavu

Základom termochemických výpočtov chemickej reakcie sú predovšetkým termochemické dáta o jednotlivých substancích vystupujúcich v chemickej reakcii. Zdrojom termochemických dát sú v prvom rade knižné publikácie ako napr.^{11,12}, kde termochemické dáta sú uvedené v podobe tabuľkových hodnôt v závislosti na teplote.

V prípade automatizovaných výpočtov je podoba funkcií vhodnejšia ako tabuľkové hodnoty. Z publikácií sú známe rôzne tvary funkcií^{12,13} a vzhľadom na počet substancií a tvar funkčnej závislosti sa javí ako najvhodnejší zdroj známy ako NASA polynómy¹³.

Ďalšími zdrojmi termochemických dát sú rôzne elektronické zdroje¹⁴, ktoré predstavujú aplikácie od jednoduchých desktopových¹⁵ až po sieťové¹⁶ aplikácie. Výstupom z týchto aplikácií je spravidla tabuľka, ktorú je možné uložiť do textového súboru.

Analýza súčasného stavu poukazuje taktiež na množstvo softvérových prostriedkov, ktoré podporujú, resp. realizujú termochemické výpočty. K najznámejším softvérovým prostriedkom patria predovšetkým FactSage¹⁷, GWB¹⁸, HSC Chemistry¹⁹, MELTS²⁰, MTDATA²¹, METSIM²² a pod. K uvedeným programovým prostriedkom môžeme tiež priradiť aj webové portály, ako sú napríklad CTserver²³, WebQC²⁴, alebo TEST²⁵. Väčšina softvérových prostriedkov je komerčná, pričom niektoré sú aj voľne dostupné, ale s výrazne obmedzenou databázou substancií.

Jedným z mála poskytovateľov WS v oblasti termodynamických výpočtov je CTserver Web Services²³, ktorý poskytuje celkom štyri rôzne služby prostredníctvom WSDL (Web Services Description Language) súborov. Služby umožňujú získať termodynamické vlastnosti minerálov a ich reakcií s využitím interne konzistentnej databázy Bernana²⁶, počítať termodynamické vlastnosti ďalších fáz a roztokov vo fázovej knižnici CTservera, vykonávať výpočty modelu rozpustnosti podľa Papale²⁷ a realizovať výpočty sústavy FeTi-kyslík podľa Ghiorso a Evansa²⁸. Na sprístupnenie údajov vzťahujúcich sa ku generácii voľných energií reakcií a minerálnych látok sa rozhodli v Geoscience Australia²⁹ tiež vytvoriť webovú službu, ktorá nie je bližšie špecifikovaná (formou WSDL). O skupine chemicky orientovaných (chemoinformatics) webových služieb (tiež bez WSDL) vytvorených na Indiana University píše autori práce³⁰. Problematikou databázovej infraštruktúry WS pre termochémické dáta^{13,31} a jej aplikáciu pre distribuovaný výpočet chemickej rovnováhy na San Diego University sa zaoberajú práce^{32,33}. Prístup k dátam cez web pre rôzne výpočty (chémia, biológia a iné) formou dokumentovanej WS je predmetom práce³⁴. Za určitého predchodcu riešenia webového prístupu formou WS k chemickým dátam možno označiť CDK (Chemistry Development Kit)³⁵, ktorý rieši klientsku stranu pomocou Java appletov a okrem webového prístupu umožňuje aj vzájomnú komunikáciu serverovej časti s R systémom. WS pre výpočty molekulárnej podobnosti pomocou CDK sú špecifikované v článku³⁶ (s nefunkčným odkazom na špecifikáciu WS).

Veľmi ojedinelé je využitie SOA formou WS napr. na báze grid pre výpočet reaktívnej účinnosti systémov atóm-diatóm³⁷. Webové služby sú tu využívané na pridelovanie výpočtových kapacít. Reaktívne rozptylové kvantové štúdie systémov atóm-diatóm sa stali v dnešnej dobe bežnými výpočtovými aplikáciami, ak je potrebné buď potvrdiť súvisiacu potenciálnu povrchovú energiu, alebo presne odhadnúť účinnosť reaktívneho systému³⁸.

Z hľadiska funkcionality sú to programové prostriedky, ktoré ponúkajú možnosti od jednoduchých výstupov až po komplexnejšie nástroje realizujúce termochémické výpočty. K jednoduchým výstupom patria hlavne výpočty molárnych hmotností jednotlivých substancií, zobrazenie chemického vzorca, bilancia chemickej reakcie, poskytovanie základných termochémických dát a pod.

Komplexnejšie nástroje poskytujú na základe parametrov systému (otvorený, uzavretý, chemická reakcia a pod.) vygenerovanie stavových veličín (teplota, entalpia, entropia a pod.), výpočet termochémických vlastností substancií pri zvolenej teplote a tlaku, poskytovanie počtu a chemických vzorcov komponentov nachádzajúcich sa v aktuálnej fáze alebo zmesi a pod.

Z hľadiska použitých technológií sú jednotlivé softvérové prostriedky vytvorené s použitím HTML, PHP, Java, SOA formou WS a pod. Existujúce prostriedky môžeme tiež rozdeliť aj z hľadiska implementácie aplikácie, t.j. či ide o desktopovú alebo sieťovú aplikáciu.

V rámci analýzy existujúcich softvérových prostriedkov je potrebné zhodnotiť aj formu komunikácie s použí-

vateľom, resp. klientom. V prípade jednoduchých uzavretých systémov je to hlavne vizuálna forma v podobe hodnôt a grafov. Otvorené systémy ponúkajú možnosti od dátových polí až po rôzne formáty súborov. Za veľmi vhodnú formu výstupov je možné považovať XML štruktúru hlavne z hľadiska tvorby modulárnych programových prostriedkov a ich väzieb na zdroj dát.

Na základe analýzy existujúcich softvérových prostriedkov a vzhľadom na požiadavky pre programové prostriedky poskytujúce termochémické dáta a výpočty sa javí využitie servisne orientovanej architektúry formou WS ako najvhodnejšia forma. Webové služby spomedzi ostatných webových prostriedkov na poskytovanie dát a služieb ako výpočtov vynikajú hlavne vďaka svojej kompatibilita, ktorá umožňuje používateľom využívať a kombinovať rôzne WS, a pritom nezáleží v akom programovacom prostriedku boli vytvorené a ani na akej softvérovej platforme je daná služba implementovaná.

3. Termochémické výpočty

Vybrané termochémické výpočty chemickej reakcie realizované formou webovej služby a popísané v tomto článku, vychádzajú z nasledujúcej všeobecnej chemickej reakcie v tvare:

$$0 = \sum_{j=1}^m \nu_j N_j \quad (1)$$

kde ν_j je stechiometrický koeficient substancie N_j a m je počet substancií vystupujúcich v reakcii. Hodnota ν_j je kladná v prípade produktu a záporná v prípade reaktanta.

Molárna tepelná kapacita pre všeobecnú chemickú reakciu je daná vzťahom:

$$\Delta C_p^\circ(T) = R \sum_{i=1}^7 \Delta a_i T^{i-3} \quad (2)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta, Δa_i je koeficient pre danú chemickú reakciu vychádzajúci z koeficientov NASA polynómu pre jednotlivé čisté substancie v štandardnom stave pri danej teplote a tlaku 1 bar^{13,39} a T je teplota.

Koeficient Δa_i sa vypočíta nasledovne:

$$\Delta a_i = \sum_{j=1}^m \nu_j a_{ij} \quad (3)$$

kde a_{ij} je i -ty koeficient NASA polynómu pre j -tu substanciu chemickej reakcie (i).

Výpočet reakčnej entalpie pre danú chemickú reakciu vychádza z integrálu molárnej tepelnej kapacity:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ(T) dT \quad (4)$$

kde $\Delta_r H^\circ(T_0)$ je reakčná entalpia pre danú chemickú reakciu pri teplote $T_0 = 298,15$ K a vypočíta sa podľa nasledujúceho vzťahu:

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = \sum_{j=1}^m \nu_j H_j^\circ(T_0) \quad (5)$$

pričom $H_j^\circ(T_0)$ je entalpia j -tej substancie pri teplote T_0 .

Výpočet zmeny entropie pre danú chemickú reakciu vychádza z integrálu podielu zmeny molárnej tepelnej kapacity a teploty:

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (6)$$

kde $\Delta_r S^\circ(T_0)$ je zmena entropie pre danú chemickú reakciu pri teplote T_0 a vypočíta sa podľa nasledujúceho vzťahu:

$$\Delta_r S^\circ(T_0) = \sum_{j=1}^m \nu_j S_j^\circ(T_0) \quad (7)$$

pričom $S_j^\circ(T_0)$ je entropia j -tej substancie pri teplote T_0 .

Gibbsova voľná energia sa vypočíta na základe zmeny entalpie (4) a entropie (6) podľa vzťahu:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (8)$$

Vychádzajúc zo vzťahu:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K \quad (9)$$

je hodnota logaritmu rovnovážnej konštanty rovná:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \quad (10)$$

Na základe rovnice pre výpočet entalpie (4), van't Hoffovej reakčnej izobary:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (11)$$

a po integrácii dostávame pre logaritmus rovnovážnej konštanty vzťah:

$$\begin{aligned} \ln K(T) = & \ln K(T_0) - \frac{\Delta_r H^\circ(0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \\ & + \frac{\Delta a_1}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) - \Delta a_2 \left(\frac{1 + \ln \frac{T}{T_0}}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \\ & + \Delta a_3 \ln \frac{T}{T_0} + \sum_{i=4}^7 \frac{\Delta a_i (T^{i-3} - T_0^{i-3})}{(i-2)(i-3)} \end{aligned} \quad (12)$$

kde

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(0) = & \Delta_r H^\circ(T_0) - \\ & - R \left(-\frac{\Delta a_1}{T_0^2} + \Delta a_2 \ln T_0 + \sum_{i=3}^7 \frac{\Delta a_i T_0^{i-2}}{(i-2)} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

4. Servisne orientovaná architektúra

V práci³⁹ boli uvedené viaceré definície a charakteristiky SOA. Východiskom je základná definícia, podľa ktorej súčasná SOA predstavuje architektúru podporujúcu servisnú orientáciu pri použití webových služieb⁴¹. Ďalšie definície^{42,43}, špecifikácie a charakteristiky⁴⁴ podrobnejšie uvádzajú požiadavky, vlastnosti, formy, ciele, platformy, interakcie a aplikácie SOA. SOA sa v súčasnosti čoraz viac spája najmä s CC⁷.

Medzi základné normy súvisiace so SOA⁴⁵ patria:

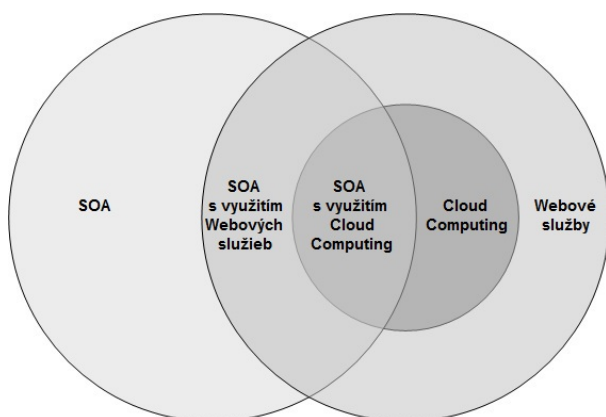
- WS-Basic Profile (SOAP, WSDL, UDDI) – zabezpečujú ich interoperabilitu a logickú infraštruktúru služieb založenú na správach,
- WS-Security – komunikačný protokol zabezpečujúci dôvernosť a integritu webových služieb inkorporáciou podpisov, šifrovania a ďalších bezpečnostných a privátnych opatrení do správ SOAP,
- XML Signature – implementácia digitálnych podpisov do XML a non-XML služieb na zabezpečenie ich autenticity,
- XML Encryption – šifrovanie XML a binárneho obsahu prenášaného pri volaní služieb,
- BPMN a WS-BPEL – jazyky grafických notácií modelovania a vizualizácie biznis procesov využívajúcich WS.

Tri základné požiadavky kladené na WS so zohľadnením QoS (Quality of Services) sú bezpečnosť (služba musí byť bezpečná, nesmie zlyhať ani vniesť žiadny problém), presnosť (služba vykonáva presne funkciu, na ktorú je určená) a predvídateľnosť (služba realizuje to, čo sa od nej očakáva)⁴⁵.

Pojem cloud computing je v súčasnosti jedným z najpopulárnejších marketingových bonmotov v IT priemysle¹⁰. Termín Cloud so všetkými jeho odvođeninami bol prijatý ako metafora pre služby založené na internete.

Vzťah medzi WS, SOA a CC je možné znázorniť formou Vennovho diagramu⁷ (obr. 1). V tomto diagrame WS uzatvárajú (zapuzdrujú) CC, pretože CC využíva WS pre účely pripojenia. WS však sú a môžu byť využívané aj mimo CC. Takéto využitie WS môže byť súčasťou SOA, alebo aj nie, lebo SOA nemusí pre účely pripojenia využívať iba WS.

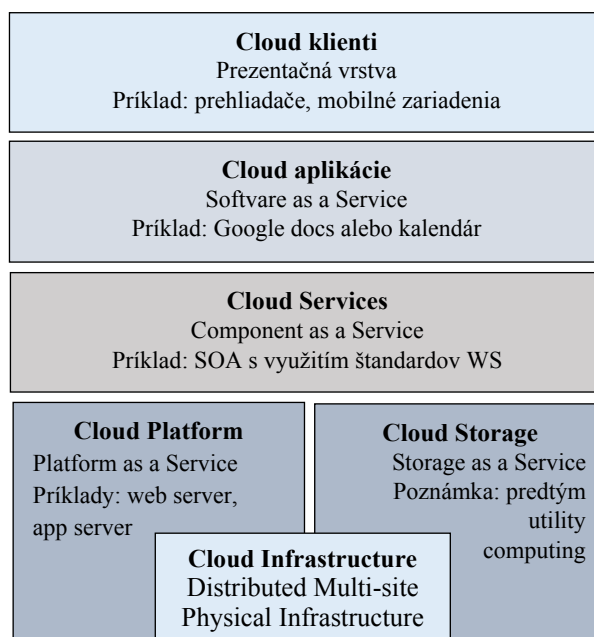
Iný pohľad na štruktúru CC ako sústavy komponentov⁴⁶, ktoré ponúkajú rôzne kategórie služieb znázorňuje obr. 2. Poskytovatelia služieb rozširujú ich ponuky tak, aby zahŕňali celú tradičnú IT sústavu od hard-

Obr. 1. Webové služby a cloud computing⁷

véru a platformiem až po komponenty aplikácií, softvérové služby aj celé aplikácie.

Z porovnania CC a SOA (obr. 3) vyplývajú ich spoločné aj rozdielne charakteristiky. CC a SOA majú rad dôležitých prekrývajúcich sa záujmov a spoločných hľadísk. Najdôležitejší spoločný prvok je v oblasti cloudových služieb, ktorými sú sieťovo dostupné aplikačné komponenty a softvérové služby, ako sú napríklad súčasné WS. Tak CC ako aj SOA sú založené na koncepcii orientácie na služby. Služby mnohých typov sú k dispozícii na spoločnej sieti pre zákazníkov. CC sa zameriava na prevod štandardných výpočtových postupov do komodít, ktoré môžu byť postupne predávané na cloud orientovanými poskytovateľmi a možno ich považovať v mnohých prípadoch za druh outsourcingu.

SOA S VYUŽITÍM WS	PREKRÝVANIE	CLOUD COMPUTING
<ul style="list-style-type: none"> – Zameranie na integráciu systémov – Konzistentnosť integrácie – Integrácia podnikových aplikácií (EAI) – Primerane vyspelé implementačné normy (REST, SOAP, WSDL, UDDI, atď.) 	<ul style="list-style-type: none"> – Komponentné služby aplikačnej vrstvy – Závislosť na sieti – Cloud/IP Wide Area Network (WAN)- podpora volania služby – Využitie distribuovaných softvérových aktív – Producer-Consumer Model 	<ul style="list-style-type: none"> – Software as a Service (SaaS) – Utility Computing – Terabyty na požiadanie – dáta distribuované v cloude – Platform as a Service – Vývojové normy pre rôzne vrstvy sústavy

Obr. 3. Prekrývanie pojmov pri implementácii CC a SOA (cit.⁴⁶)Obr. 2. Znázornenie CC ako sústavy kategórií ponúkajúcich služby⁴⁶

5. Návrh webovej služby

Účelom WS ThermoChemDC sú vybrané termochemicke výpočty chemickej reakcie. WS poskytuje dve skupiny výpočtov. Do prvej skupiny patrí výpočet zmeny molárnej tepelnej kapacity (2), výpočet reakčného tepla (4), výpočet zmeny entropie (6), výpočet zmeny Gibbsovej voľnej energie (8) a výpočet logaritmu rovnovážnej konštanty (10). Uvedené výpočty môžu byť realizované pre zadanú teplotu alebo pre interval teplôt. Do druhej skupiny patrí výpočet logaritmu rovnovážnej konštanty, výpočet rovnovážneho zloženia a výpočet zmeny Gibbsovej voľnej energie pomocou van't Hoffovej reakčnej izobary (11). Uvedené výpočty môžu byť realizované pre zadanú teplotu, tlak prípadne parciálny tlak alebo ich intervaly. Ďalšími funkciami WS sú kontrola bilancie chemickej reakcie a rozklad oboch strán chemickej reakcie na jej jednotlivé zložky. Okrem výpočtových funkcií má WS aj skupinu troch informačných funkcií, ktoré sú riešené ako viacjazyčné. Tieto funkcie charakterizujú účel WS ThermoChemDC a jej parametre, poskytujú v tabuľkovej forme zoznam všetkých funkcií WS a tiež zoznam všetkých chybových stavov WS ThermoChemDC.

Pri svojej činnosti WS využíva ďalšie webové služby, ktoré boli tiež navrhnuté a implementované na našom pracovisku. WS ThermPropDC³⁹ poskytuje termochemicke vlastnosti chemických látok (1154 substancií a 1817 ich fáz) pre účely jednotlivých výpočtov. WS ChemForm⁴⁷ slúži pre prevod štandardného zápisu vzorca chemickej látky uloženého v ASCII tvare do HTML formátu. Webo-

vá služba `ErrorService` je určená pre výber významu (textu) chybového stavu pre zadanú WS pomocou jej číselného identifikátora, pre zadaný kód (číslo) chyby a vo zvolenom jazyku.

WS `ThermoChemDC` je realizovaná vo vývojovom prostredí PHP (vyžadovaná verzia PHP je 5 a vyššie) a ako databázový systém využíva MySQL tiež vo verzii 5. Aktuálna verzia WS s názvom triedy `ThermoChemDC` obsahuje celkom 52 metód, pričom 5 z nich tvorí rozhranie služby a sú špecifikované aj v súbore `ThermoChemDC.wsdl`. Ostatné metódy sú interné a určené pre rôzne čiastkové výpočty, kontroly, tvorbu XML štruktúr, pomocné, určovacie, rozkladacie úlohy, komunikáciu s databázovým systémom alebo majú doplnkový charakter.

6. Zdroje webovej služby

WS `ThermoChemDC` pri všetkých výpočtoch priamo využíva WS `ThermPropDC`, ktorá je založená na využití zdrojov NASA (NASA Polynomials)^{13,31}, ktoré zahŕňajú aj iné publikované závislosti^{5,11,40,48,49} a sú doplnené parametrom CAS⁵⁰ a jedným, prípadne viacerými názvami substancií v dvoch jazykoch. V niektorých prípadoch je pre identifikátor CAS použitá hodnota 000000, ktorá označuje skutočnosť, že sa nepodarilo zistiť hodnotu CAS pre danú substanciu v žiadnej webovej lokalite. Identifikátor CAS je v databázovej infraštruktúre WS voliteľne uložený v tvare odkazu na príslušnú webovú lokalitu⁵¹⁻⁵⁸. Podobne je možné zvoliť uloženie vzorca substancie v štandardnom ASCII tvare alebo v HTML formáte (tvare s hornými/dolnými indexami), čo zabezpečuje WS `ChemForm`⁴⁷. Celkovú administráciu databázovej infraštruktúry WS `ThermPropDC` zabezpečuje samostatná aplikácia `admin_tp`, ktorá umožňuje postupné vytvorenie všetkých tabuliek v prevádzkovej aj prípravnej databáze služby, naplnenie tabuliek údajmi NASA, CAS a názvov z príslušných súborov, presun kompletných záznamov do prevádzkovej databázy, prípadne manuálne doplnenie identifikátora CAS a názvov substancie a/alebo vykonanie zálohy obsahu databázy do súboru.

7. Metódy a funkcie webovej služby

WS `ThermoChemDC` poskytuje používateľom celkom päť metód prostredníctvom WSDL súboru. Prvé dve metódy sú výpočtové – `getThermoChemCalc` a `getParcPresCalc`, ďalšie tri metódy sú informačné – `getHelp`, `getWsFunc` a `getError`. Každá výpočtová metóda môže pracovať v niekoľkých režimoch a vykonávať tak rôzne funkcie. Výpočtové metódy majú tri až šesť parametrov. Prvé tri parametre sú povinné, pričom prvý parameter určuje konkrétnu funkciu WS a druhý parameter obsahuje chemickú reakciu. Tretí parameter definuje jazyk výstupov alebo chybových hlásení WS. Ostatné parametre súvisia s požadovanou funkciou výpoč-

Zoznam funkcií webovej služby ThermoChemDC							
funkcia význam	parametre funkcie						
1 Entalpia	Reakcia Jazyk Teplota [K]						
2 Entalpia pre interval teplôt	Reakcia Jazyk Teplota1 [K] Teplota2 [K]					Krok [K]	
3 Gibbsova energia	Reakcia Jazyk Teplota [K]						
4 Gibbsova energia pre interval teplôt	Reakcia Jazyk Teplota1 [K] Teplota2 [K]					Krok [K]	
5 Entropia	Reakcia Jazyk Teplota [K]						
6 Entropia pre interval teplôt	Reakcia Jazyk Teplota1 [K] Teplota2 [K]					Krok [K]	
7 Logaritmus rovnovážnej konštanty	Reakcia Jazyk Teplota [K]						
8 Logaritmus rovnovážnej konštanty pre interval teplôt	Reakcia Jazyk Teplota1 [K] Teplota2 [K]					Krok [K]	
9 Mólová tepelná kapacita	Reakcia Jazyk Teplota [K]						
10 Mólová tepelná kapacita pre interval teplôt	Reakcia Jazyk Teplota1 [K] Teplota2 [K]					Krok [K]	
11 Kontrola bilancie chemickej reakcie	Reakcia Jazyk						
12 Rozklad chemickej reakcie	Reakcia Jazyk						
13 Logaritmus rovnovážnej konštanty (van't Hoff)	Reakcia Jazyk Teplota [K]						
14 Logaritmus rovnovážnej konštanty pre interval teplôt (van't Hoff)	Reakcia Jazyk Teplota1 [K] Teplota2 [K]					Krok [K]	
15 Rovnovážne zloženie	Reakcia Jazyk Teplota [K] Tlak [Pa]						
16 Rovnovážne zloženie pre interval tlakov	Reakcia Jazyk Teplota [K] Tlak1 [Pa] Tlak2 [Pa]					Krok [Pa]	
17 Gibbsova energia (van't Hoff)	Reakcia Jazyk Teplota [K] Tlak [Pa]					Parc. tlak [Pa]	
18 Gibbsova energia pre interval tlakov (van't Hoff)	Reakcia Jazyk Teplota [K] Tlak [Pa]					Parc. tlak1 [Pa] Parc. tlak2 [Pa]	Krok [Pa]

Obr. 4. Zoznam funkcií webovej služby `ThermoChemDC`

tovej metódy podľa obr. 4. Metóda `getThermoChemCalc` slúži na riešenie funkcií 1–12, metóda `getParcPresCalc` na riešenie funkcií 13–18.

Metóda `getHelp` poskytuje používateľovi WS stručný popis tejto služby – účel, WSDL, zoznam metód, ich účel a parametre, popis ich výstupov a príslušných XML štruktúr ako aj ďalšie využívané WS v rámci samotnej služby. Metóda `getWsFunc` poskytuje zoznam všetkých funkcií WS spolu s parametrami týchto funkcií vo forme prehľadnej tabuľky (obr. 4). V prvom stĺpci tabuľky je uvedený kód funkcie, v druhom stĺpci je bližší popis príslušnej funkcie služby a zoznam jej parametrov. Návratovou hodnotou metódy `getError` je zoznam všetkých chybových stavov WS `ThermoChemDC`, ktorý je tiež realizovaný vo forme prehľadnej tabuľky (obr. 6). V prvom stĺpci tabuľky je uvedený kód chyby, v druhom stĺpci je bližší popis príslušného chybového stavu služby. Všetky tri informačné metódy majú jeden parameter `$lang`, ktorý definuje zvolený jazyk výstupu uvedených metód.

8. Volanie webovej služby

WS `ThermoChemDC` je dostupná pre klientov prostredníctvom WSDL súboru, ktorý je umiestnený na adrese <http://omega.tuke.sk/wsdl/ThermoChemDC.wsdl>. Tento súbor špecifikuje všetky atribúty WS potrebné pre jej volanie. WS môže byť využívaná buď v rámci samostatnej klientskej aplikácie alebo v rámci inej WS. Volanie WS je tvorené postupnosťou dvoch krokov. Prvým krokom je vytvorenie inštancie objektu, ktorý reprezentuje klientsku časť WS. Na vytvorenie inštancie je využitý WSDL súbor služby. Druhým krokom je volanie príslušnej metódy, resp. funkcie WS s odpovedajúcimi parametrami. Na volanie je využitá v predchádzajúcom kroku vytvorená inštancia objektu. Volanie WS (či už v klientskej aplikácii alebo v inej WS) podporujú všetky aktuálne vývojové prostredia. Sú to predovšetkým internetové vývojové prostredia (PHP,

Java, ASP, Ajax), ale tiež aj desktopové vývojové prostredia (ako napr. MATLAB). Vyššie uvedená postupnosť krokov volania WS je potom závislá na vývojovom prostredí zvolenom pre implementáciu volania WS. Na ilustráciu volania WS uvedieme postup vo vývojovom prostredí PHP. Prvý krok - vytvorenie inštancie objektu má tvar

```
$w1="http://omega.tuke.sk/wsdl/";
$urlwsdl=$w1."ThermoChemDC.wsdl";
$ klient_tc = new SoapClient
($urlwsdl);
```

kde `$urlwsdl` udáva umiestnenie WSDL súboru WS (jej URL) a `$ klient_tc` predstavuje inštanciu objektu pre komunikáciu s WS. Druhým krokom je volanie požadovanej metódy a/alebo funkcie WS prostredníctvom inštancie `$ klient_tc` a so zadaním konkrétnych parametrov, napr. pre výpočet entalpie (`$rez=1`) môže mať tvar

```
$rez = 1; $t = '300'; $lang='1';
$rov = 'C(gr)+CO2=2CO';
$xml = $ klient_tc->getThermoChemCalc
($rez,$rov,$lang,$t);
print $xml;
```

Pretože WS vracia ako výstupnú hodnotu XML štruktúru (`$xml`), najjednoduchším spôsobom jej prezentácie je priamy výpis tejto štruktúry. Premenné `$rez`, `$rov`, `$lang`, `$t` sú parametrami volania zvolenej funkcie WS, pričom `$rez` je voľba funkcie (režim WS), `$rov` obsahuje chemickú rovnicu, `$lang` je jazyk a `$t` je teplota.

Vzhľad prezentácie výsledkov na obrazovke je vhodne zabezpečiť pomocou CSS súboru, v ktorom je pre každý konkrétny element výstupnej XML štruktúry webovej služby predpísaný príslušný spôsob zobrazenia (napríklad vhodnou farebnosťou jednotlivých položiek). Položky XML štruktúry, ktoré je potrebné z akýchkoľvek dôvodov nezobrazovať, je možné označiť voľbou `display: none`. Jednoduchosť vytvorenia klientskej aplikácie ilustruje ukážka výpočtu entalpie (režim 1) pre reakciu $C(gr)$

Výpočet entalpie reakcie $C(gr)+CO_2=2CO$ pri teplote 300 K

```
<?xml version="1.0" encoding="utf8"?> <response> <data>
<error_state>0</error_state> <temperature>300</temperature>
<result>172462.03166554</result> <unit>J/mol</unit> </data>
</response>
```

error	T [K]	Entalpia	unit
0	300	172462.03166554	J/mol

Obr. 5. Ukážka výstupu jednoduchého klienta WS ThermoChemDC

$+CO_2=2CO$ pre zadanú teplotu (300 K) na http://omega.tuke.sk/tc/klient_tc_s.png a je dostupná aj na http://omega.tuke.sk/tc/klient_tc.php. Výstup tejto ukážky je znázornený na obr. 5. Riadok PHP časti, ktorý obsahuje funkciu `htmlentities(...)`, slúži iba na zobrazenie XML štruktúry (pre tento článok), ktorá je odpoveďou WS na zadanú požiadavku (štandardne nie je potrebné ho v skripte uvádzať). Na vizualizáciu výsledku tohto príkladu je zostavený jednoduchý CSS súbor (http://omega.tuke.sk/tc/styly/klient_tc.css). Pre tvorbu klienta v prostredí PHP je potrebná verzia 5 a vyššie. V aktuálnych distribúciách Linuxu je táto verzia už obsiahnutá.

9. Výstup a chybové stavy webovej služby

Výstupom WS (návratovou hodnotou metódy `getThermoChemCalc()` alebo `getParcPresCalc()`) je jedna zo šiestich XML štruktúr, ktoré môžu nadobúdať tvar podľa ukážky na http://omega.tuke.sk/tc/docs/struktury_ws.pdf. Päť štruktúr je výsledkom niektorej z funkcií WS, jedna štruktúra obsahuje chybové hlásenie. Úspešnosť spracovania WS indikuje element `<error_state>`, ktorý pri chybe má hodnotu 1, v ostatných prípadoch nadobúda hodnotu 0. Element `<error_state>` je súčasťou každej výstupnej XML štruktúry. Prvá štruktúra v ukážke je najčastejšie sa vyskytujúca štruktúra, ktorá obsahuje číselný výsledok a jednotku výsledku výpočtu zvolenej funkcie WS pri zadanej teplote (okrem výpočtu logaritmu rovnovážnej konštanty, ktorý je bezrozmerný, kde ako jednotka je uvedená hodnota '1'). Druhou v poradí je chybová štruktúra, ktorá obsahuje kód a popis chybového stavu vo zvolenom jazyku a hodnoty všetkých 6 zadaných parametrov volania WS. Potom nasleduje štruktúra, ktorú vracia funkcia na kontrolu bilancie prvkov v reakcii (obsahuje jednotlivé prvky reakcie a ich počet, ktorý je rovnaký na oboch stranách reakcie), ďalej štruktúra, ktorú vracia funkcia na rozklad reakcie (počet mólov všetkých zložiek na oboch stranách reakcie, element `<condensed_phase>` udáva príslušnosť zložky ku kondenzovanej fáze), štruktúra, ktorú je výstupom funkcie na výpočet rovnovážneho zloženia pre danú teplotu a tlak (funkcia č.15 a 16). Poslednou je štruktúra, ktorú vracia funkcia na výpočet zmeny Gibbsovej voľnej energie pre danú teplotu, tlak a parciálny tlak pomocou van't Hoffovej reakčnej izobary (funkcia č. 17 a 18).

Chybové stavy sú výsledkom kontroly vstupných parametrov WS alebo realizácie jednotlivých režimov WS. Centralizovaný spôsob kontroly vstupných parametrov WS si vyžiadala vhodné riešenie ošetrenia chybových stavov na strane servera služby a ich odosielanie na stranu klienta. Signalizácia chybového stavu klientovi je realizovaná chybovou XML štruktúrou. Zoznam jednotlivých chybových stavov ilustruje obr. 6.

Zoznam chybových stavov webovej služby THERMOCHEMDC	
kód	význam
1	Jeden z reaktantov sa nenachádza v databáze
2	Jeden z produktov sa nenachádza v databáze
3	Zadaná teplota je mimo prípustný interval (ľavá strana - reaktanty)
4	Syntaktická chyba v zápise reakcie
5	Nesprávna reakcia - reaktanty a produkty neobsahujú rovnaké chemické prvky
6	Volanie neexistujúcej funkcie webovej služby - metóda getThermoChemCalc
7	Nesprávne parametre (1 alebo viac) volania webovej služby - metóda getThermoChemCalc
8	Využívaná webová služba je off-line
9	Chyba pripojenia k databáze (db serveru): Prístup bol odmietnutý pre používateľa
10	Chyba pri výbere textu chyby z db tabuľky [ws_errors]
11	Nesprávna bilancia reakcie - reaktanty a produkty neobsahujú rovnaký počet chemických prvkov
12	Reakcia neobsahuje žiadnu plynnú zložku
13	Počty plynných zložiek reakcie väčšie ako 1 nie sú zatiaľ riešené
14	Volanie neexistujúcej funkcie webovej služby - metóda getParcPresCalc
15	Nesprávne parametre (1 alebo viac) volania webovej služby - metóda getParcPresCalc
16	Prvý parameter kubického polynómu resp. Kp1 je rovný nule
17	Chyba pri výbere funkcie z db tabuľky [ws_functions]
18	Chyba pri výbere parametrov funkcie z db tabuľky [ws_funcparams]
19	Zadaná teplota je mimo prípustný interval (pravá strana - produkty)

Obr. 6. Chybové stavy WS

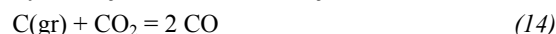
10. Prezentácia a využitie webovej služby

Na účely prezentácie jednotlivých funkcií WS je zostavená klientska aplikácia ThermoChemDC_App (<http://omega.tuke.sk/tc>), ktorá umožňuje: zadanie chemickej reakcie, výpočet entalpie (reakčného tepla), tepelnej kapacity, entropie, Gibbsovej voľnej energie a logaritmu rovnovážnej konštanty reakcie, vykonanie zvoleného výpočtu pre zadanú teplotu alebo interval teplôt, výpočet logaritmu rovnovážnej konštanty reakcie, výpočet rovnovážneho zloženia a výpočet zmeny Gibbsovej voľnej energie pomocou van't Hoffovej reakčnej izobary, vykonanie zvoleného výpočtu pre zadanú teplotu, tlak prípadne parciálny tlak alebo ich intervaly, získanie informácií o využívaných WS, získanie informácií o WS ThermoChemDC, výpis zoznamu funkcií WS ThermoChemDC, výpis zoznamu chybových stavov WS ThermoChemDC a výpis informácií o klientskej aplikácii ThermoChemDC_App. Položky menu *Výpočty*, *O webovej službe*, *Zoznam funkcií WS* a *Zoznam chýb WS* priamo využívajú WS ThermoChemDC. Ostatné položky menu sú riešené len v rámci aplikácie ThermoChemDC_App.

Aplikácia ThermoChemDC_App zobrazuje výsledky výpočtov vo forme tabuliek a v prípade intervalu teplôt alebo tlakov aj vo forme grafu, ktorý je vytváraný s využitím objektovo orientovanej PHP knižnice JpGraph⁵⁹. Aplikácia ThermoChemDC_App je zostavená v prostredí HTML5 s využitím kaskádových štýlov CSS3 ako viacjazyčná (konkrétne sú to tri jazyky – en, sk, cz). Klientska aplikácia ThermoChemDC_App zobrazuje vzorce látok v správnom (HTML) formáte s využitím WS ChemForm⁴⁷.

Využitie WS ThermoChemDC, resp. aplikácie ThermoChemDC_App môžeme ilustrovať na Boudouardovej reakcii, ktorá sa pomerne často vyskytuje v rôznych technológiách pokrývajúcich oblasť spracovania surovín, ako je napr. aglomerácia rúd, výroba koksu, vysokopecný proces, spaľovanie fosílnych palív a pod.

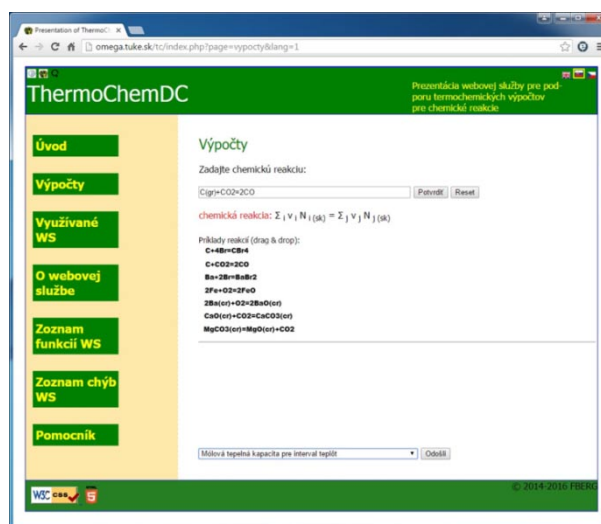
Vychádzajme teda z chemickej reakcie:



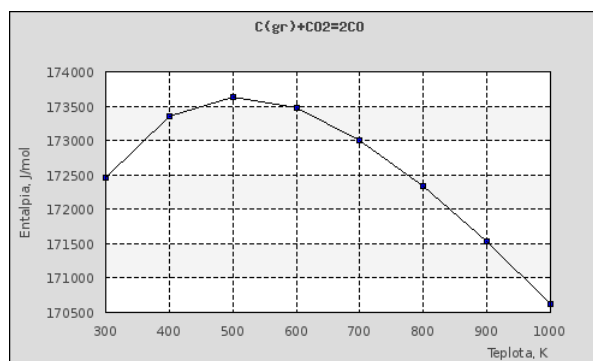
a realizujme termochemické výpočty – entalpia pre teplotu od 300 do 1000 K s krokom 100 K, resp. rovnovážne zloženie pre tlak od 101325 do 1013250 Pa s krokom 10000 Pa pre teploty 900 K a 1000 K.

Po spustení webovej aplikácie ThermoChemDC_App a výbere položky *Výpočty* je potrebné zadať chemickú reakciu v tvare (14) a voľbu odoslať stlačením tlačidla *Potvrdiť*. Následne sa realizuje výber výpočtu, napr. *Entalpia pre interval teplôt* a výber sa potvrdí stlačením tlačidla *Odošli* (obr. 7).

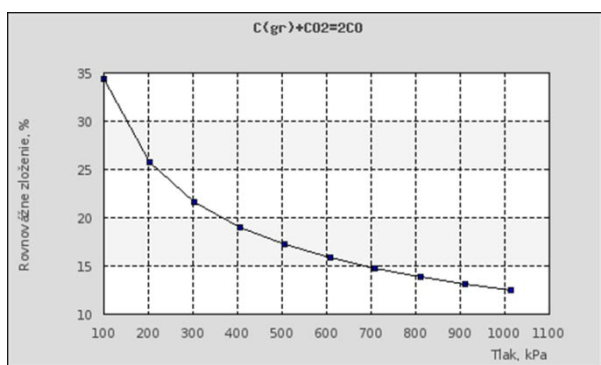
Následne sa vyplnia hranice intervalu teplôt a krok delenia intervalu a po stlačení tlačidla „Odošli“ sa zobrazí tabuľka s hodnotami teplôt, entalpie a zobrazí sa taktiež graf (obr. 8). Obdobne sa realizujú aj ďalšie termochemické výpočty.



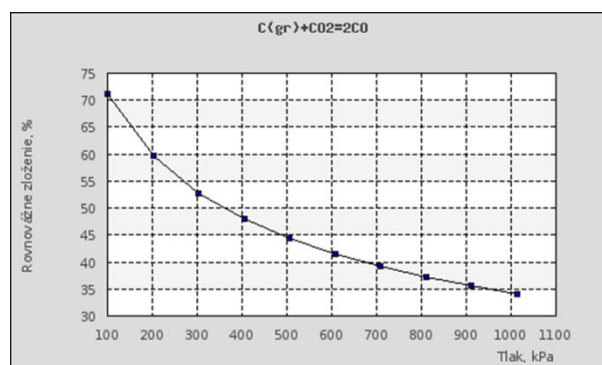
Obr. 7. Obrazovka ThermoChemDC_App



Obr. 8. Entalpia v závislosti na teplote



Obr. 9. Rovnovážne zloženie CO v závislosti na tlaku pri teplote 900 K



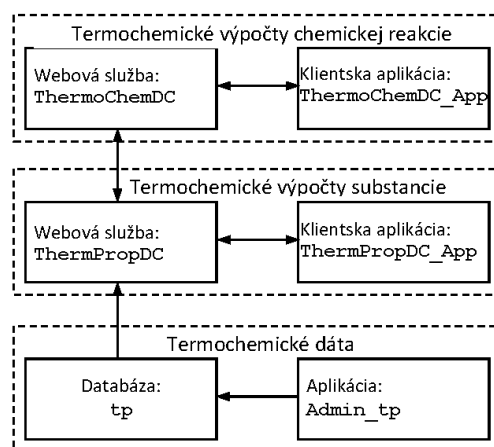
Obr. 10. Rovnovážne zloženie CO v závislosti na tlaku pri teplote 1000 K

V prípade Boudouardovej reakcie ide o endotermickú reakciu a súčasne sa látkové množstvo plynného produktu (CO) zväčšuje oproti reaktantu (CO_2). Preto rovnovážne zloženie CO s narastajúcim tlakom klesá. Naproti tomu hodnota rovnovážneho zloženia CO pri teplote 900 K je nižšia (obr. 9) ako pri teplote 1000 K (obr. 10) pri tom istom tlaku.

Zostavená WS poskytuje široké možnosti využitia v zmysle uvedených čiastkových funkcií. Služba môže byť využitá priamo ako súčasť klientskej aplikácie v rôznych sieťových aj desktopových prostrediach (napr. PHP, Ajax, ASP, MATLAB, Java, Perl, Octave), tiež ale môže byť využívaná ako súčasť inej WS. Pre ilustráciu spomenieme niektoré možné oblasti využitia – modelovanie procesov, kde sa vyskytuje ohrev, chladnutie, fázová premena, chemická reakcia, a ostatné výpočty, v ktorých sú potrebné termochemické vlastnosti substancií a termochemické výpočty pre chemické reakcie. Okrem toho WS zabezpečuje jednoduchý prístup k dátam a podporuje distribuované výpočty. V prípade aktualizácie údajov NASA polynómov je prostredníctvom aplikácie `admin_tp` realizovaná okamžitá aktualizácia databázovej infraštruktúry služby. WS je možné využiť aj ako efektívny nástroj pre výučbu študentov v pedagogickom procese ako aj v ich samostatnej práci.

11. Kompozícia webových služieb

WS ako komponenty môžu vytvárať väčšie celky alebo systémy, niekedy tiež ekosystémy⁶⁰. V týchto systémoch sú služby rozmiestňované, publikované, vyhľadávané, dodávané rôznymi kanálmi špecializovanými sprostredkovateľmi a monitorované. Vzájomnú spoluprácu a kompozíciu služieb podporuje rad noriem⁶¹, kompozičných jazykov⁶² a hľadísk – orchestrácia a choreografia⁶¹. Orchestrácia a choreografia služieb⁶³ sú dve strany tej istej mince. Kým choreografia špecifikuje komunikáciu medzi službami z globálnej perspektívy, orchestrácia špecifikuje túto komunikáciu z lokálnej perspektívy každého účastní-



Obr. 11. Hierarchia WS ThermoChemDC, ThermPropDC, ich aplikácií a DB infraštruktúry

ka. Orchestrácia sa líši od choreografie v tom, že priebeh procesu medzi službami je riadený jednou službou. Choreografia predstavuje komunikáciu medzi službami bez toho, aby niektorá služba bola vlastníkom komunikácie, resp. každá služba si riadi komunikáciu sama⁶⁴. Na obr. 11 je znázornená kompozícia našich dvoch WS ThermoChemDC a ThermPropDC spolu s ich prezentačnými aplikáciami a databázovou infraštruktúrou, ktorá v zmysle definície predstavuje ich orchestráciu. WS ThermoChemDC je teda tou službou, ktorá riadi priebeh procesu komunikácie medzi oboma službami.

12. Záver

V príspevku je uvedený návrh webovej služby ThermoChemDC pre realizáciu vybraných termochemických výpočtov pre chemické reakcie. Tieto výpočty zahŕňajú

výpočet zmeny molárnej tepelnej kapacity, reakčného tepla, výpočet zmeny entropie, zmeny Gibbsovej voľnej energie a výpočet logaritmu rovnovážnej konštanty pre zadanú teplotu alebo pre interval teplôt. Ďalej tam patria výpočet logaritmu rovnovážnej konštanty, výpočet rovnovážneho zloženia a výpočet zmeny Gibbsovej voľnej energie pomocou van't Hoffovej reakčnej izobary, ktoré môžu byť realizované pre zadanú teplotu, tlak prípadne parciálny tlak alebo ich intervaly. Uvedené výpočty realizujú jednotlivé funkcie webovej služby. Výstupom webovej služby sú XML štruktúry zodpovedajúce týmto funkciám, alebo chybová štruktúra, ktorá môže vzniknúť buď v dôsledku nesprávnych vstupných parametrov volania webovej služby alebo v priebehu samotného výpočtu. Pre účely prezentácie webovej služby bola vytvorená samostatná viacjazyčná aplikácia, ktorá obsahuje všetky uvedené výpočty, bližší popis webovej služby, zoznam funkcií a chybových stavov webovej služby aj charakteristiku ďalších využívaných webových služieb. Výstupom tejto aplikácie je výsledok v tabuľkovej forme a v prípade intervalu teplôt aj v grafickej forme. Databázová infraštruktúra služby obsahuje celkom 1154 substancií a ich 1817 fáz a pomocou jej administrátorskej aplikácie *admin_tp* je možné kedykoľvek databázu aktualizovať. Prínosom služby je podpora distribuovaných výpočtov v rôznych klientskych prostrediach, podpora interoperability v rámci servisne orientovanej architektúry, možnosti kompozície služby pri vytváraní iných služieb, simulačných modelov a aplikácií aj v rámci cloud computingu. V rámci ďalšieho riešenia predpokladáme aj oddelenie zoznamu funkcií a ich prepojenie formou samostatnej webovej služby. Uvažujeme tiež o osamostatnení niektorých čiastkových podporných výpočtov a ich realizácii formou webovej služby a tak ich sprístupniť iným službám, simulačným modelom či výpočtom. Podobne je možné v ďalšom riešení doplniť aj niektoré iné možnosti výpočtov (viac reakcií naraz) do prezentačnej aplikácie webovej služby.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA č. 1/0552/14, 1/0529/15 a bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0892.

Použité skratky

Ajax	Asynchronous JavaScript and XML
ASP	Active Server Pages
CAS	Chemical Abstracts Service
CC	Cloud Computing
CEA	Chemical Equilibrium with Applications
CSS	Cascading Style Sheet
CTserver	Computational Thermodynamics (CT) Server
CDK	Chemistry Development Kit
ESB	Enterprise Service Bus
HTML	HyperText Markup Language
JANAF	Joint-Army-Navy-Air Force

NASA	National Aeronautics and Space Administration
NIST	National Institute of Standards and Technology
PAC	Properties and Coefficients
PHP	PHP: Hypertext Preprocessor
QoS	Quality of Service
SOA	Service Oriented Architecture
ThermPropDC	Thermochemical Properties Data Calculation for pure substances
ThermoChemDC	ThermoChemical Data Calculation for chemical reactions
UDDI	Universal Description, Discovery and Integration
URL	Unified Resource Locator
WS	Web Service
WSDL	Web Services Description Language
XML	eXtended Markup Language

LITERATÚRA

1. Leško I., Flegner P., Horovčák P., Stehlíková B., Sabová Z.: *Proceedings of the 15th International Carpathian Control Conference*, p. 310. IEEE, Danvers 2014.
2. Flegner P., Kačur J., Durdán M., Stehlíková B., Pástor M.: *Eng. Failure Anal.* 59, 354 (2016).
3. Kačur J., Durdán M., Laciak M., Flegner P.: *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation* 51, 147 (2014).
4. Terpák J., Dorčák Ľ., Maduda V.: *Acta Montan. Slovaca* 12, 238 (2007).
5. Liley P. E.: *2000 Solved Problems in Mechanical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York 1989.
6. Smith E. B.: *Chemical Thermodynamics*. Imperial College Press, London 2014.
7. Barry, D. K.: http://www.service-architecture.com/articles/cloud-computing/web_services_and_cloud_computing.html, staženo 6.6.2016.
8. W3C working group: *Web Services Architecture*. <http://www.w3.org/TR/ws-arch/>, staženo 6.6.2016.
9. Chappell D. A.: <http://archive.visualstudiomagazine.com/books/chapters/0596006756.pdf>, staženo 6.6.2016.
10. Mell P., Grance T.: <http://faculty.winthrop.edu/domanm/csci411/Handouts/NIST.pdf>, staženo 6.6.2016.
11. Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim, New York 1993.
12. Chase M. W.: *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 9, 1963 (1998).
13. McBride B. J., Zehe M. J., Gordon S.: *NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species*. NASA TP-2002-211556, Cleveland 2002.

14. <http://www.chem.ox.ac.uk/cheminfo/internet.html>, cited 6.6.2016.
15. Hlubuček V.: CHEMagazin XXI, 32 (2011).
16. Zehe M. J.: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>, staženo 6.6.2016.
17. Bale C. V., Bélisle E.: www.factsage.com, staženo 6.6.2016.
18. <https://www.gwb.com/>, staženo 6.6.2016.
19. <http://www.hsc-chemistry.net/>, staženo 6.6.2016.
20. Ghiorso M. S., Sack R. O.: <http://melts.ofm-research.org/>, staženo 6.6.2016.
21. Davies R. H., Dinsdale A. T., Gisby J. A., Robinson J. A. J., Martin S. M.: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/mtdata_calphad_paper.pdf, staženo 6.6.2016.
22. www.metsim.com/, staženo 6.6.2016.
23. <http://ctserver.ofm-research.org/>, staženo 6.6.2016.
24. <http://www.webqc.org/>, staženo 6.6.2016.
25. Bhattacharjee S.: <http://test.sdsu.edu/testhome/index.html>, staženo 6.6.2016.
26. Berman R. C.: J. Petrol. 29, 445 (1988).
27. Papale P.: Am. Mineral. 84, 477 (1999).
28. Ghiorso M. S., Evans B. W.: Am. J. Sci. 308, 957 (2008).
29. <https://www.seegrid.csiro.au/wiki/AnalyticalGeoscience/Thermodynamics>, staženo 6.6.2016.
30. Dong X., Gilbert K. E., Guha R., Heiland R., Kim J., Pierce M. E.: J. Chem. Inf. Model. 47, 1303 (2007).
31. McBride B. J., Gordon S., Reno M. A.: *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species*. NASA TM-4513, Cleveland 1993.
32. Paolini C. P., Bhattacharjee S.: J. Chem. Inf. Model. 48, 1511 (2008).
33. Bhattacharjee S., Paolini C. P., Patterson M.: J. Comput. Sci. Education 3, 19 (2012).
34. Schuchardt K. I., Didier B. T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T. I.: J. Chem. Inf. Model. 47, 1045 (2007).
35. Steinbeck C., Hoppe C., Kuhn S., Floris M.: https://www.researchgate.net/profile/Christoph_Steinbeck/publication/6987061_Recent_Developments_of_the_Chemistry_Development_Kit_%28CDK%29_-_An_Open-Source_Java_Library_for_Chemo-and_Bioinformatics/links/551d48d20cf2000f8f938c85.pdf, staženo 6.6.2016.
36. Guha R., Howard M. T., Hutchison G. R., Murray-Rust P., Rzepa H., Steinbeck C., Wegner J., Willighagen E. L.: J. Chem. Inf. Model. 46, 991 (2006).
37. Manuali C., Lagana A.: GriF: Future Generation Computer Systems 27, 315 (2010).
38. Garcia E., Saracibar A., Laganà A., Skouteris D.: Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 11456 (2009).
39. Horovčák P., Terpák J.: Chem. Listy 107, 136 (2013).
40. Molnár F., Rybárová Ž., Slivová J., Lavrin A.: *Priručka pre výpočty z chemickej termodynamiky*. Alfa, Bratislava 1977.
41. Erl T.: *Servisně orientovaná architektúra SOA, kompletní průvodce*. Computer Press, Brno 2009.
42. Barry, D.K.: http://www.service-architecture.com/web-services/articles/service-oriented_architecture_soa_definition.html, cited 6.6.2016.
43. <http://searchsoa.techtarget.com/definition/service-oriented-architecture>, staženo 6.6.2016.
44. Erl T.: <http://www.whatissoa.com/p16.php>, staženo 10.6.2016.
45. Hurwitz J., Bloor R., Kaufman M., Halper F.: *Service Oriented Architecture (SOA) For Dummies*. Wiley, Indianapolis 2009.
46. Raines G.: https://www.mitre.org/sites/default/files/pdf/09_0743.pdf, staženo 6.6.2016.
47. Horovčák P., Dugáček D., Cirbes P.: Chem. Listy 104, 1029 (2010).
48. Brizuela E. A.: http://www.industrial.combustion.ifrf.net/paper_download.html?paperId=19, staženo 6.6.2016.
49. Burcat A.: *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion*. Technion-Israel Institute of Technology, TAE 867, Haifa 2001.
50. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/regsys.html>, staženo 6.6.2016.
51. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, staženo 6.6.2016.
52. http://www.chemicalbook.com/Search_EN.aspx?keyword=1066-33-7, staženo 6.6.2016.
53. <http://www.molbase.com/>, staženo 6.6.2016.
54. <http://www.eurochem.cz/index.php>, staženo 6.6.2016.
55. <http://www.caslab.com/>, staženo 6.6.2016.
56. Piskač, P., Čermák, V.: <http://www.piskac.cz/etd/>, staženo 6.6.2016.
57. <http://www.sigmaaldrich.com/united-kingdom.html>, staženo 6.6.2016.
58. <http://lb.chemie.uni-hamburg.de/search/index.php>, staženo 6.6.2016.
59. <http://jppgraph.net/>, staženo 6.6.2016.
60. Barros A., Dumas M., Bruza P.: <http://eprints.qut.edu.au/2979/1/WebServiceEcosystems.pdf>, staženo 6.6.2016.
61. Barros A., Dumas M., Oaks P.: <http://www.bptrends.com/publicationfiles/03-05%20WP%20WS-CDL%20Barros%20et%20al.pdf>, staženo 6.6.2016.
62. Aalst van der W. M. P., Dumas M., Hofstede ter A. H. M.: <http://www.workflowpatterns.com/documentation/documents/wsl-euromicro.pdf>, staženo 6.6.2016.
63. Terpák J., Horovčák P., Lukáč M.: *Proceedings of 17th International Carpathian Control Conference*, str. 739. IEEE, Danvers 2016.
64. Pelz Ch.: <http://wpage.unina.it/rcanonic/didattica/at/documenti/wsOrchestration.pdf>, cited 6.6.2016.

P. Horovčák, J. Terpák, and M. Lukáč (*Technical University of Košice, Faculty of Mining, Ecology, Process Control and Geotechnology, Institute of Control and Informatization of Production Processes*): **Selected Thermochemical Calculations of Chemical Reaction in the Form of Web Service**

The paper deals with providing and use of thermochemical calculations for chemical reaction in a web service form. In the introductory part, sources of thermochemical data are analyzed being currently available in various forms from books to web applications or services. Next section is devoted to selected thermochemical calculations of chemical reactions that the web service implements. The following part presents principles of service-oriented architecture that is used in the web service design. The web service design is based on the above mentioned calculations which are performed using a database of thermochemical properties of substances and the web services providing these properties. Based on thermochemical properties of substances connected with a particular chemical reaction, thermochemical calculations for the chemical reaction are carried out, such as molar heat capacity, en-

thalpy, entropy, and the Gibbs free energy, as well as logarithm of the equilibrium constant for a given temperature or the temperature range. In the next step, a calculation of the equilibrium composition and the calculation of Gibbs free energy using van't Hoff reaction isobars are performed, which may be implemented for a given temperature, pressure or partial pressure or for their intervals. The web service proposal includes the description of its sources, individual functions, the method of service calling in client's application and a specification of the structure of outputs, as well as error statuses of the service. Designed and implemented web service functions can be used in a variety of client environments. The web service is available through Web Service Description Language file (<http://omega.tuke.sk/wsdl/ThermoChemDC.wsdl>). The final part of the article deals with the presentation of the web service in the form of a designed multilingual presentation application (<http://omega.tuke.sk/tc>) with a demonstration of specific calculations. Its output is presented in a table form while, in the case of a temperature range, in a graphical form. The possibilities of the web service, its structure and assessment, as well as further procedures for solving problems are also given.