

3. Maksimovskaya R.I., Burtseva K.G. ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions. // Polyhedron, 1985. — V. 4. — № 9. — С. 1559–1562.
4. Hastings J.J., Howarth O.W. A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates // J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1992. — С. 209–215.
5. Петруньков П.П., Бурцева К.Г., Семченко Д.П. О новом типе паравольфрамата натрия // Журн. неорг. химии, 1976. — Т. 21. — № 9. — С. 2380–2383.
6. Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе // Журн. неорг. химии, 1998. — Т. 43. — № 11. — С. 1894–1899.
7. Cruywagen J.J., Merve F.I. Van der Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1987. — № 7. — С. 1701–1705.
8. Иванов И.М. Химия и термодинамика анионообменной экстракции полиядерных вольфраматов // Журн. неорг. химии, 2002. — Т. 47. — № 10. — С. 1732–1739.
9. Толкачева Е.О., Сергиенко В.С., Илюхин А.Б., Мешков С.В. Взаимодействие анионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} с 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P и рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура $\text{Na}_8[\text{W}_6\text{O}_{17}(\text{L}^*)_2]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии, 1997. — Т. 42. — № 5. — С. 752–764.
10. Бурцева К.Г., Кочубей Л.А., Воропанова Л.А., Горбаткова Б.Х. Некоторые методы получения гептавольфраматов и идентификация их аниона // Журн. неорг. химии, 1981. — Т. 26. — № 8. — С. 2121–2123.
11. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. Polyoxometallates in Medicine // Chem. Rev., 1998. — V. 98. — № 1. — С. 327–357.
12. Kozhevnikov I.V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions // Chem. Rev., 1998. — V. 98. — № 1. — С. 171–198.
13. Guo Y., Li D., Hu C. et al. Photocatalytic degradation of aqueous organocholoring pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion, $\text{Mg}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}(\text{W}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Appl. Cat. B: Environmental, 2001. — V. 30. — С. 337–349.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — Л.: Химия, 1965. — С. 597–602.
15. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — С. 227–230.
16. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — С. 161–177.
17. George V.L., Aruldas G., Botto I.L. Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate, $\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ // J. Mater. Sci. Let., 1992. — V. 11. — № 21. — С. 1421–1423.

© Розанцев Г.М., Радио С.В., Загальская Е.Ю., 2008

УДК 546:66.011.001.57:817:611.49

Гороховский А.Н. (ДонНТУ)

БАЛАНСОВАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЁТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СРВ

Предложена балансовая термодинамическая модель для расчёта основных технологических параметров самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) $\frac{3}{4}$ тепловыделения, адиабатической температуры, степени превращения и ожидаемого фазового состава продуктов синтеза, с учётом термодинамических свойств заданного или оптимально подобранного соотношения исходных реагентов и начальной температуры системы. Для модельных расчётов выбрана система $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{PbF}_2$.

Как известно [1, 2], применение самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) позволяет существенно сократить время технологического процесса и снизить требования к его аппаратурному оформлению, однако, в этом случае,

определяющими возможность реализации СРВ являются термодинамические параметры системы в целом. Рассматривая реакции, проходящие с небольшим уменьшением свободной энергии Гиббса, следует ожидать, что они потребуют дополнительного подвода тепла или через внешнюю высокотемпературную среду (как это наблюдается в традиционной технологии), или через подбор сочетания и включения в исходную смесь таких дополнительных компонентов, которые за счёт превращений между собой восполняют необходимый энергетический баланс, а образуемые в результате возможных реакций соединения, не нарушат требований к качеству конечного продукта.

Следует отметить, что особенностью СРВ является высокая скорость саморазогрева компонентов в перемещающемся фронте превращений и, как правило, очень малое время взаимодействия, что приводит к ярко выраженному неравновесному, трудно управляемому, а иногда и взрывному характеру процесса. В связи с этим, без предварительного термодинамического прогноза, корректировать уже начавшийся процесс становится очень сложно.

В настоящей работе предлагается балансовая математическая модель, которая позволяет с помощью термодинамического анализа спрогнозировать значения основных технологических параметров СРВ – тепловыделение и развиваемую максимально возможную температуру. Кроме этого, рассматривается возможность численным экспериментом найти область возможной реализации самораспространяющегося процесса, подобрать оптимальное соотношение исходных реагентов, начальных и конечных температурных условий для системы в целом, обеспечивающих возможность контроля СРВ, как с точки зрения безопасности его проведения, так и с целью получения необходимой степени превращения и фазового состава продуктов синтеза.

В настоящей модели, по отношению ко всем компонентам реакционной смеси применяются следующие определения:

а) *начальный компонент* — компонент первоначально присутствующий в реакционной смеси. Некоторые начальные компоненты могут вообще не являться *исходными реагентами*, но при этом подвергаться воздействию развиваемых температур и, таким образом, участвовать в формировании общего теплового баланса;

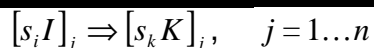
б) *исходный реагент* (i) — участник данного j -го превращения, первоначально присутствующий в реакционной смеси или являющийся промежуточным продуктом от предыдущих превращений;

в) *продукт* (k) — конечный продукт данного j -го превращения. Может являться исходным реагентом для других превращений, т.е. быть промежуточным продуктом.

г) *конечный продукт* (k) — компонент присутствующий в полностью прореагировавшей смеси, агрегатное состояние которого соответствует развившимся температурам.

В основу термодинамической модели положено уравнение теплового баланса в зоне СРВ с учётом следующих допущений:

1) Выделение и поглощение тепла задаётся системой уравнений химических реакций. При этом каждое уравнение этой системы должно быть уравнено, т.е. материально сбалансировано стехиометрическими коэффициентами по исходным и конечным участникам. Взаимный материальный баланс между уравнениями необязателен, поскольку в дальнейшем вся система уравнений нормируется стехиометрическими коэффициентами на единицу массы исходной смеси. В общем виде систему из n химических уравнений можно записать как:



где i, k — порядковые номера исходных реагентов (I) и продуктов (K) для j -го уравнения химической реакции; s_i, s_k — стехиометрические коэффициенты для исходных реагентов и конечных продуктов превращений, соответственно.

2) Исходные реагенты могут находиться по отношению друг к другу, как в стехиометрическом, так и в любом ином соотношении. Благодаря заданным стехиометрическим коэффициентам в уравнениях химических реакций для реагентов учитывается неполнота превращений.

3) Полиморфные превращения, процессы плавления и испарения веществ, которые образуют конечные продукты, характеризуются соответствующими температурными точками и тепловыми эффектами.

3) Начальная температура окружающей среды равна T_0 , а исходных реагентов T_n .

4) Потери тепла в окружающую среду из зоны превращений отсутствуют и максимально развиваемая температура соответствует адиабатической $T_{адб}$.

Таким образом, в основе рассматриваемой модели лежит баланс тепла между приходом и его затратами. В приходной части баланса находится сумма прихода тепла ($Q_{i,\Sigma}$) с предварительно нагретыми до температуры T_n исходными реагентами и общий тепловой эффект n химических реакций ($Q_{\Sigma\Sigma}$), при этом в модель могут быть заложены наряду с экзотермическими и эндотермические реакции.

В расходной части — затраты тепла ($W_{\Sigma\Sigma}$) на разогрев продуктов реакций и, в случае не стехиометрии, оставшихся не прореагировавших компонентов, от температуры окружающей среды (T_0) до возможной температуры саморазогрева $T_{адб}$, со всеми возможными для них фазовыми превращениями:

$$Q_{i,\Sigma} + Q_{\Sigma\Sigma} = W_{\Sigma\Sigma} \quad (1)$$

Для случая, когда $T_n = T_0 = 298 \text{ K}$, уравнение (1) может быть упрощено до:

$$Q_{\Sigma\Sigma} = W_{\Sigma\Sigma}$$

Таким, образом, расходная часть содержит искомую температуру $T_{адб}$ в составе некоторой комплексной функции, общий вид которой сложно выразить одной зависимостью:

$$W_{\Sigma\Sigma} = f(T_{адб})$$

и аналитически разрешить относительно неизвестной $T_{адб}$.

Конечно, для частного, простого случая одной реакции со стехиометрией начальных компонентов, с одним конечным продуктом возможно получение аналитической зависимости [3], но, при этом, её практическая ценность будет не высока.

Однако, несмотря на сложность рассматриваемой задачи, получить решение не аналитическими, а численными итерационными методами, с помощью ЭВМ, вполне возможно. Для этого необходимо рассмотреть структуру каждого слагаемого, входящего в балансовое уравнение (1) и обозначить способы их математического описания.

Приход тепла с исходными реагентами можно выразить через их теплоёмкости:

$$Q_i = \int_{298}^{T_n} C_i(T) dT, \quad (2)$$

$$Q_{i,\Sigma} = \sum_i \left(\frac{P_i}{M_i} \cdot Q_i \right)$$

где i — порядковый номер исходного реагента; p_i — массовая доля начальных компонентов; $\frac{P_i}{M_i}$ — количество молей i -го реагента; $C_i(T)$ — температурная зависимость изобарной теплоёмкости i -го реагента.

В последнее время, наиболее широкое распространение получило эмпирическое полиномиальное уравнение изобарной теплоёмкости от абсолютной температуры, предложенное Майером и Келли [4]. Здесь температура выступает в роли независимой переменной:

$$C_i(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^{-2}, \quad (3)$$

Уравнение (3) при высоких температурах становится почти линейным, а при сравнительно низких — криволинейным, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными для твёрдых веществ. Использование уравнения:

$$C_i(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i^* \cdot T^2$$

в отличие от (3) даёт кривую с большей кривизной при высоких температурах. Более того, при некоторых высоких температурах часто оказывается, что из-за третьего отрицательного слагаемого $c_i^* \cdot T^2$ теплоёмкость вещества проходит через максимум, что не имеет физического смысла.

Таким образом, приход тепла для каждого исходного реагента определяется простым интегрированием уравнения (2) с учётом уравнения (3):

$$Q_i = a_i \cdot (T_n - 298) + b_i \cdot \frac{T_n^2 - 298^2}{2} - c_i \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

Описание прихода тепла за счёт тепловых эффектов всех n химических реакций нужно начать с характеристики превращений — стехиометрии компонентов.

Стехиометрические массовые доли компонентов (исходных реагентов и продуктов) для j -й реакции в модели заданы как:

$$d_{j(i;k)} = \left[\frac{S_{(i;k)} \cdot M_{(i;k)}}{M_{\Sigma}} \right]_j, \quad j = 1 \dots n$$

$$[M_{\Sigma}]_j = \left[\sum_i M_i \right]_j = \left[\sum_k M_k \right]_j,$$

где j — порядковый номер химической реакции; i, k — порядковый номер исходного реагента и продукта реакции, соответственно; $S_{(i;k)}$ — стехиометрический коэффициент для i -го или k -го компонента;

С помощью коэффициентов $d_{j(i;k)}$ в модели выполняют нормирование уравнений химических реакций и заданных массовых долей начальных компонентов системы (смеси) $P_{(i;k)}$.

Рассматривая наиболее общий случай для каждой j -й реакции, необходимо допускать присутствие нескольких исходных реагентов, часть из которых по отношению к другим будет находиться в избытке, а один или несколько — в недостатке.

Можно утверждать, что для каждой нестехиометрической смеси, будет существовать хотя бы один исходный реагент (x), находящийся в недостатке по отношению ко всем остальным реагентам. Критерием недостаточного содержания каждого i -го реагента в смеси является выполнение аккумулялирующего логического условия:

$$r_i = \sum_v \left[\frac{p_i}{p_v} < \frac{d_i}{d_v} \right]$$

где i, v — порядковые номера исходных реагентов; r_i — критерий недостатка i -го реагента в реакции.

Ранжирование значений r_i по всем исходным реагентам $[R_\Sigma] = \{r_1, r_2, \dots, r_i, \dots\}$, позволяет установить состояние минимума:

$$r_x = [R_\Sigma]_{min},$$

которое должно соответствовать одному или нескольким искомым реагентам x .

Перерасчёт массовых долей исходных реагентов переходящих в продукты осуществляется по формуле:

$$p_i = p_i - \frac{d_i}{d_x} \cdot p_x,$$

где d_x, p_x — стехиометрическая и фактическая массовая доля полностью расходуемого реагента;

Фактическая массовая доля продуктов реакции составит:

$$p_k = \frac{d_k}{d_x} \cdot p_x$$

Фактическая сумма продуктов j -й реакции составит:

$$P_{j,\Sigma}^f = [\sum p_k]_j$$

Фактический тепловой эффект j -й реакции составит:

$$Q_{j,\Sigma} = \frac{P_{j,\Sigma}^f}{P_{j,\Sigma}} \cdot \left[\sum s_k \cdot \Delta H_{298,k}^0 - \sum s_i \cdot \Delta H_{298,i}^0 \right]_j$$

где $P_{j,\Sigma}$ — сумма продуктов j -й реакции, рассчитанная на стехиометрическую смесь; $\Delta H_{298,(i,k)}^0$ — стандартные теплоты образования индивидуальных веществ.

Таким образом, общий тепловой эффект всех n химических реакций (системы) составит:

$$Q_{\Sigma\Sigma} = \sum_{j=1}^n Q_{j,\Sigma}$$

Следует отметить, что для расчёта адиабатической температуры, развиваемой в результате протекания всего n -го комплекса химических превращений, предварительно формируется массив температур и тепловых эффектов фазовых переходов (полиморфных, плавления, испарения) по всем (i, k) -м компонентам в продуктах, т. е. таких температурных точек, в которых происходит изменение температурной зависимости теплоёмкости компонента, а также поглощение или выделение тепла:

$$[T_v^*] = \left\{ T_{z_1}, T_{z_2}, \dots \right\}_{z=\alpha(i,k)}$$

$$[\Delta H_v^*] = \left\{ \Delta H_{z_1}^*, \Delta H_{z_2}^*, \dots \right\}_{z=\alpha(i,k)}$$

$$[C_v] = \left\{ C_{z_1}, C_{z_2}, \dots \right\}_{z=\alpha(i,k)}$$

где α — некоторая фаза (i, k) -го компонента, например, кристаллическая модификация, жидкая или газообразная фаза; $\left\{ T_{z_1}, T_{z_2} \right\}_{z=\alpha(i,k)}$ — нижняя и верхняя температура превращения некоторой фазы α (i, k) -го компонента; $\left\{ \Delta H_{z_1}^*, \Delta H_{z_2}^* \right\}_{z=\alpha(i,k)}$ — тепловые эффекты фазовых переходов, соответствующие некоторой фазе α (i, k) -му компоненту; $\left\{ C_{z_1}, C_{z_2}, \dots \right\}_{z=\alpha(i,k)}$ — температурные уравнения теплоёмкости, соответствующие некоторой фазе α (i, k) -му компоненту.

Учёт в модели затрат тепла на нагрев (i, k) -х компонентов, которые составляют продукты n -го комплекса химических превращений от температуры окружающей среды T_0 до возможной температуры саморазогрева T_v^* выполняется следующим образом.

Вначале учитываются затраты тепла на образование каждого возможного фазового состояния α (i, k) -го компонента:

$$W_z = \frac{P_{(i,k)}}{M_{(i,k)}} \cdot \begin{cases} \Delta H_z^* + \int_{T_e}^{T_{z_2}} C_z(T) dT, & T_v^* > T_{z_2} \\ \Delta H_z^* \cdot \eta_z + \int_{T_e}^{T_v^*} C_z(T) dT, & T_v^* = T_{z_2}, \\ \int_{T_e}^{T_v^*} C_z(T) dT, & T_{z_2} > T_v^* > T_{z_1} \end{cases}, \quad z = \alpha(i,k), \quad (4)$$

где $T_e = T_{z_1} \cdot [T_{z_1} > T_0] + T_0 \cdot [T_0 > T_{z_1}]$.

Далее учитываются затраты тепла на каждый (i, k)-й компонент:

$$W_{(i,k)\Sigma} = \sum W_z \quad (5)$$

В итоге учитываются затраты тепла на нагрев всех компонентов:

$$W_{\Sigma\Sigma} = \sum_{(i,k)} W_{(i,k)\Sigma}, \quad (6)$$

где $\frac{P_{(i,k)}}{M_{(i,k)}}$ — количество молей (i, k)-го компонента; η_z — степень

превращения фазы α (i, k)-го компонента в следующую его высокотемпературную фазу. Принимает значения в пределах от 0 (нет превращения) до 1 (полное превращение).

Таким образом, предварительно, с помощью комплекса уравнений (4)–(6), массивов $[T_v^*]$ и $[\Delta H_v^*]$ определяется температурный интервал $(T_{\min} \dots T_{\max})$ расчёта адиабатической температуры $T_{\text{адб}}$ в предположении полного протекания эндотермических реакций термического разложения и фазовых превращений $\eta_z = 1$ по каждой фазе z, существующей до температуры T_{\max} включительно. При этом температура T_{\min} должна соответствовать верхнему пределу условия:

$$Q_{i,\Sigma} + Q_{\Sigma\Sigma} > W_{\Sigma\Sigma}(T_{\min}),$$

а температура T_{\max} — нижнему пределу условия:

$$Q_{i,\Sigma} + Q_{\Sigma\Sigma} \leq W_{\Sigma\Sigma}(T_{\max}),$$

Полученный температурный интервал позволяет воспользоваться в модели численным итерационным методом половинного деления, где для комплекса уравнений (4)–(6) и $\eta_z = 0$ последовательно задаётся температура $T_{\text{адб}}$ из найденного интервала до выполнения условия теплового баланса (1). Если выполнение этого условия не наблюдается в силу полного или частичного протекания реакций термического разложения и фазовых переходов ($\eta_z > 0$), т.е. возникает условие свёртки температурного интервала $(T_{\min} \dots T_{\max})$ в точку:

$$Q_{i,\Sigma} + Q_{\Sigma\Sigma} - W_{\Sigma\Sigma}(T_{\text{адб}}) < 0 \text{ и } T_{\text{адб}} = T_{\text{min}} = T_{\text{max}},$$

тогда осуществляется расчёт степени превращения η_z тех фаз компонентов, температура термического разложения и фазовых переходов которых не превосходит или соответствует температуре $T_{\text{адб}}$. Для этого, также используется численный итерационный метод половинного деления, в котором η_z последовательно изменяется в пределах (0...1), до выполнения равенства между приходной и расходной частью балансового уравнения (1).

При проведении конкретных расчётов, некоторые трудности могут быть связаны с отсутствием для некоторых конденсированных компонентов температурных зависимостей теплоёмкости. В этом случае, для расчёта такой зависимости в модели используется энтропийный метод Н.А.Ландия [5], который с достаточной точностью (погрешность $\pm 5\%$) позволяет построить необходимое уравнение (3) или систему из двух линейных уравнений:

$$\begin{cases} C_i(T) = a_i + b_i \cdot T \\ C_i^*(T) = a_i^* + b_i^* \cdot T \end{cases},$$

с температурной точкой полиморфного перехода.

В случае отсутствия данных по энтропии вещества, теплоёмкость твёрдого и расплавленного состояния, в соответствии с законом Дюлонга–Пти, может быть оценена по атомным теплоёмкостям:

$$C_i = \sum C_a \cdot n_a, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

где: n_a — число атомов в соединении; C_a — атомная теплоёмкость химического элемента (табл.1).

Таблица 1. Атомные теплоёмкости химических элементов

C_a , Дж	Химические элементы										
	С	Н	N	В	Be	О	Si	F	S	P	осталь ные
твёрдые	7,53	9,62	11,30	11,72	15,90	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94- 26,78
расплавы	11,72	17,99	-	19,66	-	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47

В общем случае, теплоёмкость соединений в расплавленном состоянии отличается от твёрдого вблизи точек плавления, как правило, не более чем на 10–15%. В среднем для расплавленных нитратов и сульфатов она составляет $(20,9...29,3) \cdot n_a$; боратов, титанатов, хлоратов — $(31,5...37,7) \cdot n_a$; гидроксидов и силикатов — около $29,3 \cdot n_a$ Дж/(моль К). С ростом температуры теплоёмкость веществ в расплавленном состоянии изменяется незначительно и обычно принимается постоянной.

Для газов с двухатомными молекулами и молярным весом до 40 значение теплоёмкости хорошо описывается уравнением:

$$C_i(T) = 28,0 + 0,0042 \cdot T,$$

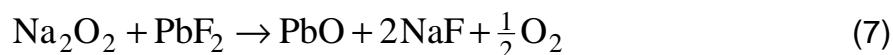
в температурном интервале 300–2300 К. Для этих газов с молярным весом выше 100 адиабатическая теплоёмкость является практически постоянной величиной, равной 37,7 Дж/(моль К).

Достаточно точные значения отсутствующих величин стандартных теплот образования компонентов могут быть получены при использовании сравнительного эмпирического метода расчета в ряду подобных соединений, который был предложен Лотье и развит М.Х.Карапетьянцем [6]. Согласно этому методу, в рядах соединений, сходных по своим свойствам и структуре молекул, величины теплот образования в стандартных условиях находятся в линейной зависимости между собой:

$$\Delta H_{II}^0 = a \cdot \Delta H_I^0 + b,$$

где ΔH_I^0 и ΔH_{II}^0 — теплоты образования в первом и во втором рядах подобных соединений; a , b — постоянные для выбранных рядов.

Рассмотренная модель прошла экспериментальную проверку на примере самораспространяющегося взаимодействия в системе $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{PbF}_2$. Ранее [7,8] было установлено, что в этой системе, для стехиометрической смеси, протекает следующее суммарное превращение:



реализующееся как самораспространяющийся процесс в области с процентным содержанием Na_2O_2 от ~12 до ~50%.

Предпринятая с помощью РФА и химического анализа расшифровка природы экзотермических процессов СРВ (7), показала, что соотношение $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{PbF}_2$, в комплексе с развиваемыми температурами, существенно влияют и на состав продуктов реакций.

Продукты интенсивно желтого цвета в стехиометрической смеси (7), представляют собой смесь фаз: NaF и оксида свинца двух модификаций — красной низкотемпературной α - PbO (глет) и желтой высокотемпературной β - PbO (массикот). Интенсивность рефлексов рентгенограммы, а также цвет указывает на то, что продукт содержит подавляющее количество β - PbO .

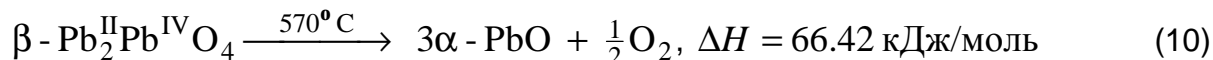
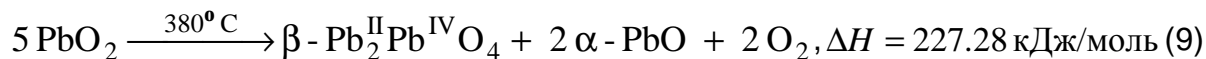
Повышенное содержание солей свинца в реакционной смеси (молярное соотношение $[\text{Pb}]:[\text{Na}] > 1:2$) несколько изменяет дифракционную картину. Внешне это проявляется в снижении скорости перемещения фронта СРВ (U) и более интенсивной окраске продуктов — от розовой, красной до коричневой. Так, доля β - PbO в оксидах уменьшается и соотношение α -к β - PbO возрастает. Наблюдаемая картина обусловлена тем, что увеличенное количество исходного фторида свинца, по все видимости, выступает балластным веществом (это регистрируется на рентгенограммах), снижает температуру СРВ и ограничивает полное протекание $\alpha \rightarrow \beta$ перехода PbO .

В области смесей с молярным соотношением $[\text{Na}]:[\text{Pb}] > 2:1$, продукты СРВ также характеризуются дифракционными максимумами NaF , оксидов свинца (α -, β - PbO , Pb_3O_4 , α - PbO_2), дополнительными фазами плюмбата натрия двух модификаций: α -, β - Na_2PbO_3 и рядом не идентифицированных по картотеке дифракционных спектров JCPDS рефлексов. При этом с ростом содержания в исходной смеси Na_2O_2 интенсивность дифракционных отражений оксидов свинца снижается, а интенсивность Na_2PbO_3 и не идентифицированных рефлексов увеличивается.

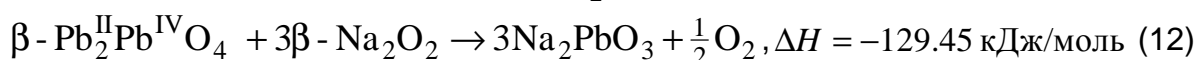
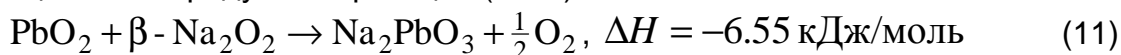
Таким образом, полученные результаты указывают на то, что самораспространяющийся процесс включает первоначальное образование диоксида свинца:



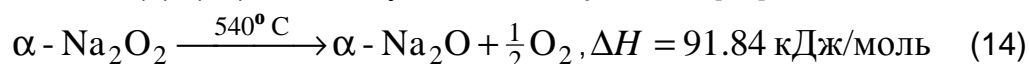
и последующие стадии его превращения в результате развиваемых температур:



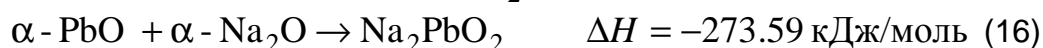
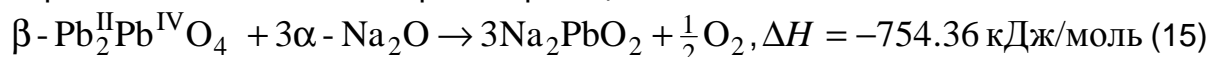
По всей видимости, как и в случае других пероксидно-солевых систем [9–11] избыточное содержание Na_2O_2 приводит к дополнительным превращениям с продуктами реакций (8–10):



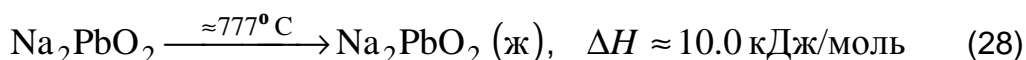
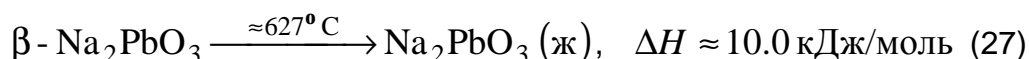
В связи с развивающимися высокими температурами, дополнительно для схемы превращений (8)–(13), должна учитываться реакция [11]:



и далее в расчётную схему дополнительно должна закладываться возможность образования плюмбита натрия по реакциям:



Соответствующие полиморфные и фазовые превращения [4,11–14] для всех участников можно записать как:



Кроме уравнений (8)–(28) в расчёт были заложены термодимические характеристики для соответствующих компонентов, приведенные в таблице 2 («*» обозначены данные, рассчитанные по энтропийному методу Ландия).

Теперь обратимся непосредственно к результатам расчётов адиабатических температур СРВ ($T_{\text{адб}}$) и концентрационных кривых в системе Na_2O_2 — PbF_2 . С помощью рассмотренной модели, расчёты выполнены при различном сочетании (по массе) исходных компонентов Na_2O_2 и PbF_2 , с постепенным усложнением (детализацией) СРВ, процессами термического разложения, полиморфных и фазовых превращений.

Как видно из рисунков 1 и 2, во всех случаях, при монотонном увеличении количества Na_2O_2 , кривая $T_{\text{адб}}$ проходит через максимум (плато «а»), который лежит в области стехиометрии реакции (7). Сопоставляя величину максимальной $T_{\text{адб}}$ с температурами термического разложения и фазовых переходов по уравнениям (9),(10),(14),(17)–(28), можно прийти к выводу, что в рассматриваемой системе она должна быть ограничена температурой плавления PbO (887 С).

Если на рисунках 1, 2 и 3 проследить всю траекторию кривой $T_{\text{адб}}$, можно отметить и ряд других характерных областей – «ступенек» (точек перегиба), каждая из которых несёт важную информацию о степени сложности и величине ожидаемых эндо и экзотермических превращений в системе.

Так, наличие области «b» связано с процессом (20) плавления PbF_2 ; область «с» — полиморфный переход PbO (17); «d» — полиморфный переход Na_2O_2 (22); «e» — полиморфный переход PbF_2 (19); «f» — термическое разложение Na_2O_2 (14); «g» — термическое разложение Pb_3O_4 (10); «h» — термическое разложение PbO_2 (9); область «k» — синтез Na_2PbO_3 и его плавление (11)–(13), (27).

Таблица 2. Термохимические характеристики [4,11–14] участников превращений (8)–(28), в системе Na_2O_2 – PbF_2

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$C = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль К)		
		a	b	c
α - PbF_2	677,00	69,1	0,017249	-
β - PbF_2	-	45,3	0,0504	-
PbF_2 (ж)	-	100	-	-
α - PbO	217,86	44,4	0,01675	-
β - PbO	-	37,9	0,0268	-
PbO (ж)	-	61,1	-	-
PbO_2	276,60	53,1	0,03264	-
β - Pb_3O_4	720,00	116,0	0,10057	-
Na_2PbO_3	795,15	106,0*	0,0772*	-
Na_2PbO_3 (ж)	-	176*	-	-
Na_2PbO_2	906,25	98,4*	0,0475*	-
Na_2PbO_2 (ж)	-	151*	-	-
NaF	570,30	40,4	0,01884	-
NaF (ж)	-	67,0	-	-
β - Na_2O_2	512,00	84,6	0,0159	-
α - Na_2O_2	-	84,6	0,0159	-
α - Na_2O	414,80	65,7	0,02259	-
β - Na_2O	-	65,7	0,02259	-
γ - Na_2O	-	65,7	0,02259	-
Na_2O (ж)	-	65,7	0,02259	-
O_2	0	31,5	0,00339	-377000

Таким образом, расположение «ступеньки» на кривой $T_{\text{адб}}$ будет зависеть от характера связанного с ней превращения: высота — от температурной точки, а ширина — от величины теплового эффекта и количества участников данного

превращения. Подтверждением этого является соответствующий ход концентрационных кривых на рисунках 1 и 2. Каждая из этих кривых позволяют судить об ожидаемых количествах PbF_2 , Na_2O_2 , NaF , PbO , O_2 , PbO_2 , Pb_3O_4 , Na_2O , Na_2PbO_3 в конечных продуктах реакций.

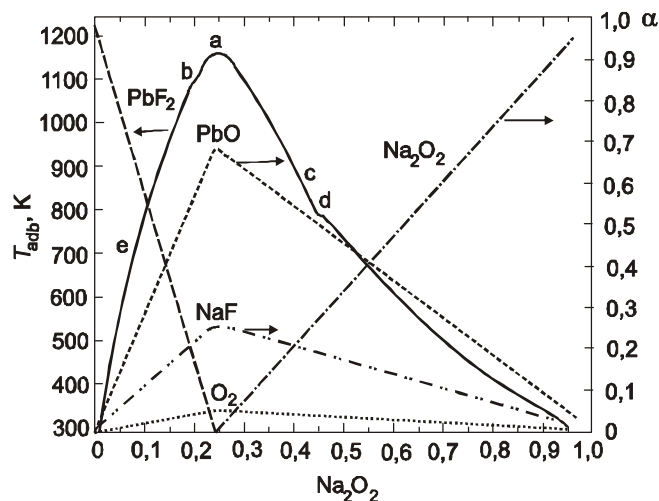


Рис.1. Результаты расчёта адиабатической температуры СРВ в системе $Na_2O_2 - PbF_2$ по схеме превращений (7),(17)–(22). Концентрационные кривые: PbF_2 , Na_2O_2 , NaF , PbO , O_2 . Точки a, b, c, d, e — области эндотермических превращений

Как видим, не все возможные превращения, например, (15), (16), (21),(24),(25),(28) могут реализоваться в условиях развиваемых температур СРВ.

На рисунке 1 показан вариант расчёта изменения $T_{адб}$ в системе, где учитывается только превращения, заданные уравнениями (7),(17)–(22), т.е. без учёта термического разложения Na_2O_2 по уравнению (14), реакций образования плумбата натрия и соответственно последующих стадий фазовых переходов образующихся продуктов. Как видно, траектории концентрационных кривых и кривой $T_{адб}$ носят, практически, монотонный характер, мало объясняющий наблюдаемые на практике превращения и процессы в целом.

В отличие от предыдущего варианта расчёта, для полной системы уравнений (8)–(28) расчёт указывает на дополнительные существенные изменения в траектории кривой $T_{адб}$, в особенности правой (ниспадающей) ветви после максимума. Появившаяся дополнительная ступень «f», вызванная реакцией термического разложения Na_2O_2 , позволяет объяснить предельную границу реализации СРВ (содержание Na_2O_2 не более 50%), за которой происходит затухание процесса. Также, обращает на себя внимание факт отсутствия в продуктах плумбата натрия (Na_2PbO_2), который должен был бы образовываться по реакциям (15) и (16), что также подтверждается результатами РФА.

Ещё одним интересным результатом расчёта $T_{адб}$ является возможность определения того, в каком агрегатном состоянии находятся реагенты и продукты в зоне превращений, что имеет очень важное значение для понимания механизма СРВ. Здесь могут быть выделены два случая — жидкофазное ($T_{адб}$ выше плавления участников

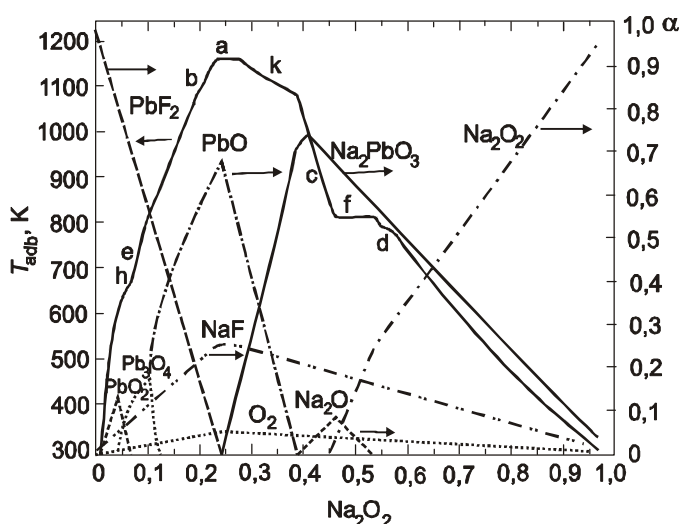


Рис.2. Результаты расчёта адиабатической температуры СРВ в системе $Na_2O_2 - PbF_2$ по схеме превращений (8)-(28). Концентрационные кривые компонентов: PbF_2 , Na_2O_2 , NaF , PbO , O_2 , PbO_2 , Pb_3O_4 , Na_2O , Na_2PbO_3 . Точки a, b, c, d, e, f, g, h, k — области эндотермических превращений

превращений и процессы протекают исключительно в жидкой фазе) и твердофазное, когда $T_{\text{адб}}$ ниже наименьшей эвтектической температуры плавления участников. В последнем случае должны наблюдаться процессы реакционной диффузии, т.е. массообмена через слой образующихся продуктов.

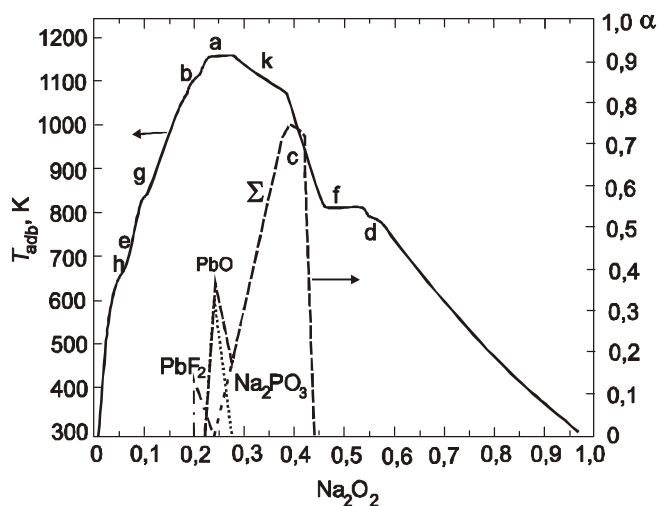


Рис.3. Результаты расчёта состава жидкой фазы в системе $\text{Na}_2\text{O}_2\text{--PbF}_2$ по схеме превращений (8)–(28)

области составов с избыточным содержанием фторида свинца, часть его подвергается плавлению и, по всей видимости, благодаря этому реализуется возможность СРВ в составах с содержанием PbF_2 выше стехиометрического, но не более 88%. В этой же области (точка «g») можно наблюдать и процесс эндотермического разложения Pb_3O_4 , по всей видимости, дополнительно ограничивающий возможность реализации СРВ.

Далее, перемещаясь в область стехиометрии «a» жидкая фаза формируется в основном из расплавов PbO , Na_2PbO_3 и частично PbF_2 . В области составов с избыточным содержанием Na_2O_2 , жидкую фазу формирует расплав плюмбата натрия, который является доминирующим.

Следует отметить, что представленная картина формирования области с жидкой фазой не полная и должна быть несколько расширена с учётом известных диаграмм состояния, например, NaF--PbF_2 [15, 16], в которой эвтектическая точка может соответствовать температуре 520 С и 34% (мол.) NaF .

Итак, можно с достаточной уверенностью утверждать, что в рассматриваемой системе кроме значительного тепловыделения, на возможность протекания СРВ существенную роль оказывает присутствие жидкой фазы, которая обеспечивает жидкофазный автокаталитический режим превращений, облегчает взаимную диффузию реагентов, аккумулирует выделяющееся тепло и приводит к стабилизации фронта СРВ. За пределами области образования жидких фаз осуществление СРВ в данной системе маловероятно.

Таким образом, рассмотренная балансовая термодинамическая модель представляет интерес для прогнозирования:

- 1) максимально возможных адиабатических температур саморазогрева;
- 2) области соотношения исходных реагентов, в которой термодинамически возможно реализовать СРВ;
- 3) агрегатного состояния реагентов и продуктов во фронте СРВ.

Кроме этого появляется возможность выделить отдельные химические и теплофизические факторы и понять их влияние на ход превращений.

Итогом данной работы является разработка и создание базы данных о термодинамических свойствах неорганических индивидуальных веществ

Результаты расчётов подтверждают экспериментально наблюдаемый факт образования определённого количества жидкой фазы (рис. 3). На рисунке 3 видно, что в формировании жидкой фазы должны принимать участия различные компоненты — PbF_2 , PbO , Na_2PbO_3 . Сравнивая соответствующие кривые с кривыми рисунка 2, можно сделать и количественный вывод о степени плавления этих компонентов. Так, в

PIROCHEM и одноимённого программного комплекса для выполнения расчётов термодинамического моделирования.

Литература

1. **Мержанов А.Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Сер. хим., 1997. — № 1. — С. 8–32.
2. **Мержанов А.Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок // АН СССР. ИСМ. — Препр. — Черноголовка, 1989. — С. 7–22.
3. **Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической промышленности и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 174–188.
4. **Термодинамические свойства неорганических веществ** / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов / Под ред. А.П. Зефирова. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.
5. **Ландия Н.А.** Расчёт высокотемпературных теплоёмкостей твёрдых неорганических веществ по стандартной энтропии. — Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. — 243 с.
6. **Карапетьянц М.Х.** Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. — М.: Наука, 1965. — 535 с.
7. **Гороховский А.Н.** Закономерности химических и фазовых превращений в системах $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{PbX}_{3-z}^z$ ($X^z = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4^{2-}$) // Вопр. химии и хим. технологии, 2003. — № 4. — С. 31–34.
8. **Гороховский А.Н., Каменев В.И.** Особенности и аналогии экзотермического взаимодействия Na_2O_2 с PbX_{3-z}^z ($X^z = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4^{2-}$) // Укр. хим. журнал, 2003. — Т. 69. — № 11. — С. 12–17.
9. **Гороховский А.Н.** Автореферат ... к.х.н. — Донецк, — 2000.
10. **Гороховский А.Н.** Экзотермические превращения в системах $\text{MnSO}_4 \sim \text{Na}_2\text{O}_2$ (NaO_2) // Укр. хим. журнал, 2003. — Т. 69. — № 2. — С. 80–84.
11. **Вольнов И.И.** Перекисные соединения щелочных металлов. — М.: Наука, 1980. — 160 с.
12. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочник в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. — М.: Наука, 1978–1982 гг.
13. **Глушко В.П.** Термические константы веществ: Справочник: в 10 вып. — М.: 1965–1982.
14. **Химическая энциклопедия:** В 5 т. / Под ред. Кнунянца И.Л. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998–1999.
15. **Диаграммы состояния силикатных систем.** Справочник. Выпуск 1–3. / Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева и др. — Л.: Наука, 1972.
16. **Диаграммы плавкости солевых систем.** Справочник. Часть 2. / В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева, Н.А.Васина и др. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.

Ó Гороховский А.Н., 2008

УДК 546:661.49:543.22:662.661

Шаповалов В.В., Мнускина Ю.В. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТА КАДМИЯ С ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НАТРИЯ

Методами термического (ТА), рентгенофазового (РФА) анализов и ИК-спектроскопии изучено самораспространяющееся взаимодействие CdCO_3 с Na_2O_2 и NaO_2 . Предложены схемы взаимодействия между компонентами. Установлено, что взаимодействие осуществляется путем обменной реакции и CdCO_3 в твердой фазе и может быть реализовано как самораспространяющаяся реакция.