

ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

УДК 624.74.01

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ХИМИКО-СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕСЧАНЫХ СМЕСЯХ

Смолко В.А., Антошкина Е.Г.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Россия

Аннотация. В статье рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при формировании структуры и прочности синтетических песчано-глинистых смесей с позиции термодинамики неравновесных процессов. Получена система феноменологических уравнений структурообразования синтетических песчано-глинистых смесей, устанавливающих линейные соотношения между термодинамическими потоками и силами.

Ключевые слова: термодинамика неравновесных процессов, синтетические песчано-глинистые смеси.

Введение

Методы классической термодинамики разработаны для описания равновесных систем. Фактически все реальные системы, в том числе формовочные смеси, открыты, обмен их с внешней средой осуществляется в форме потоков I (энергии, массы и энтропии). Физически эти потоки представляют собой скорости изменения этих величин. Причиной потока является градиент (перепад) интенсивного свойства, который в термодинамике неравновесных процессов (ТНП) называется силой и обозначается через X (градиент концентрации, температуры и т.д.) [1, 2].

В работах [3, 4] были отдельно рассмотрены вопросы расчета производства энтропии и самоорганизации песчано-глинистых смесей (ПГС) при формообразовании. Однако оценка одновременного влияния химических и структурных превращений с позиций термодинамики неравновесных процессов представляет определенный теоретический и практический интерес.

Термодинамика неравновесных процессов содержит в своем аппарате основные положения классической термодинамики и, как феноменологическая наука, ставит перед собой две основные задачи [5]:

1. Исследовать поведение макроскопических систем при неравновесных условиях.

2. Установить взаимную связь различных необратимых явлений.

В работе была поставлена задача рассмотреть совместно химико-структурные превраще-

ния в песчано-глинистых смесях и получить феноменологические уравнения с позиции термодинамики неравновесных процессов, самоорганизации и синергетики в процессе формирования структуры и прочности синтетических песчаных смесей.

Результаты расчета и обсуждение

В процессе формирования структуры и прочности синтетических, песчано-глинистых смесей (ПГС) или песчано-смоляных смесей продукты химического взаимодействия глин, воды и поверхности зерен кварцевого песка – новообразования высокой степени дисперсности под действием сил химической и коллоидно-химической природы коагулируют и агрегатируются.

Формирование структуры химически активной дисперсной системы в неравновесных условиях определяется превращениями, происходящими на межфазных поверхностях раздела (взаимодействие жидкой и твердой фаз, химическое диспергирование твердых частиц, коагулирование продуктов реакции, конденсация, образование капиллярной пористости и т.д.). Поэтому, применяя положения термодинамики неравновесных процессов (ТНП) И.Р. Пригожина [6] для описания возникновения энтропии подобной системы, следует дополнить параметры, учитывающие явления, протекающие на поверхности раздела:

$$d_i S = -\frac{\sum_i \mu_i d n_i}{T} - \frac{\sum_j f_j d \Omega_j}{T}, \quad (1)$$

где $d_i S$ – приращение энтропии; μ_i – химический потенциал компонента; dn_i – число моль i-го компонента; F – свободная энергия Гельмольца, отнесенная к площади разделяющей поверхности Ω $\left(f = \frac{F}{\Omega} \right)$.

Изменение этой энергии по массе в изохорно-изотермических условиях – это химический потенциал:

$$\left[\frac{\delta F}{\delta n_i} \right] T, V, n_{j \neq i} = \mu_i, \text{ откуда} \quad (2)$$

$$\frac{1}{\Omega} \left[\frac{\delta F}{\delta n_i} \right] T, V, n_{j \neq i} = f_i = \mu_{\omega i}, \quad (3)$$

где μ_{ω} – химический потенциал, отнесенный к разделяющей поверхности или к контактному поверхностному слою.

Первое слагаемое в уравнении (1), выражющее необратимое изменение энтропии вследствие химических превращений, может быть преобразовано:

$$(d_i S)_{\xi} = - \frac{\sum_i \mu_i dn_i}{T} = \frac{A_{\xi d_{\xi}}}{T}, \quad (4)$$

где ξ – степень завершенности химической реакции; $d_{\xi} = \frac{dn_B}{V_B}$ (n_B – количество вещества,

V_B – стехиометрический коэффициент этого вещества); A – химический потенциал реакции по Де Донде [1]:

$$A = A(T, V, \xi) \text{ или } A = A(T, P, \xi),$$

исходя из этого $dG = -SdT + VdP - Ad\xi$

$$\text{или } G = G(P, T, \xi), A = - \left[\frac{dG}{d\xi} \right]_{T, P}$$

$$\text{или } A = - \sum_i v_{iui}.$$

В работе [5] были разработаны принципы описания структурообразования дисперсных систем на основании положений ТНП. При этом теоретические представления, развитые авторами этих работ, согласно которым по своей физической природе и термодинамическому смыслу процесс структурообразования адекватен хими-

ческим реакциям, позволяют описать соответствующее изменение энтропии термодинамической парой: структурным сродством A_{η} и степенью завершенности структурообразования η , то есть аналогично (4):

$$(d_i S)_{\eta} = \frac{A_{\eta} d_{\eta}}{T}. \quad (5)$$

Вместе с тем было высказано мнение, что химическое A_{ξ} и структурное A_{η} сродство составляют единое полное сродство – движущую силу процесса структурообразования:

$$A = A_{\xi} + A_{\eta}. \quad (6)$$

Проанализируем уравнение (1), начав со второго слагаемого. Из уравнения (1) с учетом (3) имеем:

$$(d_i S)_{\eta} = - \frac{\sum_j f_j d\Omega}{T} = \frac{A n_j d_{\eta}}{T}, \quad (7)$$

$$A_{\eta_j} = - \sum_j v_{\eta_j} f_j = - \sum_j v_{\eta_j} \mu_{\omega_j}, \quad (8)$$

где A_{η_j} – структурное сродство; v_{η_j} – стехиоструктурный коэффициент, который в отличие от стехиометрического коэффициента v_{η} является константой не массы, а площади разделяющей поверхности. Тогда степень завершенности структурообразования определяется изменением этой площади, т.е.

$$0 \leq \eta = \frac{\Omega}{\Omega_{\kappa}} \leq 1, \quad (9)$$

где Ω_{κ} – площадь квитанта.

Физический смысл структурного сродства заключается в том, что в результате протекания реакций гидратации в дисперсной системе появляются все новые разделяющие поверхности «твердая фаза – жидкость» и «жидкость – газ». На этих поверхностях развиваются и действуют различные межмолекулярные силы, которые определяют суммарную избыточную поверхностную свободную энергию $\sum_j f_j$. Анализируя процессы формирования структуры, можно выделить составляющие свободной энергии, обусловленные: а) действием лапласовых сил (f_L);

б) перекрытием силовых полей противолежащих твердых поверхностей (расклинивающее давление Дерягина) (f_D); в) дополнительной свободной энергии тонких пленок жидкости (f_h); г) развитием электрохимических явлений (f_e). Тогда сумма энергий в уравнении (8) составит

$$\sum_j f_j = f_L + f_D + f_h + f_e. \quad (10)$$

Очевидно, что составляющие баланса (10) тем больше, чем выше дисперсность твердой фазы в системе. Например, при замене оgneупорной каолиновой саткинской или нижеувельской глины на бентонит с большой дисперсностью приводит к повышению прочности на 30-40%. Механизм формирования структуры в значительной мере будет определяться удельной поверхностью новообразований.

Агрегирование продуктов химических реакций заключается в формировании в объемах метастабильной системы новой конфигурации с устойчивым для данной системы состоянием. Конфигурации пространственной структуры также способны к изменению объема только под действием термодинамической движущей силы, определяемой изменением свободной энергии системы F (энергии Гельмгольца), образующая величина которой в рассматриваемом случае будет определяться следующими факторами:

– высвобождением свободной энергии F_1 , вследствие образования агрегата продуктов реакции объемом $V = \sum n_{ji} v_i$, имеющего меньшую, чем исходная фаза, свободную энергию;

– расходом свободной энергии F_2 на формировании новой разделяющей поверхности при образовании агрегативной конфигурации и ее росте в объеме метастабильной фазы;

– расходом свободной энергии F_3 на уплотнение образовавшейся агрегативной конфигурации.

Следовательно, общее приращение свободной энергии Гельмгольца, определяющее интенсивность структурных превращений, равно:

$$F = -F_1 + F_2 + F_3. \quad (11)$$

Баланс свободной энергии (11) определяет закономерности формирования структуры синтетических смесей. Очевидно, что только при выполнении условия

$$F_1 \leq F_2 + F_3 \quad (12)$$

в системе происходит формирование упорядо-

ченной структуры, определяемой убылью свободной энергии, так как величина F_1 связана с химическими процессами взаимодействия.

Если продифференцировать по времени уравнение (1), определяющее изменение энтропии системы, в которой одновременно развиваются химические и структурные превращения, то с учетом уравнений (4), (5) получим:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_{\xi \cdot d_{\xi}}}{T \cdot d\tau} + \frac{A_{\eta} \cdot d_{\eta}}{T \cdot d_{\tau}}, \quad (13)$$

где $\frac{d_i S}{d\tau}$ – производство энтропии. Откуда может быть получена система феноменологических уравнений, устанавливающих линейные соотношения между термодинамическими потоками (скоростями) и силами (средствами):

$$I_{\xi} = L_{\xi\xi} \cdot X_{\xi} + L_{\xi\eta} \cdot X_{\eta}; \quad (14)$$

$$e I_{\eta} = L_{\eta\xi} \cdot X_{\xi} + L_{\eta\eta} \cdot X_{\eta}, \quad (15)$$

где (опускаем знаки суммирования и индексы i , j) и получим:

$$I_{\xi} = \frac{1}{v_{\xi}} \cdot \frac{d_{n\xi}}{d_{\tau}} - \quad (16)$$

скорость химической реакции, записанная в форме, соответствующей методу Де Донде [1];

$$I_{\eta} = \frac{1}{v_{\eta}} \cdot \frac{d\Omega}{d_{\tau}} - \quad (17)$$

скорость структурообразования;

$$X_{\xi} = -v_{\xi} \cdot \frac{\mu}{T} = \frac{A_{\xi}}{T} - \quad (18)$$

термодинамическая движущая сила химической реакции (химическое средство);

$$X_{\eta} = -v_{\eta} \cdot \frac{f}{T} = \frac{A_{\eta}}{T} - \quad (19)$$

термодинамическая движущая сила структурообразования (структурное средство); $L_{\xi\xi}$ и $L_{\eta\eta}$ – феноменологические коэффициенты, определяющие соответственно химическую и структурную «проводимость» системы; $L_{\xi\eta}$ и $L_{\eta\xi}$ – феноменологические коэффициенты, определяющие

перекрестные эффекты взаимодействия соответственно химических и структурных процессов.

Тогда в окончательном виде скорость взаимодействующих элементарных термодинамических процессов записывается в виде:

$$\frac{i}{v_\xi} \cdot \frac{dn_\xi}{d\tau} = L_{\xi\xi} \cdot \frac{v_{\xi\cdot\mu}}{T} + L_{\xi\eta} \cdot \frac{v_\eta \cdot f}{T}; \quad (20)$$

$$\frac{i}{v_\eta} \cdot \frac{d\Omega}{d\tau} = L_{\eta\xi} \cdot \frac{v_{\xi\cdot\mu}}{T} + L_{\eta\eta} \cdot \frac{v_\eta \cdot f}{T}. \quad (21)$$

Уравнения (18), (19) позволяют оценить взаимодействия химических и структурных превращений. Вместе с тем, записав систему уравнений (14), (15) и применив ее для анализа физико-химических явлений в процессе формирования структуры (20), (21), *a priori* будем исходить из того, что выполняется принцип взаимности Онзагера-Казимира [6] (принцип макроскопической обратимости), согласно которому матрица коэффициентов всегда ассиметрична, то есть

$$L_{\xi\eta} = L_{\eta\xi}. \quad (22)$$

Применительно к случаю протекания химических реакций, например для ПСС, это означает, если на скорость необратимой химической реакции I_ξ влияет сила необратимого процесса структурообразования X_η , то сила химической реакции X_ξ действует на скорость структурообразования I_η с тем же коэффициентом $L_{\xi\eta}$.

Так как скорость изменения (производства) энтропии определяется уравнением (13), то можно записать

$$\frac{d_i S}{d\tau} = I_{\xi \cdot X_\xi + I_\eta \cdot X_\eta}, \quad (23)$$

в котором зависимость I от X определяется феноменологическими уравнениями (14) и (15) с учетом взаимности Онзагера (22) и условия стационарности для химического процесса:

$$I_\xi = 0, \quad (24)$$

$$\text{или } I_\xi = L_{\xi\eta} \cdot X_\eta + L_{\xi\xi} \cdot X_\xi = 0. \quad (25)$$

Из уравнений (14), (19), (23) и (25) получим условие экстремума (минимума) производства энтропии при заданной постоянной обобщающей силе:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \cdot X_\xi} \left(\frac{d_i S}{d\tau} \right) &= \\ &= L_{\xi\eta} \cdot X_\eta + L_{\eta\eta} \cdot X_\xi = I_\xi. \end{aligned} \quad (26)$$

Следовательно, обращение в ноль потока вещества (24), (25) эквивалентно условию экстремума

$$\frac{\partial}{\partial \cdot X_\xi} \left(\frac{d_i S}{d\tau} \right) = 0. \quad (27)$$

Это означает, что система переходит в состояние с наименьшей диссипацией [6].

Стационарное состояние – состояние с минимальным производством энтропии, поэтому вопрос заключается в том, как изменяется во времени производство энтропии I_S в системе с внутренними необратимыми превращениями, если данная система стремится к стационарному состоянию. В стационарном состоянии $I_S \rightarrow \min$. Следовательно, для достижения состояния «наименьшей диссипации» необходимо, чтобы производство энтропии

$$T \cdot \frac{d_i S}{d\tau} \leq 0 \quad (28)$$

должно уменьшаться до равновесия.

В нелинейной области (а именно нелинейность определяет процессы структурообразования в дисперсных системах) стационарные состояния неустойчивы, развитие системы определяется флуктуациями и возмущениями и изменениями производства энтропии, обусловленными соответствующими изменениями термодинамической движущей силы X_i (сродство процесса), могут быть как положительными, так и отрицательными. Текущее равновесие характеризуется конечным производством энтропии

$$d_i S > 0, \quad (29)$$

что соответствует условию необратимого термодинамического процесса. Вместе с тем условие (28) не позволяет судить о том, как далеко находится система от равновесного состояния, под которым понимается конечное состояние термодинамической эволюции, в нашем случае это соответствует полностью сформированной дисперсной структуре синтетической смеси.

Заключение

На основе термодинамики неравновесных процессов с учетом одновременно протекающих химических и структурных превращений получена система феноменологических уравнений, устанавливающих соотношения между термодинамическими потоками (скоростями) и силами (сродства), которые позволяют оценить вклад химических связей, производства энтропии и структурирования при формировании структуры и прочности песчано-глинистых смесей. С этих позиций синтетические песчаные смеси следует рассматривать как полиминеральные, термодинамически неравновесные, диссипативные системы, обладающие многофункциональностью физико-химических и технологических свойств.

Список литературы

1. Хакен Г. Информация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам. М.: Мир, 1991. 240 с.
2. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 127 с.
3. Смолко В.А., Груба О.Н. Расчет производства энтропии процессов, протекающих в синтетических песчано-глинистых смесях // Труды пятого съезда литейщиков России: сб. науч. тр. М.: Изд-во «Радуница», 2001. С. 348-352.
4. Смолко В.А., Груба О.Н. Структурирование формовочных смесей в процессе их самоорганизации при формообразовании // Литейные процессы: сб. науч. тр. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2003. С. 107-112.
5. Полак Л.С., Михайлова А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 288 с.
6. Пригожин И.Р., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

PHENOMENOLOGICAL CHEMICAL AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN SYNTHETIC SAND MIXTURES

Smolko Vitaly Anatolyevich – D.Sc. (Eng.), Professor, Head of Inorganic Chemistry Department, FSFEI HPE South Ural State University (National Research University), Russia. Phone: (351) 267-93-76. E-mail: smolko-2007@mail.ru.

Antoshkina Elizaveta Grigoryevna – Ph.D (Eng.), Associate Professor, FSFEI HPE South Ural State University (National Research University), Russia. Phone: (351) 267-93-76. E-mail: aeg-2007@mail.ru.

Abstract. The article describes the physical and chemical processes occurring during the formation of the structure and strength of the synthetic sand-clay mixtures from a position of nonequilibrium thermodynamics. The authors obtained the system of phenomenological equations of structure forming in synthetic sand-clay mixtures, establishing the relationship between the thermodynamic fluxes and forces.

Keywords: nonequilibrium thermodynamics, synthetic sand-clay mixtures.

References

1. Haken H. Information and self-organization: the macroscopic approach to the complex systems. Moscow: World publishing house, 1991. 240 p.

2. Prigogine I.R. Introduction to the thermodynamics of irreversible processes. Moscow, 1960. 127 p.
3. Smolko V.A., Gruba O.N. Calculation of entropy production processes occurring in the synthetic sand-clay mixtures. *Trudy pyatogo s'ezda litejshchikov Rossii: sb. nauch. tr.* [Proceedings of the Fifth Congress of the Russian moulders]. Moscow: Publishing house «Radunitsa», 2001, pp. 348-352.
4. Smolko V.A., Gruba O.N. Structuring of molding compounds in the process of their self-organization by forming. *Litejnye protsessy: sb. nauch. tr.* [Foundry processes]. Magnitogorsk: Nosov Magnitogorsk State Technical University, 2003, pp. 107-112.
5. Polak L.S., Mikhailova A.S. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh fiziko-khimicheskikh sistemakh [The self-organization in irreversible physical and chemical systems]. Moscow: Nauka, 1983. 288 p.
6. Prigogine I.R., Kondepudi D. Sovremennaya termodinamika. Ot teplovyykh dvigatelej do dissipativnykh struktur [Modern Thermodynamics. From thermal engines to the dissipative structures]. Moscow: World publishing house, 2002. 461 p.