

А. А. Моисеев, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: slow.coach@yandex.ru
ГосНИИ химмотологии

Моделирование химической стабильности жидкости методом теории подобия

Проведено моделирование химической стабильности жидкости методом теории подобия. Целью моделирования являлось определение параметров поверочного эксперимента по оценке химической стабильности жидкости в гидростатическом случае. Оно осуществлялось путем построения соответствующих критериев: геометрического подобия экспериментального и натурального сосудов, термодинамического подобия температур и давлений, а также кинетического подобия протекания химической трансформации в натуральных и экспериментальных условиях. Полученные критерии позволяют оценить параметры поверочного эксперимента, обеспечивающие подобие реальным условиям химической трансформации жидкости, а также длительность указанного эксперимента.

Ключевые слова: критерий подобия, химическая стабильность, химическая трансформация, геометрическое подобие, термодинамическое подобие, кинетическое подобие, температура, гидростатическое давление, поверочный эксперимент, уравнение Аррениуса

Теория подобия традиционно используется в исследованиях физических процессов в ситуации недостаточной проработанности теории последних. Наиболее широко она используется в механике [1], гидро- и термодинамике [2, 3], однако находит применение и в других областях, например, в физической химии [4, 5]. С точки зрения теории подобия моделирование физических процессов сводится к построению их безразмерных инвариантов — критериев подобия, а также соотношений между ними. Как правило, указанные инварианты формируются либо путем нормализации точных уравнений физических процессов [6], либо по результатам априорного анализа параметров, влияющих на процесс, с использованием π -теоремы [7, 8].

Цель исследования — определение параметров поверочного эксперимента по оценке химической стабильности жидкости в гидростатическом случае. Актуальность сформулированной цели обусловлена тем, что эксперимент предполагается провести при повышенной температуре для сокращения срока испытаний. Поэтому в число оцениваемых параметров эксперимента была включена его длительность.

Синтез критериев подобия

Для достижения поставленной цели были построены критерии подобия, существенные для описания химической трансформации жидкости. При этом считалось, что в гидростатическом случае физико-химические процессы определяются следующим рядом параметров:

$$\rho = \frac{M}{L^3} \text{ — плотность жидкости;}$$

$$\mu = \frac{M}{N} \text{ — молярная масса жидкости;}$$

$$c = \frac{L^2}{\Theta T^2} \text{ — теплоемкость жидкости;}$$

$$E_0 = \frac{ML^2}{NT^2} \text{ — энергия активации реакции транс-}$$

формации;

$$V = L^3 \text{ — объем сосуда;}$$

$S = L^2$ — площадь внутренней поверхности сосуда;

$$P = \frac{M}{LT^2} \text{ — гидростатическое давление жидкости;}$$

$$T = \Theta \text{ — температура жидкости.}$$

В соответствии с выводами работы [7] только пять из этих параметров являются независимыми, а остальные определяются через них. Выбор независимых параметров базировался на алгебраическом доказательстве их независимости, а для построения зависимых критериев использована методика, представленная в работе [9].

В качестве независимых выберем параметры (ρ, μ, c, E_0, V) , а в качестве зависимых — параметры (S, P, T) . Исходя из степенного представления $\rho^\alpha \mu^\beta c^\gamma E_0^\delta V^\epsilon$, получаем характеристический детерминант для независимых параметров [3]:

$$\det = \begin{vmatrix} M & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ L & -3 & 0 & 2 & 2 & 3 \\ T & 0 & 0 & -2 & -2 & 0 \\ \Theta & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ N & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix} = -6 \neq 0.$$

Таким образом, выбранные параметры являются независимыми.

Система уравнений для зависимого параметра S имеет вид:

$$\begin{cases} \alpha + \beta + 0 + \delta + 0 = 0, \\ -3\alpha + 0 + 2\gamma + 2\delta + 3\varepsilon = 2, \\ 0 + 0 - 2\gamma - 2\delta + 0 = 0, \\ 0 + 0 - \gamma + 0 + 0 = 0, \\ 0 - \beta + 0 - \delta + 0 = 0. \end{cases}$$

Решая ее, получаем $\alpha = 0$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$, $\delta = 0$, $\varepsilon = \frac{2}{3}$. Отсюда находим для характеристической [6]

площади поверхности $S = V^{2/3}$. Критерий при этом имеет вид $\pi_1 = \frac{S}{V^{2/3}}$ и выражает отношение **геометрического подобия**.

Система уравнений для параметра P имеет вид:

$$\begin{cases} \alpha + \beta + 0 + \delta + 0 = 1, \\ -3\alpha + 0 + 2\gamma + 2\delta + 3\varepsilon = -1, \\ 0 + 0 - 2\gamma - 2\delta + 0 = -2, \\ 0 + 0 - \gamma + 0 + 0 = 0, \\ 0 - \beta + 0 - \delta + 0 = 0. \end{cases}$$

Решив ее, получим $\alpha = 1$, $\beta = -1$, $\gamma = 0$, $\delta = 1$, $\varepsilon = 0$. Отсюда находим характеристическое давление

$P = \frac{\rho E_0}{\mu}$. Критерий при этом имеет вид $\pi_2 = \frac{\mu P}{\rho E_0}$

и выражает условие подобия гидростатических давлений. Оно удовлетворяется либо выравниванием этих давлений, либо путем подбора альтернативной жидкости.

Система уравнений для T имеет вид:

$$\begin{cases} \alpha + \beta + 0 + \delta + 0 = 0, \\ -3\alpha + 0 + 2\gamma + 2\delta + 3\varepsilon = 0, \\ 0 + 0 - 2\gamma - 2\delta + 0 = 0, \\ 0 + 0 - \gamma + 0 + 0 = 1, \\ 0 - \beta + 0 - \delta + 0 = 0. \end{cases}$$

Решив ее, получим $\alpha = 0$, $\beta = -1$, $\gamma = -1$, $\delta = 1$, $\varepsilon = 0$. Отсюда находим характеристическую температуру

$T = \frac{E_0}{c\mu}$. Критерий при этом имеет вид

$\pi_3 = \frac{c\mu T}{E_0}$ и выражает условие подобия температур.

Оно удовлетворяется либо выравниванием этих температур, либо путем подбора альтернативной жидкости.

Возможна ситуация, когда для ускорения процесса анализа в эксперименте используется повышенная температура. В этом случае непосредственное применение критериев π_2 , π_3 нецелесообразно. Можно, однако, использовать их свертку следующего вида:

$$\pi_4 = \frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{P}{c\rho T}.$$

Этот критерий выражает условие **термодинамического подобия** — пропорциональности давлений и температур в моделируемом и моделирующем процессах. При произвольном значении температурного приращения ΔT это условие выполняется для идеальных газов в изохорическом процессе [10]. Для жидкостей указанный критерий представляет собой условие выбора температурного приращения.

Пусть температура в моделируемом процессе равна T , а гидростатическое давление $P = \rho g \sqrt[3]{V}$, где g — ускорение свободного падения. Предположим также, что экспериментальная колба объемом V_e наполнена той же жидкостью и закупорена. Тогда при температуре $T + \Delta T$ давление в ней составит $P_e = \rho g \sqrt[3]{V_e} + E\alpha\Delta T$, где E — модуль сжатия, а α — коэффициент температурного расширения. Условие подобия в этом случае принимает вид:

$$\frac{\rho g \sqrt[3]{V}}{T} = \frac{\rho g \sqrt[3]{V_e} + E\alpha\Delta T}{T + \Delta T}.$$

Разрешая его относительно ΔT , находим

$$\Delta T = T \frac{\rho g (\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V_e})}{E\alpha T - \rho g \sqrt[3]{V}}.$$

Для слабосжимаемых жидкостей можно считать, что $E\alpha T \gg \rho g \sqrt[3]{V}$ [11]. Пренебрежем также $\sqrt[3]{V_e}$ в сравнении с $\sqrt[3]{V}$, что дает погрешность в несколь-

ко процентов. Тогда $\Delta T \approx \frac{\rho g \sqrt[3]{V}}{E\alpha} \ll T$. Это означает,

что критерий допускает лишь незначительное повышение температуры жидкости в наполненной и закупоренной колбе.

В случае если значение температурного приращения задано из каких-то дополнительных соображений, колба перед закупоркой при температуре T должна быть заполнена лишь частично, т. е. объем жидкости в ней $V' < V_e$. Заполнение колбы должно

происходить при температуре $T + \Delta T$ за счет температурного расширения. Тогда

$$\begin{cases} \frac{\Delta V}{V'} = \alpha \Delta T, \\ V' + \Delta V = V_e. \end{cases}$$

Отсюда приближенно находим первоначальный объем жидкости в колбе:

$$V' = \frac{V_e}{1 + \alpha \Delta T}.$$

В рамках этого рассмотрения не учитывалась малая поправка приращения $\Delta T'$, требуемая для создания необходимого гидростатического давления. Эта поправка составляет

$$\Delta T' = \frac{\rho g (\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V_e})}{E \alpha},$$

а температурное приращение в выражении для первоначального объема трансформируется в $\Delta T - \Delta T'$.

Оценим теперь необходимое время эксперимента. Будем исходить из того, что степень химической трансформации жидкости не должна превышать η . Учитывая, что скорость реакции определяется уравнением Аррениуса [12], находим выражение для характерного в смысле [6] времени трансформации

$$t = \frac{\mu \rho V \eta}{k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)} = \frac{\mu \rho \eta}{k_0} V \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right).$$

В эксперименте, проводимом при температуре T_e , аналогичный эффект будет достигнут за время

$$t_e = \frac{\mu \rho \eta}{k_0} V_e \exp\left(\frac{E_0}{RT_e}\right).$$

В качестве критерия *кинетического подобия* можно, таким образом, принять критерий

$$\pi_5 = \frac{k_0 t}{\mu \rho V \eta} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

или соответствующий логарифмический критерий

$$\pi'_5 = \ln \frac{k_0 t}{\mu \rho V \eta} - \frac{E_0}{RT}.$$

Приравнивая эти критерии для натурной и экспериментальной ситуаций и принимая в качестве t гарантийный срок хранения, получаем оценку времени поверочного эксперимента

$$t_e = t \frac{V_e}{V} \exp\left(\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T}\right)\right).$$

Выводы

Проведенное исследование показало, что поверочные эксперименты по анализу химической стабильности жидкостей могут базироваться на следующих критериях подобия:

- геометрического подобия натурного и экспериментального сосудов;
- термодинамического подобия температур и гидростатических давлений в натуральных и экспериментальных условиях;
- кинетического подобия протекания химической трансформации в натуральных и экспериментальных условиях.

Указанные критерии позволяют рассчитать условия достижения заданного температурного приращения в поверочном эксперименте, обеспечивающие подобие по термодинамическому критерию, а также оценить длительность поверочного эксперимента на основе кинетического критерия.

Список литературы

1. Седов Л. И. Методы теории подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1965. 388 с.
2. Михеев М. А. Основы теплопередачи. М.-Л., ГЭИ, 1949. 397 с.
3. Гухман А. А. Введение в теорию подобия. М.: Высшая школа, 1973. 296 с.
4. Дьяконов Г. К. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
5. Darby R. Chemical engineering fluid mechanics. NY: Dekker, 2001. 559 p.
6. Моисеев А. А. Применение теории подобия в имитационном моделировании динамических процессов // Приборы и системы. 2004. № 10. С. 1.
7. Моисеев А. А. Алгебраическая интерпретация π -теоремы // Научные технологии в космических исследованиях Земли. 2014. № 3. С. 16.
8. Sonin A. The physical basis of dimensional analysis. Cambridge, MIT, 2001, 57 p.
9. Веников В. А. Теория подобия и моделирования. М.: Высшая школа, 1976, 479 с.
10. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1990. 592 с.
11. Физические величины: справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
12. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962. 415 с.

Simulation Chemical Stability of the Liquid by the Method of Similarity Theory

Similarity criteria widely distributed in different areas — mechanics, thermodynamics, physical chemistry etc. Here presented the building of such criteria, which are essential for liquids chemical stability in hydrostatical conditions. The following parameters considered as determinative ones: liquid's density, its molar mass and heat capacity, activation energy of transformation, vessel volume and surface area, hydrostatic pressure and liquid temperature. Since ampere and candela are ignored in frame of this consideration, only five base measurement units are used and hence only five parameters can be considered as independent. All the rest of parameters are dependent. Independent parameters choice performed using algebraic approach based on linear independency check for logarithmical representations of these parameters. Dependent criteria were built as fundamental solution elements of uniform linear system for these parameters logarithmical representations. To these criteria related the following ones: criterion of geometrical similarity of real and experimental vessels, criterion of thermodynamic similarity for temperatures and hydrostatical pressures at natural and experimental conditions, criterion of kinetic similarity of chemical transformation at natural and experimental conditions. These criteria allow determining the experiment conditions compatible with thermodynamic criterion and estimating the experiment length on kinetic criterion, which is based on Arrhenius equation.

Keywords: similarity criterion, chemical stability, chemical transformation, geometrical similarity, thermodynamic similarity, kinetic similarity, temperature, hydrostatic pressure, confirmatory experiment, Arrhenius equation

References

1. **Sedov L. I.** *Metody podobiya i razmernosti v mekhanike* [Similarity and dimensionality methods in mechanics]. Moscow, Nauka, 1965, 388 p.
2. **Micheev M. A.** *Osnovy teploperedachi* (Heat transfer fundamentals), Moscow—Leningrad, Gosenergoizdat, 1949, 397 p.
3. **Guchman A. A.** *Vvedenie v teoriyu podobiya* [Introduction to similarity theory], Moscow, Vysshaya shkola, 1973, 296 p.
4. **D'yakonov G. K.** *Voprosy teorii podobiya v oblasti fiziko-khimicheskikh processov* [Problems of similarity theory in area of physico-chemical processes], M., USSR Academy of Sciences, 1956.
5. **Darby R.** *Chemical engineering fluid mechanics*, NY, Dekker, 2001, 559 p.
6. **Moiseev A.** *Primenenie teorii podobiya v imitazionnom modelirovanii dinamicheskikh processov* [Similarity theory application in simulation of dynamical processes], *Pribory i sistemy* [Devices and systems], 2004, N 10, p. 1.
7. **Moiseev A.** π -theorem algebraic interpretation, H & ES Research, 2014, № 3, P. 16.
8. **Sonin A.** *The physical basis of dimensional analysis*, Cambridge, MIT, 2001, 57 p.
9. **Venikov V. A.** *Teoriya podobiya i modelirovaniya* [Similarity and modeling theory], Moscow, Vysshaya shkola, 1976, 479 p.
10. **Sivukhin D. V.** *Obshchiy kurs fiziki* [General Course of Physics]. Vol. 2. Moscow, Nauka, 1990. 592 p.
11. **Fizicheskie velichiny: spravochnik** [Physical quantities: a guide]. Ed. by Grigorev I., S. and Meylikhov E. Z. Moscow, Energoatomizdat, 1991, 1232 p.
12. **Emmanuel N. M., Knorre D. G.** *Kurs khimicheskoy kinetiki* [Course of chemical kinetics], Moscow, Vysshaya shkola, 1962, 415 p.

Информация



22—24 октября в Центре Digital October в Москве состоится 11-я международная научно-практическая конференция "Разработка ПО/CEE-SECR 2015".

CEE-SECR — многопрофильная конференция, позволяющая специалистам и руководителям охватить широкий спектр происходящего в индустрии разработки ПО, уловить тенденции и углубить понимание, в том числе в смежных с основной специализацией областях.

В Программу конференции войдут приглашенные и конкурсные доклады, панельные дискуссии, а также открытые обсуждения.

Подробности — на сайте конференции <http://2015.secr.ru/>