

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ ПРОИЗВОЛЬНОГО СОСТАВА

Б.Г.Трусов

Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана
107005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, trusov@iu7-head.bmstu.ru

Традиционный подход к решению задачи химической кинетики основан на представлении модели процесса как совокупности независимых уравнений химических реакций. При этом процесс моделирования можно условно разделить на пять стадий: экспериментальное исследование кинетики химических превращений, построение структурной кинетической модели (механизма реакций), решение обратной задачи для определения констант скоростей элементарных стадий процесса, решение прямой задачи применительно к новым условиям, проверка адекватности модели. Все вышеперечисленные этапы содержат известные проблемы, из-за которых математическое моделирование является трудно формализуемой задачей.

В силу перечисленных трудностей предлагается чисто термодинамический подход к решению задачи химической кинетики. В его основу положен *экстремальный принцип максимальной скорости порождения энтропии* [1-4], который в сочетании с положениями неравновесной термодинамики позволяет количественно определить путь протекания химического процесса и изменение концентраций реагентов в произвольных газофазных системах. Названный подход описывает систему макроскопически как взаимосвязанное целое в противовес традиционному микроскопическому описанию частных взаимодействий.

В рамках метода используется гипотеза неполного локального равновесия. Она предполагает возможность существования градиента химического потенциала по времени при отсутствии пространственных изменений термодинамических параметров, т.е. полагается механическое, термическое и диффузионное равновесие. Таким образом, рассматриваются необратимые процессы, связанные только с химической неравновесностью.

Полагая энтропию произвольной газофазной равновесной системы равной

$$S = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{p} \right) \cdot n_i, \quad (1)$$

получим в рамках макроскопического описания среды выражение для производной энтропии по времени (исключаем изменение энтропии за счет энергообмена с окружающей средой $S^{(e)} = 0$, $S = S^{(i)}$ [4])

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{p} - R_0 \right) \cdot \dot{n}_i + \sum_{i=1}^k \frac{C_{vi} n_i}{T} \dot{T} \quad (2)$$

К сожалению, уравнение (2) не дает никакой информации относительно реальной скорости изменения энтропии во времени, так как в принципе не содержит информации, касающейся природы химического процесса. В связи с этим его можно пока рассматривать лишь как изменение вариации S в окрестности рассматриваемого состояния.

В то же время, второй закон термодинамики утверждает, что производство энтропии, связанное с изменениями внутри системы, всегда неотрицательно $dS^{(i)} \geq 0$. Оно вызывается естественными необратимыми процессами, к числу которых могут быть отнесены и химические реакции. При этом в ней, даже если система изолирована и ее полная внутренняя энергия неизменна, за счет работы химических термодинамических

сил имеет место выделение теплоты, что, в свою очередь, приводит к возрастанию энтропии. На этом основании запишем

$$\frac{dS^{(i)}}{dt} = \frac{\Delta Q^{(внутр)}}{T} \geq 0 \quad (3)$$

Далее в соответствии с декларированным принципом максимальной скорости возрастания энтропии в ходе самопроизвольного химического процесса будем искать такую совокупность параметров, которая обеспечит не только положительное, но и максимальное значение величине dS/dt , определяемой уравнением (2).

При этом необходимо обеспечить выполнение законов сохранения, выражающих условия существования системы и протекания процесса. К ним относятся:

а) условия материального баланса (сохранения массы химических элементов в ходе превращений)

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ij} \dot{n}_i = 0, \quad j = \overline{1..m} \quad (4)$$

б) уравнение состояния идеального газа в дифференциальной форме

$$\frac{d}{dt}(pv) = \frac{d}{dt} \left(R_0 T \sum_{i=1}^k n_i \right) \quad \text{или} \quad v\dot{p} + \dot{v}p = \left(R_0 \sum_{i=1}^k n_i \right) \cdot \dot{T} + R_0 T \sum_{i=1}^k \dot{n}_i \quad (5)$$

в) уравнение, выражающее закон сохранения энергии.

$$dU_n = \Delta Q^{(внутр)} + \Delta Q^{(внешн)} - p \cdot dv \quad (6)$$

Здесь U_n - полная внутренняя энергия многокомпонентной системы, она включает в себя энергию химических связей:

$$U_n = \sum_{i=1}^k U_n n_i = \sum_{i=1}^k (U_i + \Delta_f H_i^0) n_i \quad (7)$$

где $\Delta_f H_i^0$ - энтальпия образования i -го вещества.

В изолированной системе не происходит изменения полной внутренней энергии, связанной с совершением работы и подводом теплоты извне, но за счет внутренних необратимых процессов (химических реакций) имеет место выделение тепла, связанное с работой химических термодинамических сил. Поэтому

$$\frac{dU_n}{dt} - \frac{\Delta Q^{(внутр)}}{\Delta t} = 0 \quad (8)$$

Мощность внутренних источников тепловыделения в термодинамике необратимых процессов принято представлять через изменение во времени работы термодинамических сил

$$\frac{\Delta Q^{(внутр)}}{\Delta t} = \sum_{i=1}^k X_i \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (9)$$

где X_i - элементарная сила, dn_i - перемещение под действием этой силы.

Таким образом предполагается, что силы, приводящие к изменению содержания компонентов в рассматриваемой системе, направлены на изменение всех видов ее внутренней энергии, включая химическую. Однако количественное макроскопическое описание зависимости мощности внутренних источников тепловыделения от параметров процесса и (или) состояния, достаточно корректно учитывающее результат элементарных межчастичных взаимодействий в системе, невозможно. Поэтому проведем качественные оценки.

Предельная величина выделения энергии в изолированной системе за счет изменения концентрации любого из компонентов равна $\Delta Q_i^{(внутр)} \Big|_{пред} = U_{ni} \cdot dn_i$ и может быть достигнута лишь при так называемом квазистатическом или «равновесном»

процессе. Можно считать, что это количество энергии выделяется за любой конечный промежуток времени лишь при бесконечно большой скорости всех взаимодействий. В реальном процессе в связи с конечной скоростью движения частиц и из-за того, что не все соударения приводят к реакциям, выделение энергии очевидно должно быть меньшим. При этом разумно предположить пропорциональную зависимость выделяющейся энергии от градиенту концентрации \dot{n}_i (по мере стремления системы к равновесию внутренние тепловые источники иссякают и стремятся к нулю). Исходя из этих соображений получим:

$$\Delta Q^{(внутр)} = \sum_{i=1}^k \alpha_i \frac{\tau_i |\dot{n}_i|}{n_{ie}} (U_{mi} dn_i) \quad \text{или} \quad \frac{\Delta Q^{(внутр)}}{\Delta t} = \sum_{i=1}^k L_i \cdot \dot{n}_i^2 \quad (10)$$

где L_i - множители, значения которых должны обеспечить неотрицательность величины внутреннего энерговыделения, что следует из уравнения (3).

К сожалению, определить значения L_i без привлечения экспериментальных данных и без рассмотрения механизмов межчастичных взаимодействий невозможно. Поэтому принимается допущение, что для всех компонентов газовой смеси $L_i = L$.

В результате, закон сохранения энергии изолированной химически неравновесной системы с учетом (10) может быть представлен в виде:

$$\sum_{i=1}^k U_{mi} \dot{n}_i + \sum_{i=1}^k C_{vi} n_i \dot{T} + L \sum_{i=1}^k \dot{n}_i^2 = 0 \quad (11)$$

Процедура нахождения максимума dS/dt с учетом вышеназванных ограничений (4), (5), (11) и с использованием метода неопределенных множителей [5] приводит к системе уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{2L}{T} \cdot \frac{dn_i}{dt} &= G_i - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} + \sum_{j=1}^m \nu_{ij} \lambda_j, \quad i = \overline{1 \dots k}; \\ \sum_{i=1}^k \nu_{ij} \dot{n}_i &= 0, \quad j = \overline{1 \dots m}; \\ \nu p + \dot{\nu} p - (R_0 \sum_{i=1}^k n_i) \cdot \dot{T} - R_0 T \sum_{i=1}^k \dot{n}_i &= 0; \\ \sum_{i=1}^k U_{mi} \dot{n}_i + \sum_{i=1}^k C_{vi} n_i \dot{T} + L \sum_{i=1}^k \dot{n}_i^2 &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

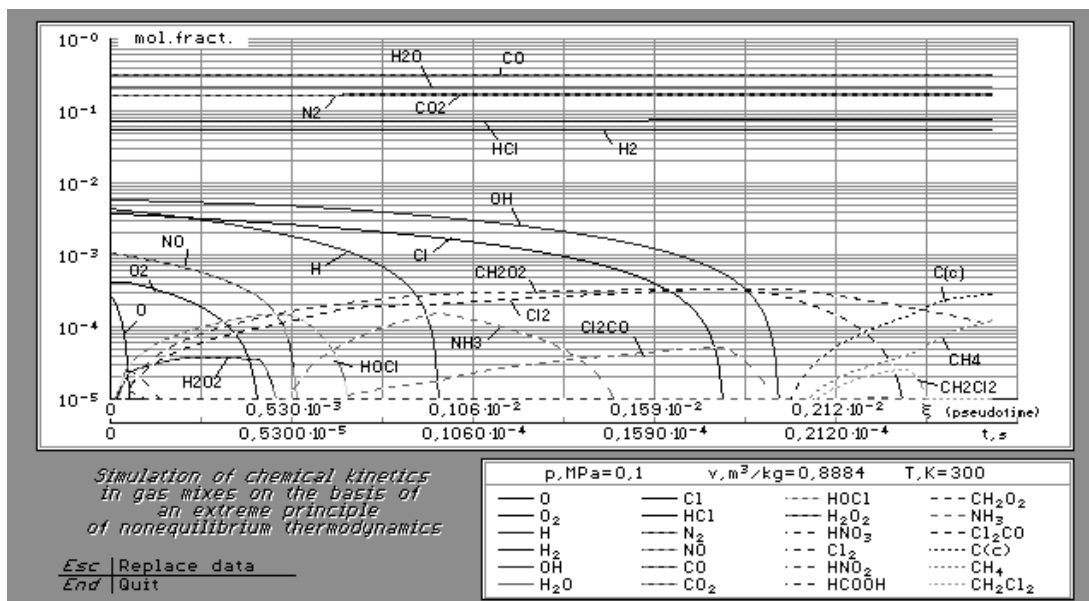
Для ее решения относительно начальных условий (n_i^0, T^0, p^0) или (n_i^0, T^0, v^0) необходимо задать значение коэффициента L и иметь температурные зависимости термодинамических свойств всех индивидуальных веществ, образующих систему.

В связи с тем, что значение константы L заранее неизвестно, вводится новая координата ξ , определяющая направление процесса.

$$\xi = \frac{R_0 T}{2L}; \quad d\xi = \frac{R_0 T}{2L} dt$$

С использованием преобразованной системы уравнений (12) была составлена универсальная программная система Fakig, имеющая графический интерфейс и ориентированная на работу в среде операционной системы MS DOS (PC DOS). Ее запуск возможен также из среды Windows.

Программа сопряжена с базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ, что позволяет исследовать с ее помощью поведение произвольных по химическому составу систем, содержащих до 10 химических элементов.



В качестве иллюстрации на рисунке приведен результат расчета, показывающий, как может изменяться состав продуктов взрыва промышленного ВВ после охлаждения до нормальной температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир. 1996, 134 с
2. Onsager L. Phys. Rev., 37(2), p. 405, 38(2), p.2265.
3. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.:ИЛ. 1960, 127 с.
4. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир. 1964, 456 с.
5. Бертсекас. Условная оптимизация и методы множителей Лагранжа. М., Радио и связь, 1987, 400 с.