

## Краткие сообщения

УДК 541.11

Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев

### ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

*Рассмотрены возможности программного комплекса TERRA для термодинамического моделирования поведения полимеров при нагревании. Показано, что использование методологии термодинамического моделирования и программного комплекса TERRA позволяет моделировать и прогнозировать фазовые и химические превращения полимерных материалов при нагревании. Установлено, что при разложении полимеров в газовой фазе образуются метан, этан, этилен, формальдегид, ацетон, монооксид углерода, углекислый газ, хлористый водород, пары воды, а в конденсированной фазе: углерод, высокомолекулярные соединения.*

*Термодинамическое моделирование; программный комплекс; нагрев; полимер.*

N.M. Barbin, S.G. Alexeev, C.S. Alekseev

### APPLICATION OF THERMODYNAMIC MODELING FOR STUDYING OF POLYMERS AT HEATING

*Possibilities of soft TERRA are viewed for thermodynamic modelling of behaviour of polymeric compounds at heating. It is shown that use of methodology of thermodynamic modelling and a program complex TERRA is able to simulate and predict phase and chemical transformations of polymeric materials at heating. It is erected that a gas phase is contained methane, ethane, ethylene, formaldehyde, acetone, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen chloride and water vapor at decomposition of polymeric compounds. Carbon, high-molecular compounds are located in the condensed phase.*

*Thermodynamic modeling; a programm complex; a heating; a polymeric compound.*

Для прогнозирования поведения полимеров в различных условиях (при разных температурах и в различных средах) может применяться метод термодинамического моделирования, которое успешно использовано для изучения неорганических веществ при высоких температурах [1–3]. Термодинамическое моделирование (ТДМ) заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Здесь под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой. Равновесие систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси ( $M_q$ , моль/кг), температура  $T$  и давление  $P$ :

$$S = \sum_{i=1}^K [S_i^0(T) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} M_i] \cdot M_i + \sum_{r=1}^R S_r^0(T) M_r + \sum_{N, m=1}^{Nm} [S_m^0(T) - R_0 \ln \left( \frac{M_m}{M_{Nm}} \right)] \cdot M_m \Rightarrow S_{\max}, \quad (1)$$

где  $M_i, M_r, M_m, S_i^0, S_r^0, S_m^0$  – число молей и стандартная энтропия (при температуре  $T$  и давлении 0,1 МПа) в газовой ( $i$ ), конденсированной ( $r$ ) фазах и в растворе ( $m$ ) соответственно;  $k, R, N$  – количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе, соответственно;  $N_m$  – количество вещества в  $m$ -м конденсированном растворе;  $V$  – объем;  $R_0$  – универсальная газовая постоянная.

Удельный объем  $V$ , как и внутренняя энергия  $U$  при этом остаются независимыми переменными, так как условия равновесия системы относительно окружающей среды могут быть выражены с помощью равенств:  $dV = 0$  и  $dU = 0$  или  $V = \text{const}$  и  $U = \text{const}$ .

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии накладываются следующие дополнительные ограничения.

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U - \sum_{i=1}^K U_i M_i - \sum_{r=1}^R U_r M_r - \sum_N \sum_{m=1}^{N_m} U_{Nm} M_{Nm} = 0, \quad (2)$$

где  $U_i, U_r, U_{Nm}$  – полная внутренняя энергия конденсированных веществ, отнесенная к одному молю и включающая в себя энтальпию образования:

$$U = \int_{T_0}^T C_{V\varepsilon} dT + \Delta H_f^0(T_0), \quad (3)$$

где  $\varepsilon = i, r, m$ .

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-b_j + \sum_{i=1}^K v_{ji} M_i + \sum_{r=1}^R v_{jr} M_r + \sum_N \sum_{m=1}^{N_m} v_{jNm} M_{Nm} = 0, \quad (4)$$

где  $b_j$  – мольное содержание  $j$ -го химического элемента в системе;  $v_{ji}, v_{jr}, v_{jNm}$  – числа атомов  $j$ -го элемента в газообразных, конденсированных компонентах системы и растворе, соответственно.

3. Закон сохранения заряда:

$$\sum_{i=1}^K q_{ei} M_i = 0, \quad (5)$$

где  $q_{ei}$  – кратность ионизации  $i$ -го компонента (для электронного газа  $q_{ei} = -1$ ).

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов:

$$pV - R_0 T \sum_{i=1}^K M_i = 0, \quad (6)$$

где  $p$  – давление.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функции Лагранжа. Для вычислений использован метод последовательных приближений Ньютона, который обеспечивает высокую скорость сходимости результатов на конечных стадиях итерационного процесса. Программный комплекс ТЕРРА предусматривает задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин:  $P$  (давление),  $V$  (удельный объем),  $T$  (температура),  $S$  (энтропия),  $H$  (энтальпия),  $U$  (внутренняя энергия), проведение расчета равновесного состояния термодинамической системы произвольного элементного состава, включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счет изменения только исходных дан-

ных, определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний. Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две ее характеристики (например:  $P$  и  $T$ ;  $V$  и  $T$ ;  $H$  и  $P$  и т.д.), массовые содержания химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями – энтропией и энтальпией. В программном комплексе ТЕРРА предусмотрена также возможность учета некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Термодинамическим моделированием установлено, что при термическом разложении полимеров, в зависимости от условий, образуются в газовой фазе: метан, этан, этилен, формальдегид, ацетон, монооксид углерода, углекислый газ, хлористый водород, пары воды, в конденсированной фазе: углерод, высокомолекулярные соединения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М.* Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 166 с.
2. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
3. *Пурышев А.А.* Термодинамическое моделирование термохимических процессов. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 115 с.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н. Д.И. Терентьев.

**Барбин Николай Михайлович** – Уральский государственный аграрный университет; e-mail: NMBarbin@mail.ru; 620075, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42; тел.: 89222227811; кафедра химии; зав. кафедрой; д.т.н.; профессор.

**Алексеев Сергей Геннадьевич** – НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН; e-mail: 3608113@mail.ru; 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; тел.: 89226021335; к.х.н.; доцент; с.н.с.

**Алексеев Кирилл Сергеевич** – e-mail: paradox2405@mail.ru; тел.: 89045424429; аспирант.

**Barbin Nikolay Mihajlovich** – Urals State Agrarian University; e-mail: NMBarbin@mail.ru; 42, K. Libknehta's street, Ekaterinburg, 620075, Russia; phone: +79222227811; the department of chemistry; head of department; dr. of eng. sc.; professor.

**Alexeev Sergey Gennadevich** – Science and Engineering Centre “Reliability and Safety of Large Systems” of Ural Branch of Russian Academy of Sciences; e-mail: 3608113@mail.ru; 54a, Studencheskaya street, Ekaterinburg, 620049, Russia; phone: +79226021335; cand. of chem. sc.; associate professor; senior researcher.

**Alekseev Cyril Sergeevich** – e-mail: paradox2405@mail.ru; phone: +79045424429; postgraduate student.