

УДК 541.128.12-541.127

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ И ТЕПЛОФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Ю. В. Зеленеv, О. Ф. Шленский, Н. М. Иевлева

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Г. Г. Рекус

Московский авиационно-технологический институт им. К. Э. Циолковского, Москва, Россия

Предложено введение корректив в расчеты давления упругости паров, давления диссоциации в уравнение Аррениуса и зависимость теплоемкости от температуры конденсированных систем с учетом верхней границы их метастабильного состояния, достигаемой в результате интенсивного нагрева.

Многие математические модели в физической химии и химической термодинамике включают в себя монотонные, непрерывные функции зависимых переменных от температуры. В то же время температурный диапазон существования конденсированных систем (КС) ограничен сверху, в отличие от газовых смесей, линией спинодали, которая разделяет метастабильное и лабильное (неустойчивое) состояния. Приближение к спинодали происходит при интенсивных тепловых и других высокоэнергетических воздействиях на КС, что необходимо учитывать при математическом моделировании происходящих в них химических и физических превращениях, так как за линией спинодали данная система прекращает свое существование.

Предложенное в работах [1, 2] широкодиапазонное уравнение состояния позволяет вычислять положение спинодали с высокой точностью. Однако оно содержит большое число постоянных коэффициентов, что затрудняет его использование. Более реальным является экспериментальное определение кинетических аналогов параметров спинодали, в частности, температур достижимых перегревов T_l , которые отличаются от температур на спинодали всего на несколько градусов (причем в меньшую сторону). Высокую точность определения температур достижимых перегревов имеют методы теплового зонда [3, 4]. Их применение ограничено жидкими системами, преимущественно обладающими летучестью. Метод контактного термического анализа [5, 6] позволяет определять температуры достижимых перегревов T_l жидкостей и твердых веществ, включая взрывчатые вещества, как летучих, так и нелетучих, химически нестабильных при нагревании. Таким образом, возможность как теоретического, так и экспериментального определения параметров спинодали позволяет ставить вопрос о внесении корректив в математические модели химической физики, позволяющих учесть в расчетах существование верхней границы метастабильного состояния конденсированных систем.

Расчет давления насыщенных паров летучих жидкостей основан на уравнении Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi}}{T(V_{\Gamma} - V_{\kappa})}, \quad (1)$$

где ΔH_{ϕ} — теплота фазового перехода;

V_{Γ} , V_{κ} — удельные объемы газовой и конденсированной фаз, соответственно.

Объем V_{Γ} обычно выражают и связывают с температурой с помощью уравнения состояния идеального газа $V_{\Gamma} = RT/P$. Так как объем $V_{\kappa} \ll V_{\Gamma}$ на удалении от линии спинодали, им можно пренебречь по сравнению с V_{Γ} . В результате получим

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\Phi}}{RT^2}. \quad (2)$$

Уравнение (2) справедливо для фазовых переходов типа жидкость — газ, твердое тело — газ (сублимация) на удалении от спинодали. При повышенных температурах, вдали от линии равновесия, в соответствии с уравнением состояния объем V_{κ} становится сопоставимым с V_{Γ} , а на самой линии спинодали $V_{\Gamma} \sim V_{\kappa}$ и поэтому допущение $V_{\kappa} = 0$ неприемлемо. К сожалению, ни одно из уравнений состояния, традиционно используемых на практике, не позволяет выразить зависимость $V_{\kappa}(T)$ в явном виде, что затрудняет интегрирование выражения (1) в общем виде.

Для решения поставленной частной задачи изобарического нагрева представим зависимость $V_{\kappa}(T)$ аппроксимирующей функцией, параметры которой определяются из уравнения состояния или из опыта. Подберем такой вид функции, который позволит выполнить интегрирование (1). Для этого в уравнение зависимости $V_{\kappa} = RT/P$ введем коэффициент $f(T)$, учитывающий неидеальность среды:

$$V_{\kappa} = \frac{RT}{P} f(T).$$

Далее запишем разность $V_{\Gamma} - V_{\kappa}$ в виде $V_{\Gamma} - V_{\kappa} = \frac{RT}{P} (1 - f(T))$, что позволяет выполнить операцию интегрирования. В результате подстановки получаем

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\Phi}}{RT^2 F(T)}, \quad (3)$$

где функция $F(T) = 1 - f(T)$.

Функция $F(T)$ должна удовлетворять условиям на границах всего температурного интервала существования метастабильного состояния веществ от T_s до T_{sp} : $T_s \leq T \leq T_{sp}$. На удалении от спинодали она близка к единице, при $T = T_{sp}$ $F(T) = 0$. Указанные условия определяют вид функции; ею может быть, например, степенная функция $F(T) = (1 - T/T_{sp})^m$, где $m \leq 0$; функция в виде бинома

$F(T) = 1 - (T/T_{sp})^n$, где $n \geq 1$, а также тригонометрическая функция вида

$$F(T) = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{T}{T_{sp}}\right) \text{ и др.}$$

При повышенных давлениях удельные объемы жидкости и пара мало отличаются друг от друга, что дает возможность использовать квадратичную форму

$F(T) = 1 - (T/T_{sp})^2$. В результате подстановки этого значения в уравнение (3) и последующего интегрирования при $\Delta H = \text{const}$ получаем:

$$P = B \exp\left(-\frac{\Delta H_{\phi}}{RT}(1-\Delta)\right), \quad (4)$$

где B — постоянная интегрирования;
 Δ — поправка, учитывающая потерю механической устойчивости при $\partial P/\partial V = 0$ на линии спинодали,

$$\Delta = \frac{T}{2T_{sp}} \ln \frac{1+T/T_{sp}}{1-T/T_{sp}}$$

При невысоких температурах ($T < T_l$) поправка $\Delta \cong 0$ и уравнение (4) приобретает традиционную форму результата интегрирования уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$P = B \exp\left(-\frac{\Delta H_{\phi}}{RT}\right). \quad (5)$$

Для линейной функции $F(T) = 1 - T/T_l$ уравнение (4) сохраняется, но с другим значением поправки Δ , а именно

$$\Delta = -\frac{T}{T_{sp}} \ln \frac{1-T/T_{sp}}{T/T_{sp}}$$

Для функции вида $F(T) = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{T}{T_l}\right)$ в результате интегрирования получим

$$\Delta = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{|E_{2k}|(T/T_{sp})}{(2k-1)(2k!)},$$

где E_{2k} — числа Эйлера [7].

Как следует из полученных уравнений, при $T = T_{sp}$ давление в системе должно неограниченно возрастать. Однако в реальных жидкостях и твердых телах рост давления в зародышах газовой фазы не может превышать некоторого конечного значения, обусловленного механической прочностью вещества при растяжении, что ограничивает рост температуры T_l [5]. Другим ограничением роста температуры с приближением к спинодали является резкое (на несколько порядков величины) возрастание частоты гомогенного зародышеобразования. Именно вследствие двух указанных причин определяемое в экспериментах значение максимальной температуры достижимого перегрева T_l всегда ниже T_{sp} . Например, для воды $T_{sp} = 312$ °С, а значение T_l составляет от 303 до 310 °С в зависимости от метода определения [3]. Учитывая небольшую разницу значения T_l и T_{sp} в расчетах, можно считать $T_{sp} \cong T_l$ и в значения поправок вводить T_l .

Можно показать, что для других видов функции $F(T)$, учитывающих T_l , результат интегрирования также имеет вид уравнения (4), но с другими значениями Δ . Поэтому, учитывая, что предспинодальный эффект проявляется в узкой предспинодальной области изменения температуры, выбор функции $F(T)$ не имеет во многих случаях решающего значения при любых параметрах, определяемых из уравнения состояния или опытным путем. Поэтому можно ограничиться указанными выше видами аппроксимирующих функций.

Для КС, в которых протекают химические реакции, например, реакции разложения, аналогом уравнения Клапейрона-Клаузиуса является уравнение Вант-Гоффа. В основу уравнения Вант-Гоффа положено уравнение состояния идеального газа, неприемлемого к конденсированным системам. Повторяя выкладки уравнения Вант-Гоффа без допущения об идеальности системы, можно получить его обобщение, учитывающее наличие спинодали. Непосредственно с помощью уравнения состояния это сделать не удастся ввиду трудности получения зависимости $V(T)$ в явном виде. Для такой цели используем, как и выше, аппроксимирующую функцию, параметры которой определяются по уравнению состояния или из эксперимента.

Из термодинамического соотношения $(\partial G/\partial P)_T = V$ для мольного химического потенциала находим следующее выражение

$$\mu = \mu^* + \int V dP,$$

где μ^* — постоянная интегрирования.

Для газовых систем интеграл $\int V dP$ вычисляют, привлекая зависимость $V(P)$

из уравнения состояния идеального газа $V = \frac{RT}{P}$ и получают, что $\mu = \mu^* + RT \ln P$.

Для конденсированных систем, имеющих спинодаль, зависимость $V(P)$ представим, как было сделано выше, в виде аппроксимации $V = \frac{RT}{P} f(T)$ в соответствии с уравнением состояния. Для изотермических условий в результате интегрирования получим

$$\mu = \mu^* + RT f(T) \ln P$$

Далее, используя уравнение Гиббса-Гельмгольца $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$, после преобразований получаем модифицированное уравнение Вант-Гоффа, из которого для реакции с выделением одного моль-газообразного продукта терморазложения исходного конденсированного вещества значение давления диссоциации будет

$$P = B \exp \left(- \frac{\Delta H_x}{RT} (1 - \Delta) \right), \quad (6)$$

где ΔH_x — тепловой эффект реакции;
 Δ — поправка на спинодаль, аналогичная приведенной выше для фазового перехода, включая функцию $1/F(T)$.

При $T = T_{sp}$ давление диссоциации неограниченно возрастает, поэтому физический смысл имеет подстановка значения достижимого перегрева T_l . Величина T_l может быть для данного вещества определена методами контактного термического анализа [5, 6].

Рассмотрим далее, как учесть в расчетах условие на границе метастабильного состояния, выражаемое равенством нулю адиабатического коэффициента $(T/C_p) = 0$ [3] (так называемое условие потери термической устойчивости). Зависимость теплоемкости от температуры $C_p(T)$ обычно выражают интерполяционными уравнениями, не содержащими каких-либо ограничений по температуре для спинодали, например [8].

$$C_p = a + bT + c'/T^2 \quad \text{— для неорганических веществ;}$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{— для органических веществ,}$$

где a, b, d, c — постоянные коэффициенты, определяемые из опыта. Для того, чтобы учесть зависимость $C_p(T)$ вблизи спинодали, введем дополнительное слагаемое, содержащее функцию $F(T)$:

$$C_p = a + bT + c'/T + g/F(T) \quad \text{— для неорганического вещества;}$$

$$C_p = a + bT + c/T^2 + dT^3 + g/F(T) \quad \text{— для органического вещества.}$$

Числовое значение коэффициента g подобрано таким образом, чтобы вдали от спинодали слагаемое $g/F(T)$ было пренебрежимо мало по сравнению с другими членами ряда. В окрестности спинодали последнее слагаемое становится существенно больше других и $C_p \approx g/F(T)$; при $T = T_{sp}$ $(T/C_p) = 0$.

Рассмотрим терморазложение конденсированного нелетучего вещества с тепловым эффектом ΔH_x . Согласно уравнению Кирхгофа

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT,$$

$$\text{где } \Delta C_p(T) = \sum v_j C_{pj}(T) - \sum v_i C_{pi}(T),$$

v_j, v_i — числа молей исходных ($v_i = 1$) и конечных j продуктов.

В качестве начальной температуры T_0 в интересующей нас окрестности спинодали примем такое ее значение, при котором последнее слагаемое ряда исходного вещества i становится больше каждого из остальных (на границе предспинодальной области). Тогда $\Delta C_p(T) \cong -C_{pi}(T) \cong -g/F(T)$

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) - \int_{T_0}^T \frac{g dT}{F(T)}.$$

Для линейной функции $F(T) = 1 - T/T_{sp}$ имеем в результате интегрирования

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + g T_{sp} \ln \frac{1 - T/T_{sp}}{1 - T_0/T_{sp}}. \quad (7)$$

Температурная зависимость константы равновесия K_p выражена уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_x}{RT^2}.$$

Подставляя в правую часть этого уравнения значения теплового эффекта из уравнения (7), находим, что

$$RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = \Delta H(T_0) + g T_{sp} \ln \frac{1 - T/T_{sp}}{1 - T_0/T_{sp}}. \quad (8)$$

После разделения переменных в уравнении (8) и интегрирования получим, что

$$K_p = A \exp \left(- \frac{\Delta H_x(T_0)}{RT} (1, \Delta) \right), \quad (9)$$

где A — постоянная интегрирования; Δ — поправка на спинодаль.

$$\Delta = \frac{g T_{sp}}{\Delta H_x(T_0)} \int \frac{\ln(1 - T/T_{sp})}{T^2} dT.$$

Значение интеграла может быть найдено путем разложения подинтегрального выражения в степенной ряд. При невысоких температурах ($T < T_{sp}$) величина поправки Δ пренебрежимо мала. При $T \rightarrow T_{sp}$ K_p стремится к большому, но

конечному значению, что не свидетельствует о потере устойчивости. Однако следует обратить внимание на следующее обстоятельство. При некотором значении температуры \tilde{T} , как вытекает из уравнения (7), тепловой эффект может быть равен нулю, а при $T > \tilde{T}$ реакция становится экзотермической, так как $\Delta H < 0$. Определим значение \tilde{T} , приравнявая ΔH к нулю. Тогда

$$\Delta H(T_0) = g T_{sp} \ln \frac{1 - T/T_{sp}}{1 - T_0/T_{sp}}.$$

Отсюда находим, что

$$\tilde{T} = T_{sp} \left(1 + \left(T_0/T_{sp} - 1 \right) \exp \left(\frac{\Delta H}{g T_{sp}} \right) \right). \quad (10)$$

Свыше температуры \tilde{T} система становится термически неустойчивой вследствие саморазогрева (так называемый тепловой взрыв). Как следует из уравнения (10), температура \tilde{T} мало отличается от T_{sp} . Отметим, что при образовании газообразных продуктов терморазложения повышение давления в микропорах способствует возникновению механических напряжений в конденсированных системах и ускорению процесса термолитза за счет механодеструкции и других механохимических эффектов [5]. Взрывные эффекты в окрестности спинодали наблюдаются у полимерных систем [2, 5], кристаллогидратов [4, 9] и других веществ [10, 11]. Как показали химические анализы с привлечением методов ЯМР, ТГА, ИКГ и др., при достижении температуры T_I химическая реакция термолитза протекает до конца, а ее взрывной характер связан не с механическим дроблением частиц вещества (диспергированием, декрепитацией и т. п.), а с бурным выделением газообразных продуктов реакции [5, 9—11].

Экспериментальные исследования кинетики терморазложения неорганических и органических соединений в конденсированном состоянии в широком диапазоне температур показали [2, 5, 10—12], что при умеренных температурах на удалении от T_I зависимость константы скорости терморазложения от температуры обычно отвечает уравнению Аррениуса

$$K = K_0 \exp(-E/RT), \quad (11)$$

где E_0 , E — частотный множитель и энергия активации брутто-процесса.

В то же время вблизи температуры T_I эта зависимость имеет асимптотический характер, а асимптотой является температура достижимого перегрева T_I . Ранее было предложено для описания экспериментальных данных в уравнение (11) ввести поправку Δ по аналогии с уравнениями (4), (6) и (9):

$$K = K_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} (1 - \Delta) \right), \quad (12)$$

$$\Delta = \frac{C}{1 - (T/T_1)^n}, \quad n, C — \text{параметры.}$$

При $T < T_1$, $\Delta = 0$, и уравнение (12) переходит в традиционное уравнение Аррениуса (11). Для выполнения машинных расчетов во избежание переполнения разряда при операции деления на ноль в знаменатель следует добавить небольшое число ($\delta = 10^{-3} \div 10^{-5}$).

Как показали расчеты [5], введение поправок на достижимый перегрев оказывает существенное влияние на результаты математического моделирования процессов химического реагирования при термоллизе и синтезе.

Заключение

В основе многих современных методов расчета химико-технологических процессов лежат математические модели физической химии и термодинамики, разработанные для равновесных условий протекания реакций. Такие методы дают удовлетворительные результаты расчета при температурах, соответствующих нижней границе метастабильного состояния вещества — температурной зависимости $T_s(P)$, определяемой из условия $\Delta G = 0$. В ряде интенсивных технологий, таких как плазмохимической, СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), в процессах термической и лазерной обработки материалов и др., температуры реагентов при больших энерговкладах могут значительно превышать величины T_s и достигать верхней границы метастабильного состояния $T_{sp}(P)$. На этой границе происходит термический коллапс нелетучих веществ, который обусловлен потерей устойчивости колебаний ангармонических осцилляторов, ответственных за сохранение исходного состояния и состава.

Проведенный анализ показал, что наличие верхней температурной границы удается учесть путем введения соответствующих поправок при математическом моделировании процессов химического реагирования, а также процессов тепло- и массообмена (в частности, соотношение (4) может быть использовано в расчетах скорости испарения по уравнению Кнудсена-Ленгмюра, соотношение (12) — в определении функции тепловыделения и т. д.). При невысоких температурах поправки пренебрежимо малы, но вблизи верхней температурной границы их роль возрастает настолько, что они могут оказывать не только количественное, но и качественное влияние на результат расчетов [5].

Предспинодальные эффекты терморазложения играют существенную роль в процессах горения и взрыва конденсированных систем, в частности, влияют на адиабатический период задержки вспышки, условия зажигания. Значения температур достижимых перегревов некоторых материалов и веществ приведены в работах [5, 6, 9—12].

Литература

1. Ломоносов И. В., Фортвов В. Е., Хищенко К. В. // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 47—52.
2. Ломоносов И. В., Хищенко К. В., Фортвов В. Е., Шленский О. Ф.: Доклады РАН, 1996. Т. 349. № 3. С. 322—330.
3. Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А., Ермаков Г. В. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. — М.: Энергоатомиздат, 1960. — 280 с.
4. Павлов П. А. Динамика вскипающих жидкостей. Издательство УрО АН СССР. Свердловск, 1982. — 245 с.

5. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Шашков А. Г. Терморазрушение материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1996. 288 с.
6. Шленский О. Ф. // Журнал физической химии, 1996. Т. 70, № 1. С. 39—44.
7. Градштейн М. С., Рыжик Н. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Физматгиз, 1963. С. 1230.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией А. А. Равделя. — М.: Химия, 1985. С. 120.
9. Бондарь А. М. // Известия АН Латвийской ССР, 1981, № 5. С. 580—592.
10. Скрипов П. В., Рютин С. Б., Бегишев В. П., Пучинская С. Э., Бабушкин В. // Инженерно-физический журнал, 1992. Т. 62, № 2. С. 276—279.
11. Скрипов П. В., Бегишев В. Н., Пучинская С. Э., Болгов С. А. // Высокомолекулярные соединения, 1992. Т. А 34, № 1. С. 140—146.
12. Шленский О. Ф., Зыричев Н. А. // Химия высоких энергий, 1994. Т. 28, № 3. С. 280—285.

TEMPERATURE LIMITATIONS IN THERMODYNAMICS AND THERMAL PHYSICS OF CONDENSED SYSTEMS

Yu. V. Zelenev, O. F. Shlensky, N. M. Ievleva
Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

G. G. Recus
Ziolkovsky Air-technology Institute, Moscow, Russia

The corrective actions in desigus of pressures, tensions. Arrhenius equation and dependence heat capacity on the temperature of condensed system habe been proposed in this article. The ones take account the upper border of metastable state, rohich is reached during active heating.