

АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД.

Н.В.Барышев, Ю.М.Горовой

Феодосийский инновационный центр. E-mail: fic@feo.net.ua

Аннотация.

В работе с позиций термодинамики рассматривается акустическое воздействие на физико-химические процессы в растворах. Последовательный термодинамический подход позволяет получить соотношения между упругими свойствами раствора и химическим потенциалом его компонента. Полученные соотношения могут стать теоретической основой новых химических технологий, основанных на интенсификации физико-химических процессов под воздействием акустического поля.

Введение.

Мысль об этой статье возникла в ходе работы над интенсификацией химических процессов, связанных с переработкой рапы Сиваша. Анализ существующих технологий показал, что в них, как правило, используют традиционные химико-технологические приемы. В условиях постоянно растущей стоимости энергетических ресурсов традиционные технологии утрачивают свои преимущества, и весьма актуальной становится проблема интенсификации физико-химических процессов. Интенсификация позволяет существенно уменьшить потребление энергии и, как следствие, повысить рентабельность производства.

Идея интенсифицировать физико-химические процессы в растворах, воздействуя на эти растворы акустическим полем, представляется настолько перспективной, что авторы создали Феодосийский инновационный центр, основное направление деятельности которого – применение акустического воздействия в химических технологиях. Труд о термодинамическом подходе к анализу акустического воздействия – побочный результат деятельности этого центра. Основной результат деятельности инновационного центра – продажа технологий, поэтому инженерные методики расчетов и некоторые результаты, имеющие практическую ценность, не были включены в эту статью. Эти результаты – «ноу-хау» авторов.

Воздействие акустического (ультразвукового) поля на растворы начали изучать и применять достаточно давно: в двадцатые годы двадцатого века. Существенные научные результаты были получены и продолжают получать в Одесском государственном политехническом университете под руководством профессора А.В.Кортнева (в настоящее время – под руководством профессора А.Ф. Назаренко). Практическое применение получила разработанная этим коллективом технология воздействия ультразвука для ускорения процесса выпадения винного камня. Весьма успешные теоретические и экспериментальные исследования проводятся в Московском институте химического машиностроения под руководством профессора А.Г. Кардашева [1]. Практическое применение получила созданная им технология управления ростом и формой кристалла путем воздействия на кристаллизующийся раствор акустического поля. Однако очень важные в теоретическом и практическом отношении вопросы термодинамического анализа акустического воздействия не получили должного внимания. В этой работе предпринята попытка ликвидации обозначившегося пробела.

Основы термодинамического подхода.

При термодинамическом подходе к описанию различных воздействий четко разделяют интересующую исследователя систему и среду, которая окружает эту систему. Все виды взаимодействия между системой и окружающей средой описывают одинаковым образом: используя понятия обобщенной термодинамической силы и обобщенной термодинамической координаты. При этом закон сохранения энергии приобретает специфическую термодинамическую форму. (Закон сохранения энергии в термодинамической форме известен как основное уравнение термодинамики.) Специфика этой формы состоит в единообразном математическом описании воздействий различной физической природы. Именно это единообразие позволяет получить большинство термодинамических уравнений и неравенств, и именно это единообразие позволяет получать термодинамические соотношения, устанавливающие связь между воздействиями или явлениями различной физической природы. Следовательно, в качестве исходной посылки для описания любого воздействия методом термодинамики необходимо установить обобщенные термодинамические силы и обобщенные термодинамические координаты, адекватно описывающие эти воздействия.

Примером обобщенных термодинамических сил могут служить давление и напряженность электрического поля, примером обобщенных термодинамических координат – объем и поляризация.

В монографии о гиперзвуковых полях в твердом теле [2] при описании термодинамического подхода к акустическому воздействию в качестве термодинамической силы и термодинамической координаты были использованы тензор напряжений и тензор деформаций. Не было сделано никаких различий между акустическим полем и стационарным упругим воздействием. Однако такие различия существуют. Очевидно, что состояние упругого стержня, на который действует постоянная сжимающая или растягивающая сила отличается от состояния стержня, по которому перемещаются упругие (акустические) волны.

Основное термодинамическое уравнение, описывающее систему, для которой акустическое воздействие имеет существенное значение, а другие типы воздействий (кроме теплового воздействия) – несущественны:

$$dU = TdS - \sum \sigma_{i,j}(\omega) d\varepsilon_{i,j}(\omega) \quad (1)$$

где: суммирование ведется по компонентам разложения в ряд Фурье, $\varepsilon_{i,j}$ – Фурье – компоненты тензора деформаций, $\sigma_{i,j}$ – Фурье – компоненты тензора напряжений.

Связь между тензором деформаций и амплитудой волны очевидна: амплитуда волны и есть максимальное смещение среды при упругом растяжении или сжатии среды, вызываемом акустической волной. Следовательно, и частота волны, и амплитуда волны нашли отражение в выражении (1). Для изотропной среды тензор напряжений и тензор упругости изменяют свою тензорную размерность.

Подавляющее большинство термодинамических соотношений, которые составляют практическую ценность термодинамического подхода, являются следствием основного уравнения термодинамики. Таким образом, получение выражений для термодинамической силы и термодинамической координаты, описывающих акустическое воздействие, и вывод основного уравнения термодинамики закладывает основы плодотворного термодинамического анализа этого воздействия.

Связь между химическим потенциалом и упругими свойствами раствора.

Методами термодинамики поливариантных систем [4,5] можно установить связь между термодинамическим коэффициентом, выражающим влияние акустического поля на химический потенциал и термодинамическим коэффициентом, отражающим влияние числа частиц на упругость среды.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial l}\right)_{T, \mathbf{f}} = \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_{T, \mu} \quad (2)$$

Фізический смысл термодинамического коэффициента, стоящего в правой части уравнения (2) – зависимость силы упругости среды от числа частиц. Фізический смысл коэффициента в левой части – зависимость химического потенциала компоненты раствора от амплитуды акустической волны (или интенсивности акустического поля). Интерес для исследования представляют, прежде всего, физико-химические процессы в текучих средах – жидкостях и газах. Если сосредоточить внимание на жидкостях, то число частиц в знаменателе будет соответствовать с точностью до постоянного множителя концентрации компоненты в растворе. Таким образом, получить содержательное соотношение для жидкостей на основе уравнения (2) возможно, если выразить силу упругости \mathbf{f} через физические свойства жидкости.

В теории упругости и акустике установлена зависимость силы упругости от скорости звука и плотности жидкости [6,7]. В акустике установлена связь между коэффициентом упругого сжатия, плотностью жидкости и скоростью звука [7].

$$K = \rho C^2 \quad (3)$$

где: ρ – плотность жидкости, C^2 – квадрат скорости звука в жидкости. Выражение для силы упругости с учетом уравнения (3)

$$\mathbf{f} = K \delta l = \rho C^2 \delta l \quad (4)$$

где: δl – смещение жидкости под воздействием силы упругости, эквивалентное для однородной изотропной жидкости тензору деформаций. Сила воздействия на жидкость плоской акустической волны определяется уравнением (4). Следовательно, установлена связь между силой упругости и физическими свойствами жидкости.

Теперь можно получить явное выражение для термодинамического коэффициента (2)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial l}\right)_{T, \mathbf{f}} = \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_{T, \mu} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial n}\right) C^2 \delta l + 2\left(\frac{\partial C}{\partial n}\right) \rho C \delta l \quad (5)$$

Значение выражения (5) состоит в том, что на основе этого соотношение можно сформулировать условия влияния акустического воздействия на физико-химические процессы. Если плотность жидкости и скорость звука увеличиваются по мере роста числа частиц (концентрации) одного из компонентов раствора, то воздействие акустического поля приводит к возрастанию химического потенциала этого компонента. Увеличение химического потенциала приводит к возникновению движущей силы для физико-химических процессов. Возникновение разности химических потенциалов приводит к химическим реакциям или фазовым переходам.

Пожалуй, наиболее простой объект, иллюстрирующий смысл выражения (5) – водный раствор соли. Если плотность раствора и скорость звука увеличиваются по мере роста концентрации соли в воде (солености), то химический потенциал молекул соли растворенных в воде возрастает. Увеличение химического потенциала соли в растворе по сравнению с химическим потенциалом соли в кристалле приводит к смещению начала кристаллизации соли в область ненасыщенных растворов в результате воздействия ультразвукового поля.

Плотность воды существенно увеличивается с ростом солености. Расчет скорости звука в зависимости от температуры, давления, солености можно сделать, используя

формулу, которую рекомендует к применению Акустический институт РАН имени Андреева. Погрешность формулы составляет 0,5%. Расчеты показывают, что скорость звука возрастает с увеличением солёности. Следовательно, акустическое воздействие приводит к увеличению химического потенциала молекул соли в растворе. Таким образом, начало процесса кристаллизации соли будет смещено в область ненасыщенных растворов под воздействием акустического поля. Этот эффект допускает относительно простую экспериментальную проверку.

Правило фаз Гиббса для поливариантных систем.

В химической термодинамике условия протекания фазовых переходов сформулировано Дж.В. Гиббсом. Это – правило фаз. Влияние акустического поля на физико-химические процессы должно найти отражение и в правиле фаз для поливариантных систем.

Условия равновесия в многофазной многокомпонентной системе, находящейся под воздействием акустического поля, можно сформулировать следующим образом. Условие механического равновесия – неподвижность границ между фазами – достигается равенством давлений во всех фазах. Условие теплового равновесия – отсутствие тепловых потоков – достигается равенством температур во всех фазах. Условие равновесия акустического поля – отсутствие межфазных потоков энергии акустического поля – достигается равенством упругих напряжений во всех фазах. Условие химического равновесия – отсутствие перехода частиц из одной фазы в другую. Это условие достигается при равенстве химических потенциалов частиц каждого типа во всех фазах [3,4,5].

Пусть n – число видов частиц (компонент), а r – число фаз в системе. Тогда число химических потенциалов, которые определяют химическое состояние системы, равно произведению $n \cdot r$. Число уравнений, связывающих эти химические потенциалы и составляющих условия химического равновесия, равно $n \cdot (r-1)$.

Состояния системы при заданных массах всех фаз, характеризуются (помимо значений всех термодинамических потенциалов) концентрациями каждого химического компонента в каждой фазе. Число независимых концентраций в каждой фазе $n - 1$. Полное число независимых концентраций в системе равно $(n - 1) \cdot r$.

Полное число параметров, характеризующих состояние многофазной многокомпонентной системы, равно числу термодинамических потенциалов, которые обеспечивают равновесие этой системы, плюс число независимых концентраций. Для системы, на которую не воздействует акустическое поле, это число определяют 2 термодинамических потенциала (давление и температура) и число независимых концентраций $(n - 1) \cdot r$. После учета $n \cdot (r-1)$ уравнений для химических потенциалов число независимых параметров, характеризующих состояние системы, составит

$$M = 2 + n - r \quad (6)$$

Это число не может быть отрицательным по определению. Условие: M – больше или равно нулю называют **правилом фаз**.

Систему, на которую воздействует акустическое поле, отличается дополнительным термодинамическим потенциалом – тензором напряжений (σ) или силой упругости для изотропной среды f , определяющим условие равновесия для акустического поля. Следовательно, число независимых параметров

$$M = 3 + n - r \quad (7)$$

Применительно к процессу кристаллизации соли из раствора правило фаз означает следующее. Система содержит кристаллы соли, следовательно, система состоит из двух

фаз $r = 2$. Раствор включает две компоненты: воду и соль $n = 2$. Согласно правилу фаз $M = 2$. Таким образом, систему характеризуют два параметра: давление и температура. Следовательно, равновесную концентрацию соли в растворе полностью определяют температура и давление.

В ситуации, когда на раствор соли, который содержит кристаллы соли, воздействуют акустическим полем, число независимых параметров, определяющих состояние этой системы, изменится $M = 3$. Следовательно, давление и температура не могут однозначно определять значение равновесной концентрации. Можно сделать вывод: равновесная концентрация раствора соли зависит от величины упругого напряжения акустического поля. Это означает существование зависимости начала процесса кристаллизации от интенсивности акустического поля, воздействующего на раствор.

Пример с водным раствором соли – частный случай, один из возможных процессов, когда акустическое поле способно оказать существенное интенсифицирующее влияние. Химические реакции и фазовые переходы – объект применения акустического воздействия, причем такое воздействие будет оказывать существенное влияние, при условии, что упругие свойства раствора зависят от концентрации компонента.

Выводы, которые можно сформулировать на основе результатов, полученных в этой работе, сводятся к следующему: равновесная термодинамика поливариантных систем позволяет установить существование зависимости химического потенциала компоненты раствора от интенсивности (амплитуды волны) акустического поля. Правило фаз для поливариантной системы подтверждает возможность существования такой зависимости.

Результаты экспериментов, подтверждающие изложенную выше теорию, будут опубликованы несколько позднее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Кардашев, Физические методы интенсификации процессов химической технологии, «Химия», 1990.
2. Дж. Такер, В. Ремптон, Гиперзвук в физике твердого тела, «Мир», 1975.
3. А.А. Гухман, Понятия и основы термодинамики, «Энергоатомиздат», 1986.
4. В.В. Сычев, Сложные термодинамические системы, «Энергоатомиздат», 1986.
5. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, «Наука», 1976.
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, «Наука», 1989.
7. В.А. Шутилов, Основы физики ультразвука, Изд. ЛГУ, 1980. Г.А. Кардашев, Физические методы интенсификации процессов химической технологии, «Химия», 1990.