

23. J. H. Lee, R. I. Soloukhin, A. K. Oppenheim. *Astronautica acta*, 1969, 14, 565.
24. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. *ПМТФ*, 1963, 6, 59.
25. К. И. Шелкин. *Докл. АН СССР*, 1965, 160, 5, 1144.
26. J. J. Eggenbeck. *Phys. fluids*, 1967, 10, 274.
27. W. Fickett, W. W. Wood. *Phys. fluids*, 1966, 9, 903.
28. Г. Г. Черный. *ПММ*, 1969, 33, 3, 465.
29. С. А. Медведев. *Изв. АН СССР, МЖТ*, 1969, 3, 23.
30. В. А. Левин, В. А. Марков. *ФГВ*, 1975, 11, 4, 623.

## ОСОБЫЕ ТОЧКИ $p-T$ -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

А. Д. Лебедев

(Ленинград)

Равновесный состав сложной гетерогенной системы, а также ее термодинамические характеристики, такие, как энтальпия, энтропия, термодинамический потенциал и другие, определяются значениями любой пары из трех переменных  $p$ ,  $T$ ,  $V$  и числом частиц независимых компонентов. При расчете ракетных двигателей, энергетических установок, проточных химических реакторов и других устройств, в которых происходит движение среды, наиболее удобно использовать в качестве переменных давление и температуру. Для гомогенных газовых систем  $p-T$ -диаграмма не имеет особенностей, и термодинамически равновесное состояние возможно во всей области изменения параметров. Иная ситуация может осуществляться для гетерогенных систем, в которых происходят фазовые переходы.

Рассмотрим изменение состава некоторой гетерогенной системы при варьировании давления и температуры. Пусть система содержит  $n$  конденсированных соединений и  $m$  газообразных. Обозначим мольные доли первых через  $\tilde{x}_s$  ( $s=1, 2, \dots, n$ ), а вторых —  $x_j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ). Число химических элементов, из которых состоят соединения системы, обозначим через  $k$ . Ясно, что  $m \geq k$ .

Для расчета состава системы воспользуемся методом, основанном на законе действующих масс [1]. Система уравнений, описывающих равновесное состояние, имеет следующий вид:

$$\sum_{s=1}^n a_{is} \tilde{x}_s + \sum_{j=1}^m b_{ij} x_j = \alpha a_i \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (1)$$

$$\sum_{j=1}^m p_j = p, \quad (2)$$

$$x_j = \frac{p_j}{p} \left( 1 - \sum_{s=1}^n \tilde{x}_s \right) \quad (j=1, 2, \dots, m), \quad (3)$$

$$\frac{\prod_{i=1}^k p_i^{b_{ij}}}{p_j} = K_j^p(T) \quad (j=k+1, k+2, \dots, m). \quad (4)$$

Эти уравнения описывают условия сохранения числа атомов элементов, закон Дальтона, связь между мольной долей газообразного соединения и его парциальным давлением и закон действующих масс. В системе (1) — (4) введены следующие обозначения:  $a_{is}$  и  $b_{ij}$  — коэффициенты матриц, представляющих содержание  $i$ -го элемента в каждом из

конденсированных или газообразных соединений;  $a_i$  — относительное число атомов  $i$ -го элемента в системе;  $\alpha$  — неизвестный коэффициент пропорциональности;  $p_j$  и  $p$  — парциальное и полное давление;  $x_s$  и  $x_j$  — мольные доли конденсированных и газообразных соединений;  $K_j^p(T)$  — константа равновесия диссоциации  $j$ -го сложного газообразного соединения на элементы, зависящая от температуры. В уравнениях (1) — (4) использована следующая нумерация газообразных веществ: первые  $k$  отвечают простым соединениям (элементам), остальные  $m-k$  — сложным.

Система (1) — (4) должна быть дополнена еще  $n$  соотношениями для  $p_j$ . В условиях термодинамического равновесия парциальное давление пара конденсированного вещества равно давлению насыщенных паров и является известной функцией температуры

$$p_j = p_j^s(T). \quad (5)$$

Если конденсированное вещество не имеет соответствующей ему газовой фазы, то существуют уравнения равновесия при диссоциации этого вещества на газообразные элементы

$$\prod_{i=1}^k p_i^{\alpha_{is}} = K_s^p(T). \quad (6)$$

Система (1) — (6) позволяет определить состав гетерогенной системы при заданных значениях  $p$  и  $T$ . На первый взгляд уравнения (1) — (6) совместны при любых значениях числа конденсированных компонентов  $n$ . Действительно, число уравнений (1) — (6) равно  $2m+n+1$ , число неизвестных также равно  $2m+n+1$  ( $m+n \rightarrow x$ ,  $m \rightarrow p_j$ , параметр  $\alpha$ ). Однако в уравнения (2), (4) — (6) входят только неизвестные величины  $p_j$ , поэтому для определения  $m$  неизвестных  $p_j$  имеем подсистему из  $1+m-k+n$  уравнений и для ее совместности необходимо, чтобы  $1+m-k+n \leq m$  или  $n \leq k-1$ . Полученное неравенство означает, что число конденсированных компонентов при произвольных температуре и давлении должно быть по крайней мере на единицу меньше числа элементов в системе. Этот вывод согласуется с правилом Гиббса [2].

Действительно, число независимых компонентов определяется разностью между числом различных веществ в системе и числом независимых химических реакций между этими веществами. В нашем случае это число равно числу элементов  $k$  ( $m$  веществ и  $m-k$  реакций диссоциации (4); если существуют вещества, находящиеся только в конденсированной фазе, то их число равно числу реакций (6)). Число фаз в системе равно  $n+1$  (газообразная фаза и  $n$  конденсированных фаз), так как в принятой постановке нет различия между жидким и твердым состоянием вещества. Таким образом, неравенство Гиббса для рассматриваемой системы будет иметь вид:  $n+1 \leq k+2$  или  $n \leq k+1$ . Следовательно, при  $n \leq k-1$  число термодинамических степеней свободы системы не меньше двух, что и совпадает с полученным выше выводом (значения, по крайней мере, температуры и давления могут быть произвольными). При  $n=k$  система имеет одну степень свободы и равновесие возможно лишь вдоль некоторой кривой  $p=p(T)$ . Рассмотрим этот случай более подробно.

Отбросим уравнение Дальтона (2) и решим оставшиеся для  $p_j$  уравнения (4) — (6) в случае  $n=k$ . При этом получим единственное решение  $p_j=p_j(T)$ . Суммируя все  $p_j(T)$ , имеем

$$\sum_{j=1}^m p_j = p(T). \quad (7)$$

Пересечение этой кривой с прямой  $p=\text{const}$  дает значение температуры  $T^*$ , при которой для заданного давления в системе возможно суще-

ствование  $k$  выбранных конденсированных компонентов<sup>1</sup>. Условие  $T=T^*$ , необходимое для того, чтобы  $n=k$ . Выясним теперь достаточные условия.

Будем считать, что уравнения для  $p_j$  выполнены,  $T=T^*$ . Рассмотрим оставшиеся уравнения для  $\tilde{x}_s$  и  $x_j$ . Для удобства перепишем их в векторном виде:

$$\begin{aligned} A\vec{x} + B\vec{x} &= \alpha\vec{a}, \\ \vec{x} &= \pi[1 - (\vec{x}, \vec{e})], \end{aligned} \quad (8)$$

где  $A$  и  $B$  — матрицы с коэффициентами  $a_{is}$  и  $b_{is}$ ; вектор  $\vec{e}$  —  $k$ -мерный вектор, все составляющие которого равны 1. Компоненты  $m$ -мерного вектора  $\vec{\pi}$  ( $\pi_j = p_j/p$ ) — известные величины, определяемые из уравнений равновесия и Дальтона.

Задача заключается в определении соотношений между компонентами вектора  $\vec{a}$  (состав исходной системы), обеспечивающими для заданного  $\vec{\pi}$  выполнение неравенств

$$\tilde{x}_s \geq 0, \quad (\vec{x}, \vec{e}) \leq 1 \quad \text{при } \alpha > 0, \quad (9)$$

что означает присутствие в системе  $k$  конденсированных компонентов.

Из векторных равенств можно получить выражение для  $\vec{x}$

$$\vec{x} = - \frac{A^{-1}B\vec{\pi}}{1 - (\vec{e}, A^{-1}B\vec{\pi})} + \alpha \left[ A^{-1}\vec{a} + \frac{(\vec{e}, A^{-1}\vec{a})}{1 - (\vec{e}, A^{-1}B\vec{\pi})} A^{-1}B\vec{\pi} \right]. \quad (10)$$

Эта формула дает решение уравнений (8), если величины  $\alpha$ ,  $\vec{a}$  и  $\vec{\pi}$  известны. Характер изменения величин  $\tilde{x}_s$  с изменением  $\alpha$  зависит от соотношения компонентов векторов  $A^{-1}B\vec{\pi}$  и  $A^{-1}\vec{a}$ .

Обозначим для простоты

$$\vec{y} = - \frac{A^{-1}B\vec{\pi}}{1 - (\vec{e}, A^{-1}B\vec{\pi})}, \quad z = A^{-1}\vec{a}, \quad (11)$$

тогда выражение (10) перепишется в виде

$$\vec{x} = \vec{y} + \alpha [z - (\vec{e}, z)\vec{y}]. \quad (12)$$

Используя (12), можно показать, что второе неравенство в (9) эквивалентно системе

$$\begin{aligned} \alpha(\vec{e}, z) < 1, & \text{ если } (\vec{e}, y) < 1, \\ \alpha(\vec{e}, z) > 1, & \text{ если } (\vec{e}, y) > 1. \end{aligned} \quad (13)$$

Приведем окончательные результаты решения неравенств (9).

I.  $(\vec{e}, y) < 1$ :

1) все  $y_i > 0$ , тогда  $z_i$  любые и  $1/\alpha > (\vec{e}, z) - \min(0, z_i/y_i) > 0$ ;

2) все  $y_i < 0$ , тогда  $z_i > 0$  и  $(\vec{e}, z) - \max(z_i/y_i) > 1/\alpha > (\vec{e}, z) > 0$ ;

3)  $y_i > 0$ ,  $y_j < 0$ , тогда  $z_i$  любые,  $z_j > \max[0, y_j \min(z_i/y_i)]$ .

Если все  $z_i > 0$ , то  $z_j > 0$  и

$$(\vec{e}, z) - \max(z_j/y_j) > 1/\alpha > (\vec{e}, z) > 0, \quad (14)$$

<sup>1</sup> Единственность решения системы (4)–(6) легко показывается, если учесть, что для  $\lg p_j$  уравнения линейны. Можно показать также, что кривая (7) монотонно растет, так что каждому значению  $p$  соответствует единственное значение  $T^*$ .

если же некоторые  $z_i < 0$ , то  $z_i > y_i \max(z_i/y_i)$  и

$$(\vec{e}, \vec{z}) - \max(z_i/y_i) > 1/\alpha > (\vec{e}, \vec{z}) - \min(z_i/y_i) > 0.$$

II.  $(\vec{e}, \vec{y}) > 1$ :

- 1) все  $y_i > 0$ , тогда  $z_i > 0$  и  $(\vec{e}, \vec{z}) > 1/\alpha > (\vec{e}, \vec{z}) - \min(z_i/y_i) > 0$ ;
- 2)  $y_i > 0, y_j < 0$ , тогда  $z_j$  любые,  $z_i > \max[0, y_i \max(z_i/y_i)]$ .

Если все  $z_j > 0$ , то  $z_i > 0$  и

$$(\vec{e}, \vec{z}) > 1/\alpha > (\vec{e}, \vec{z}) - \min(z_i/y_i) > 0, \quad (15)$$

если же некоторые  $z_j < 0$ , то  $z_i > y_i \max(z_i/y_i)$  и  $(\vec{e}, \vec{z}) - \max(z_i/y_i) > 1/\alpha > (\vec{e}, \vec{z}) - \min(z_i/y_i) > 0$ .

Эти неравенства дают достаточные условия того, что при  $T = T^*$  в системе, состоящей из  $k$  элементов, будет находиться  $k$  конденсированных соединений. В этом смысле точка  $(p, T^*)$  на диаграмме будет особой. Характер ее зависит от того, могут ли в ее окрестности существовать  $k-1$  конденсированных соединений. При изменении параметра  $\alpha$  в пределах полученных неравенств изменяются величины  $\tilde{x}_s$  и их сумма. Характер особой точки зависит от того, какое из неравенств  $\tilde{x}_s \geq 0$  или  $\sum_{s=1}^k \tilde{x}_s \leq 1$  нарушается раньше. Если область изменения  $\alpha$  и сверху, и снизу ограничена значениями, обращающими некоторые  $\tilde{x}_s$  в нуль, то особая точка будет «проходной». При  $T = T^* \pm \Delta T$  в системе будет находиться  $k-1$  конденсированное соединение. Набор этих соединений будет различным слева и справа от особой точки и будет определяться тем, какое из  $\tilde{x}_s$  обращается в нуль при предельных значениях  $\alpha$ .

Если же, с одной стороны, значения  $\alpha$  ограничены условиями  $\sum_{s=1}^k \tilde{x}_s = 1$ , то особая точка является предельной. В этом случае при температурах, меньших  $T^*$ , не существует физически допустимых решений системы уравнений (1) — (6);

Анализ полученных решений (14), (15) показывает, что предельная точка существует тогда, когда все  $z_i > 0$  и это условие, как видно, не зависит от величин  $y_i$ , т. е. от значений температуры, давления и состава газообразных компонентов в системе, а зависит только от состава конденсированных компонентов и соотношения концентраций исходных элементов системы. Следовательно, при выполнении условий  $z_i > 0$  в области, лежащей выше кривой  $p = p(T)$ , равновесное состояние системы невозможно.

Чтобы особая точка была проходной, необходимо и достаточно выполнение условий ( $T = T^*$ ):

при  $(\vec{e}, \vec{y}) < 1$ : 1) все  $y_i > 0$ , какое-либо из  $z_i < 0$ , 2)  $y_i > 0, y_j < 0$ , какое-либо из

$$z_i < 0 \text{ и все } z_j > y_j \min(z_i/y_i); \quad (16)$$

при  $(\vec{e}, \vec{y}) > 1$  и  $y_i > 0, y_j < 0$  какое-либо из  $z_j < 0$  и все  $z_i > y_i \max(z_i/y_i)$ .

Эти условия уже зависят от  $p, T$  и состава газообразных компонентов. Если неравенства (16) не выполнены и не все  $z_i > 0$ , то точка не является особой и в ней может существовать максимум  $k-1$  конденсированное соединение.

Проиллюстрируем изложенные результаты на примере анализа конкретной системы, состоящей из трех элементов: O, C, Al. Возможные конденсированные соединения — Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C; газообразные — O, C, Al,

$O_2, O_3, C_2, C_3, CO, CO_2, C_3O_2, Al_2, AlO, Al_2O$ . Матрицы  $A, B, A^{-1}, A^{-1}B$  имеют вид:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 2 & 3 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 3 & 1 & 1 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 2 \end{pmatrix};$$

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} -2/3 & 0 & 1 \\ 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix};$$

$$A^{-1}B = \begin{pmatrix} -2/3 & 0 & 1 & -4/3 & -2 & 0 & 0 & -2/3 & -4/3 & -1/3 & 2 & 1/3 & 4/3 \\ 1/3 & 0 & 0 & 2/3 & 1 & 0 & 0 & 1/3 & 2/3 & 2/3 & 0 & 1/3 & 1/3 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 3 & 1 & 1 & 3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

На рис. 1 представлена кривая  $p(T)$ , полученная из решения системы (4) — (6). Данные по  $K_i^p(T)$  и  $p_i^s(T)$  взяты из [3]. Точками на кривой отмечены значения давления в 10, 2 и 0,5 ат (им соответствуют температуры  $\sim 2560, 2340$  и  $2190$  К). Рассмотрим подробнее точку с  $p = 10$  ат и  $T^* = 2560$  К. В этой точке значения  $p_i$  (в атмосферах) следующие:

$$p_{Al} = 0,528, \quad p_{CO} = 7,371, \quad p_{Al_2} = 0,007, \quad p_{Al_2O} = 2,093.$$

Остальные  $p_i$  практически равны нулю. Поэтому  $\vec{\pi}$  имеет следующие, отличные от нуля, компоненты:

$$\pi_3 = 0,0528, \quad \pi_8 = 0,7371, \quad \pi_{11} = 0,007, \quad \pi_{13} = 0,2093.$$

Отсюда

$$A^{-1}B\vec{\pi} = \begin{pmatrix} -0,158 \\ 0,316 \\ 0,737 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad (\vec{e}, A^{-1}B\vec{\pi}) = 0,895.$$

Далее имеем для  $\vec{y}$  и  $\vec{z}$

$$\vec{y} = \begin{pmatrix} 1,50 \\ -2,99 \\ -6,99 \end{pmatrix}; \quad (\vec{e}, \vec{y}) = -8,48 < 1;$$

$$\vec{z} = A^{-1}\vec{a} = \begin{pmatrix} a_3 - 2/3 a_1 \\ 1/3 a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad \text{где} \quad \begin{matrix} a_1 = a_O, \\ a_2 = a_C, \\ a_3 = a_{Al}. \end{matrix}$$

Из формул (16) следует, что для того, чтобы точка с  $p = 10$  ат и  $T^* = 2560$  К была особой и проходной, необходимо и достаточно выполнения неравенств

$$z_1 < 0, \quad z_2 > y_2 \cdot z_1 / y_1, \quad z_3 > y_3 \cdot z_1 / y_1$$

или

$$z_1 < 0, \quad z_2 > -2 z_1, \quad z_3 > -4,66 z_1.$$

Подставляя для  $z_i$  выражения через  $a_i$ , получаем

$$a_3 < 2/3 \cdot a_1, \quad a_3 > 1/2 \cdot a_1, \quad a_2 + 4,66 a_3 > 3,11 a_1.$$

Чтобы точка была предельной, необходимо:

$$z_1 > 0 \quad \text{или} \quad a_3 > 2/3 \cdot a_1.$$

На рис. 2 показана область изменения параметров  $a_i$ , характеризующих содержание элементов в системе, в которой при  $p = 10$  ат  $p-T$

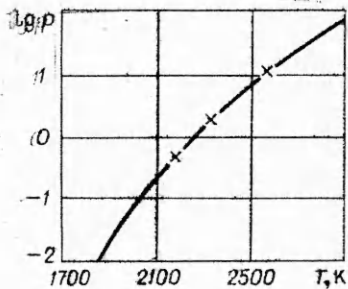


Рис. 1. Зависимость давления (в ат) от температуры в особых точках для системы Al+C+O.

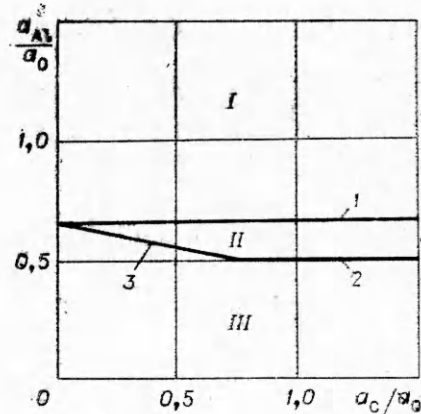


Рис. 2. Классификация особой точки при  $p=10$  ат.

I — предельная точка; II — проходная точка; III — особой точки нет.  $1 - a_{Al}/a_O = 2/3$ ;  $2 - a_{Al}/a_O = 1/2$ ;  $3 - a_C/a_O + 4,66 \cdot a_{Al}/a_O = 3,11$ .

диаграмма имеет особую точку с  $T^*=2560$  К. Рис. 3 показывает поведение мольных долей компонентов, полученных в результате решения полной системы уравнений (1) — (6) для  $p=10$  ат. Значения  $a_i$  на рис. 3, а соответствуют предельной точке, на рис. 3, б — проходной, на рис. 3, в — отсутствию особой точки. Видно, что для предельной точки при  $T > T^*$  в системе присутствуют конденсированные Al и  $Al_2O_3$ , а при  $T < T^*$  равновесного состояния нет. В самой предельной точке значения  $x_i$ , полученные из численных расчетов, меняются в следующих пределах:  $\tilde{x}_C$  (0—0,375),  $\tilde{x}_{Al}$  (0,375—0,312),  $\tilde{x}_{Al_2O_3}$  (0,144—0,312),  $x_{CO}$  (0,356—0),  $x_{Al}$  (0,025—0),  $x_{Al_2O_3}$  (0,110—0). Для проходной точки равновесное состояние возможно с обеих сторон от нее, и из рис. 3, б видно, что при выбранных

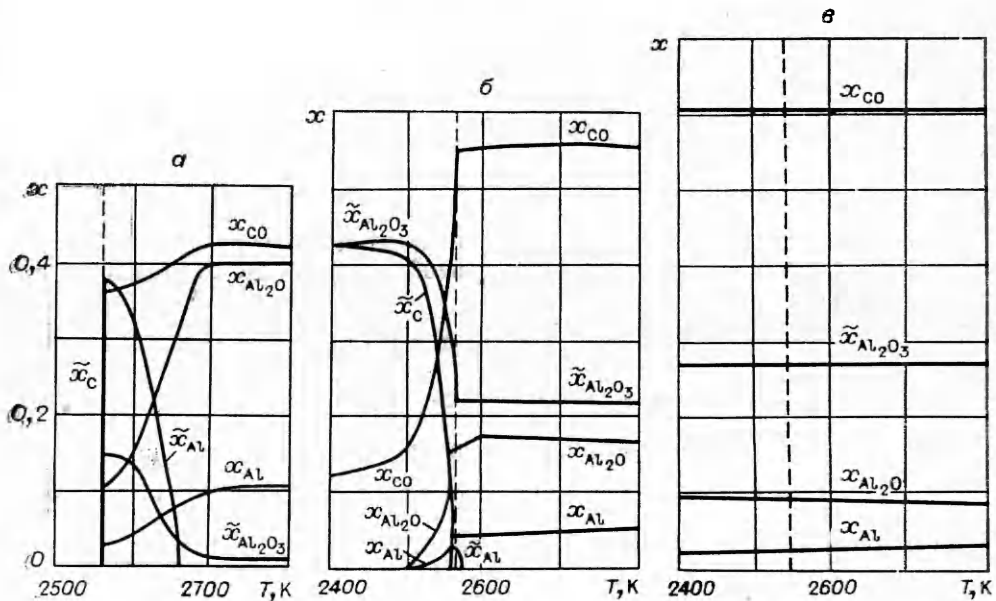


Рис. 3. Зависимость концентрации компонентов от температуры.

а)  $a_{Al}/a_O = 1$ ,  $a_C/a_O = 0,4$ ; б)  $a_{Al}/a_O = 0,6$ ,  $a_C/a_O = 0,4$ ; в)  $a_{Al}/a_O = 0,5$ ,  $a_C/a_O = 0,4$ .

значениях  $a_i$  при  $T < T^*$  в системе присутствуют конденсированные  $Al_2O_3$  и  $C$ , а при  $T > T^*$  —  $Al_2O_3$  и  $Al$ .

В заключение отметим, что в случае, когда число возможных конденсированных соединений превышает число химических элементов в системе,  $p$ - $T$ -диаграмма может иметь при фиксированном  $p$  несколько особых точек, соответствующих различным кривым  $p=p(T)$ . Для их анализа необходимо рассмотреть всевозможные сочетания конденсированных соединений, число которых в каждом сочетании равно числу химических элементов системы.

Поступила в редакцию  
25/VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Под ред. В. П. Глушко. Т. III. М., 1973.
2. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. М., «Химия», 1975.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962.

### МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

*В. А. Бокый, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис,  
З. И. Григорович, В. Я. Росоловский*

(Черноголовка)

Перхлорат гидроксиламмония (ПГА) — аналог перхлората аммония (ПХА), закономерности и механизм последнего изучены достаточно подробно и являются типичными для класса аммониевых и гидратированных солей [1, 2]. Поэтому представляет интерес выяснение вопроса, в какой мере для ПГА реализуются основные закономерности горения рассматриваемых окислителей и какие специфические особенности могут наблюдаться в связи с другими физико-химическими характеристиками вещества.

#### Методика эксперимента

Перхлорат гидроксиламмония получался из сульфата гидроксиламмония и перхлората бария в водной среде [3]. После перекристаллизации из этилового спирта получен ПГА чистоты 99,8% (примесь сульфата). Монокомплекс перхлората гидроксиламмония с гидроксиламином (ПГА+ГА) готовился по методике [4]. К 3%-ному раствору ПГА в диэтиловом эфире добавлялось эквимольное количество 10%-ного раствора гидроксиламина в этаноле. Остаток отфильтровывался на воздухе и высушивался.

Для приготовления образцов с дозированным содержанием хлорной кислоты ПГА растворялся в концентрированной  $HClO_4$  при  $50^\circ C$  и кристаллизовался при  $0^\circ C$ . Затем сырец вакуумировался при  $50 \div 70^\circ C$ . По ходу сушки содержание  $HClO_4$  в образцах контролировалось аналитически по измерению рН. Количественно находилась остаточная  $HClO_4$  при вакуумировании навески ПГА при  $75^\circ C$  и вымо-