



# Termodynamiczne modelowanie procesów spalania i detonacji idealnych układów heterogenicznych. Cz. 1. Podstawy teoretyczne i przegląd modeli

SEBASTIAN GRYS, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

**Streszczenie.** W pracy dokonano przeglądu termodynamicznych metod określania równowagi układów chemicznych, które, zastosowane w kodach termochemicznych, pozwalają wyznaczyć parametry przemian przebiegających w materiałach wysokoenergetycznych. Pokazano powiązania różnych metod z potencjałem chemicznym reagujących składników i omówiono sposoby wyznaczania równowagi dla reaktywnych, idealnych układów substancji chemicznych.

**Słowa kluczowe:** złożone układy chemiczne, równowaga termodynamiczna, spalanie, detonacja, kody termochemiczne

**Symbole UKD:** 536.46

## 1. Wstęp

Istota zjawiska wybuchu czy spalania materiałów wysokoenergetycznych polega na szybkiej przemianie chemicznej, w czasie której z substancji wyjściowej (mieszaniny gazowej lub materiału skondensowanego) powstają gazowe, ciekłe i stałe produkty o wysokiej temperaturze. Wyznaczenie parametrów tych zjawisk wymaga obliczenia chemicznej równowagi wieloskładnikowej mieszaniny substancji chemicznych dla warunków fizycznych wynikających z klasycznej teorii detonacji lub spalania. Rozwiązanie problemu chemicznej równowagi złożonych mieszanin zajmuje badaczy od wielu lat, od historycznej pracy White'a, Johnsona i Dantzinga [1], w której zaproponowano wykorzystanie metody minimalizacji energii swobodnej do znalezienia składu równowagowego produktów reakcji. Mimo że wcześniej

znano metody wykorzystujące stałe równowagi chemicznej, dopiero sposób opisany w pracy [1] umożliwił szerokie zastosowanie procedur numerycznych do obliczania stanu równowagowego. W kolejnych latach pojawiły się różne metody znajdowania minimum potencjału termodynamicznego jako funkcji wielu zmiennych.

W metodach i kodach numerycznych do obliczania parametrów detonacji i spalania gazowych mieszanin wybuchowych wykorzystuje się najczęściej równanie stanu gazu doskonałego. Zakresy temperatury i ciśnienia produktów reakcji w tych procesach nie przekraczają granic, powyżej których nie są spełnione założenia modelu gazu idealnego. Jednakże w wielu kodach stosuje się rzeczywiste równania stanu produktów gazowych, a gaz doskonały jest przypadkiem szczególnym. Dlatego też metody stosowane w tych programach będą również dyskutowane w niniejszej pracy.

Prezentowana praca składa się z dwóch części. W pierwszej przedstawione zostały podstawy teoretyczne obliczania równowagi termodynamicznej w wieloskładnikowych, reagujących mieszaninach oraz metody rozwiązywania tego problemu. Sposób wyznaczania parametrów wybuchu i spalania idealnych układów wielofazowych oraz jego aplikacja numeryczna prezentowane będą w części drugiej pracy. Wyniki obliczeń skonfrontowane zostaną z danymi uzyskanymi za pomocą istniejących kodów numerycznych oraz z danymi eksperymentalnymi.

## 2. Podstawy teoretyczne metod obliczania równowagi termodynamicznej układów wieloskładnikowych

Rozpatrzmy układ wieloskładnikowy, homofazowy, w którym przebiegają reakcje chemiczne przy więzach  $p$ ,  $T = \text{const}$ , gdzie  $p$  jest ciśnieniem,  $T$  temperaturą bezwzględną. Rozważania prowadzone poniżej można rozszerzyć na inne pary parametrów stanu układu. Odpowiednim potencjałem termodynamicznym opisującym właściwości układu przy stałej temperaturze i stałym ciśnieniu jest energia Gibbsa  $G$  (entalpia swobodna), która jest równa sumie potencjałów chemicznych składników

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i, \quad (1)$$

gdzie  $n_i$  oraz  $\mu_i$  oznaczają odpowiednio ilość moli i potencjał chemiczny składnika  $i$ , zaś  $k$  liczbę składników. Zakładając, że właściwości fizyczne układu opisuje *model gazu doskonałego*, różniczkę zupełną potencjału chemicznego składników gazowych możemy opisać związkiem [2]

$$d\mu_i = RTd \ln p_i, \quad (2)$$

gdzie  $R$  oznacza uniwersalną stałą gazową, zaś  $p_i$  to ciśnienie parcjalne składnika  $i$ . Całkując wzór (2) od ciśnienia standardowego  $p^0$  do ciśnienia cząstkowego składnika  $p_i$ , otrzymujemy

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p_i) &= \mu_i^0(T) + \int_{p^0}^{p_i} RT d \ln p = \mu_i^0(T) + \int_{p^0}^{p_i} \frac{RT}{p} dp = \\ &= \mu_i^0(T) + (RT \ln p_i - RT \ln p^0) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0},\end{aligned}$$

gdzie  $\mu_i^0(T)$  jest standardowym potencjałem chemicznym substancji  $i$ .

Ponieważ

$$p_i = p \cdot x_i, \quad (4)$$

gdzie  $x_i$  jest ułamkiem molowym składnika  $i$ , otrzymujemy relację

$$\mu_i(T, p_i, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i \frac{p}{p^0}. \quad (5)$$

Podstawiając wzór (5) do (1), otrzymujemy

$$G(T, P) = \sum_{i=1}^k n_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i \frac{p}{p^0}). \quad (6)$$

Wzór (6) jest wykorzystywany do obliczenia równowagowego stanu układów metodą minimalizacji energii Gibbsa mieszaniny oraz wynikająca z niej metodą potencjału pierwiastków.

Zgodnie z zaleceniami IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) reakcje w układzie można opisać w sposób następujący

$$0 = \nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \dots + \nu_k R_k, \quad (7)$$

gdzie  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$  to współczynniki stechiometryczne reakcji  $k$ ,  $R_1, R_2, \dots, R_k$  są substancjami biorącymi udział w reakcji (substraty i produkty).

Miarą zaawansowania reakcji (7) jest współrzędna reakcji  $\xi$ , zdefiniowana w sposób następujący

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad (8)$$

gdzie  $n_i, n_i^0$  są ilościami moli składnika  $i$  odpowiednio w danej chwili i na początku procesu. Ilość substancji  $i$  biorącej udział w reakcji w danych chwilach czasu określa związek

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi. \quad (9)$$

Podstawiając wzór (9) do (6), uzyskujemy wyrażenie

$$G = \sum_{i=1}^k (n_i^0 + \nu_i \xi) \left( \mu_i^0 + RT \ln x_i(\xi) \frac{p}{p^0} \right), \quad (10)$$

które po przekształceniu przyjmuje postać

$$G = \sum_{i=1}^k n_i^0 \mu_i^0 + \xi \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^k n_i(\xi) \ln x_i(\xi) \frac{p}{p^0}. \quad (11)$$

Funkcja (11) określona w pewnym przedziale  $\langle \xi_{\min}, \xi_{\max} \rangle$  jest wklęsła i ma minimum odpowiadające równowagowej wartości współrzędnej reakcji  $\xi_r$ .

Zgodnie z regułą Duhema stan termodynamiczny układu jest jednoznacznie określony, jeśli znany jest jego skład oraz dodatkowo dwa parametry termodynamiczne. Po wprowadzeniu współczynnika reakcji wiążącego ilości moli wszystkich substancji biorących udział w reakcji można stwierdzić, że każda ekstensywna funkcja stanu opisująca układ zamknięty, w którym przebiegają reakcje chemiczne typu (7) jest funkcją trzech zmiennych: współrzędnej reakcji oraz dwóch parametrów — temperatury i ciśnienia. Różniczka zupełna energii Gibbsa ma więc postać:

$$dG(T, p, \xi) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi.$$

Pochodna  $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T}$  opisuje zmianę energii Gibbsa spowodowaną przebiegiem reakcji w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Nazywa się ją energią Gibbsa reakcji  $\Delta_r G(T, p, \xi)$ . Różniczkując wzór (11), otrzymamy

$$\begin{aligned} \Delta_r G(T, p, \xi) &= \Delta_r G^0(T) + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln x_i(\xi) \frac{p}{p^0} : \\ &= \Delta_r G^0(T) + RT \ln \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i(\xi)}{p^0} \right)^{\nu_i}, \end{aligned} \quad (12)$$

gdzie  $\Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0(T)$  jest standardową energią Gibbsa reakcji.

Bezwymiarowa postać energii Gibbsa reakcji jest następująca:

$$\frac{\Delta_r G(T, p, \xi)}{RT} = \frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} + \ln \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i(\xi)}{p^0} \right)^{\nu_i}. \quad (13)$$

Wzory (12) i (13) są podstawą obliczeń równowagi układów wieloskładnikowych metodą minimalizacji energii Gibbsa poprzez dobór współczynnika reakcji.

Funkcja (13) dla układów homofazowych ma identyczny charakter przebiegu, jest ona funkcją monotonicznie rosnącą względem  $\xi$  i zmienia się od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Jej miejsce zerowe odpowiada minimum funkcji (11) dla  $p, T = \text{const}$ . Dla tego przypadku z (13) otrzymujemy

$$-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} = \ln \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i(\xi)}{p^0} \right)^{\nu_i}. \quad (14)$$

Należy zauważyć, że w prawej części wzoru (14) występuje ciśnieniowa stała równowagi reakcji  $K_p(T)$ . Jeśli założymy, że  $p^0 = 1$  atm,  $p_i(\xi)$  wyrażone jest w atmosferach, stałą ciśnieniową opisuje wzór

$$K_p(T) = \prod_{i=1}^k (p_i(\xi))^{\nu_i}. \quad (15)$$

Porównując wzory (14) i (15), uzyskujemy zależność pozwalającą określić stałą równowagi reakcji na podstawie  $\Delta_r G^0$ :

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}.$$

Wzór (15) można zapisać w postaci

$$K_p(T) \left( \frac{\bar{n}}{p} \right) = \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}, \quad (16)$$

gdzie

$$\bar{n} = n_1 + n_2 + \dots + n_k. \quad (17)$$

Wzory (15) i (16) są podstawą obliczeń równowagi układów wieloskładnikowych metodą rozwiązania algebraicznych równań dla stałych równowagi reakcji.

W każdym momencie przebiegu reakcji (7) spełnione musi być prawo zachowania masy poszczególnych pierwiastków

$$b_j = \sum_i a_{ij} n_i, \quad (18)$$

gdzie  $b_j$  jest ilością moli atomów pierwiastka  $j$  w mieszaninie ( $j = 1, 2, \dots, m$ ;  $m$  stanowi liczbę pierwiastków w mieszaninie) zaś  $a_{ij}$  to ilość atomów pierwiastka  $j$  w związku  $i$ .

### 3. Metody minimalizacji energii Gibbsa wieloskładnikowej mieszaniny idealnych faz

Najbardziej rozpowszechnionym sposobem poszukiwania równowagowego składu mieszaniny jest metoda polegająca na znajdowaniu minimum energii Gibbsa [1]. Metoda ta i jej różne modyfikacje (np. [2]) znalazły szerokie zastosowanie w kodach komputerowych do obliczeń termochemicznych. Poniżej przedstawiono ideę metody dla mieszaniny gazowych i skondensowanych składników oraz wyszczególniono jej modyfikacje.

#### 3.1. Wyprowadzenie wzorów

Gdy  $p$  wyrażone jest w atmosferach, wzór (6) można przekształcić do postaci

$$G = \sum_{i=1}^k n_i (\mu_i^0 + RT \ln \frac{n_i}{n} p).$$

Dzieląc obie strony równania przez  $RT$  oraz oznaczając  $\mu_i^0 \equiv G_i^0$ , otrzymujemy

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{G_i^0}{RT} + \ln p + \ln \frac{n_i}{n} \right).$$

Ponieważ przy założonych więzach  $p$ ,  $T = \text{const}$ , zachodzi

$$c_i \equiv \frac{G_i^0}{RT} + \ln p = \text{const},$$

możemy zapisać

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^k n_i \left( c_i + \ln \frac{n_i}{n} \right). \quad (19)$$

Wzór (19) opisuje energię Gibbsa dla mieszaniny składników gazowych. Jeśli zawartość fazy skondensowanej jest niewielka w porównaniu z fazą gazową, a cząstki stałe mogą być traktowane jako nieściśliwe, to człon opisujący je we wzorze ogólnym na energię swobodną przyjmie postać

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i \text{ kond}} n_i \frac{G_i^0}{RT}. \quad (20)$$

Wzór na całkowitą energię Gibbsa wieloskładnikowego układu faz doskonałych przyjmie postać

$$G^* = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left( c_i + \ln \frac{n_i}{n} \right) + \sum_{i=N_c-N_g}^{N_c} n_i \frac{G_i^0}{RT}, \quad (21)$$

gdzie  $N_g$  jest liczbą składników fazy gazowej,  $N_c$  to całkowita liczba składników.

### 3. 2. Opis metody poszukiwania minimum funkcji Gibbsa [1, 3]

Rozpatrzmy dwa stany układu: założony stan  $\mathbf{Y}$ , w którym ilość moli składnika  $i$  wynosi  $n_i$  oraz stan  $\mathbf{X}$  będący przybliżeniem rozwiązania w kierunku minimum energii Gibbsa, w którym ilość moli tego składnika wynosi  $n'_i$ . Rozwijając funkcję (21) w szereg Taylora

$$Q(\mathbf{X}) = G^*(\mathbf{Y}) + \sum_k \left. \frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_k} \right|_{N'=N_g} \Delta_k + \sum_i \left. \frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} \right|_{N'=N_g} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i \partial n'_j} \right|_{N'=N_g} \Delta_i \Delta_j,$$

gdzie  $\mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{X}$  oznaczają wektory ilości moli poszczególnych składników, zaś  $\Delta_i = n'_i - n_i$ .

Ponieważ dla składników gazowych mamy

$$\frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = c_i + \ln \frac{n'_i}{n'} \quad \frac{\partial^2 G^*(\mathbf{Y})}{\partial^2 n'_i} = \frac{1}{n'_i} - \frac{1}{n'} \quad \frac{\partial^2 G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i \partial n'_j} = -\frac{1}{n'} \quad i \neq j$$

oraz dla składników stałych

$$\frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_k} = \frac{G^0}{RT},$$

to funkcja  $Q(\mathbf{X})$  przyjmie postać

$$Q(\mathbf{X}) = G^*(\mathbf{Y}) + \sum_k \frac{G^0}{RT} + \sum_i \left( c_i + \ln \frac{n_i}{n} \right) \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i n_i \left( \Delta_i / n_i - \bar{\Delta} / \bar{n} \right), \quad (22)$$

gdzie sumowanie po  $k$  dotyczy składników stałych, a sumowanie po  $i$  składników gazowych.

Przy występowaniu dodatkowych ograniczeń, jakim jest związek (18), można zastosować metodę mnożników Lagrange'a, polegającą na pomnożeniu równań dodatkowych więzów dla wszystkich składników przez mnożniki  $\lambda_j$  i dodaniu do równania podstawowego. Otrzymujemy wówczas tak zwaną funkcję Lagrange'a

$$F(\mathbf{X}) = Q(\mathbf{X}) + \sum_j \lambda_j \left( \sum_k a_{kj} n'_k + \sum_i a_{ij} n'_i - b_j \right). \quad (23)$$

Dla tak skonstruowanej funkcji można wyznaczyć punkty stacjonarne, oznaczające wartości współrzędnych niezależnych, dla których zerują się pierwsze pochodne cząstkowe:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N_g &\Rightarrow \frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = \\ &= \left[ c_i + \ln \frac{n_i}{n} \right] + \left[ \frac{\Delta_i}{n_i} - \frac{\bar{\Delta}}{\bar{n}} \right] + \sum_j a_{ij} \lambda_j = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = 0 \quad i = N_g + 1, \dots, N_c \Rightarrow \frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = \left( \frac{G^0}{RT} \right)_i + \sum_j a_{ij} \lambda_j = 0. \quad (25)$$

Równania (17), (18), (24) i (25) stanowią układ  $N_c + m + 1$  równań liniowych zawierających nieznanne  $N_c$  wartości  $n'_i$ ,  $m$  mnożników  $\lambda_j$  oraz całkowitą ilość moli gazowych w mieszaninie  $\bar{n}'$ . Przekształcając wzór (24), uzyskujemy



$$\frac{n'_i}{n_i} - \frac{\bar{n}'}{n} + \sum_{j=1}^m a_{ij} \lambda_j = -f_i(\mathbf{Y}) \quad (26)$$

$$f_i(\mathbf{Y}) = c_i + \ln \frac{n_i}{n}$$

Po przekształceniu wzoru (25) uzyskujemy

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} \lambda_j = -\frac{G_i^0}{RT} \quad (27)$$

Po zestawieniu wzorów (17), (26) i (27) uzyskuje się układ równań liniowych, który można przedstawić w postaci macierzowej

$$\mathbf{A} \cdot {}^t \mathbf{X} = \mathbf{B}, \quad (28)$$

gdzie

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ 0 & \frac{1}{n_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,2} & \cdots & a_{m,2} \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{n_N} & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,N_g} & \cdots & a_{m,N_g} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{1,N_c} & \cdots & a_{m,N_c} \\ a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,N_g} & \cdots & a_{1,N_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \cdots & a_{m,N_g} & \cdots & a_{m,N_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = [n'_1, n'_2, \dots, n'_{N_c}, \bar{n}', \lambda_1, \dots, \lambda_m]$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -\left(c_1 + \ln \frac{n_1}{n}\right) \\ -\left(c_2 + \ln \frac{n_2}{n}\right) \\ \vdots \\ -\left(c_N + \ln \frac{n_{N_g}}{n}\right) \\ \frac{G_1^0}{RT} \\ \vdots \\ \frac{G_{N_c}^0}{RT} \\ \bar{b}_1 \\ \vdots \\ b_j \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Po rozwiązaniu układu równań (28) uzyskuje się nowe punkty  $n'_i$ , spełniające ograniczenie (18) i jednocześnie przesuujące rozwiązanie w kierunku antygradientu funkcji  $F(\mathbf{X})$ . Ten nowy zestaw  $\mathbf{X}$  stanie się punktem startowym w kolejnej iteracji poszukiwania końcowego rozwiązania. Opisana metoda zastosowana została między innymi w programach STRECH BKW [4], Fortran BKW [5], Panda [6] i Explo 5 [7].

Ponieważ ilości moli poszczególnych składników w kolejnej iteracji muszą być dodatnie, a uzyskane rozwiązanie układu równań może nie spełniać tego warunku, konieczny jest wybór odpowiedniego zestawu substancji chemicznych biorących udział w przemianie. Jednocześnie nowe przybliżenie powinno przesuwać się w kierunku rozwiązania odpowiadającego minimum globalnemu. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu metodę najszybszego spadku.

W pracy [1] zastosowano procedurę doboru współczynnika spadku. Dla danych wartości  $n'_i$  oraz wartości wyjściowych  $n_i$  można obliczyć ich różnicę  $\Delta_i$ . Różnica ta wskazuje preferowany kierunek spadku (antygradient funkcji). Niech punktem startu do kolejnej iteracji będą wartości przesunięte o  $\alpha\Delta_i$  w stosunku do  $n_i$ . Wartość  $\alpha$  wybierana jest w taki sposób, aby ilości moli wszystkich składników były dodatnie oraz aby spełniony był warunek

$$\frac{\partial G^*(\alpha)}{\partial \alpha} < 0. \quad (29)$$

Po podstawieniu  $n'_i = n_i + \alpha \Delta_i$  do wzoru (21) uzyskujemy

$$G^*(\alpha) = \sum_{i=1}^{N_g} (n_i + \alpha \Delta_i) \left[ c_i + \ln \frac{n_i + \alpha \Delta_i}{n + \alpha \Delta} \right] + \sum_{i=N_g+1}^{N_c} \left( \frac{G^0}{RT} \right)_i (n_i + \alpha \Delta_i).$$

Stąd po zróżniczkowaniu otrzymujemy

$$\frac{\partial G^*(\alpha)}{\partial \alpha} = \sum_{i=1}^{N_g} \Delta_i \left\{ c_i + \ln \frac{n_i + \alpha \Delta_i}{n + \alpha \Delta} \right\} + \sum_{i=N_g+1}^{N_c} \left( \frac{G^0}{RT} \right)_i \Delta_i.$$

Należy dobrać najwyższą wartość  $\alpha$ , dla której spełniony jest warunek (29).

### 3.3. Modyfikacja metody

W pracach [8-10] zaproponowano modyfikację metody, którą następnie zastosowano w programie MWEQ [9]. Uproszczono proces wyznaczania rozwiązania przez redukcję układu równań liniowych (28). Z układu wyeliminowano zmienne  $x_i$ ,  $i = 1, \dots, N_g$ . Po przeprowadzeniu eliminacji zmiennych oraz przekształceniu ostatniego równania z układu (28) do postaci

$$\sum_{k=1}^m \alpha_k \sum_{i=1}^{N_g} a_{ki} n_i = \sum_{i=1}^{N_g} B_i n_i,$$

gdzie

$$B_i = -\frac{G_i^0(T, p)}{RT} - \ln \frac{p}{p^0} - \ln \frac{n_i}{n},$$

$$\alpha_k = \frac{-\lambda_k}{RT},$$

otrzymana macierz kwadratowa  $\mathbf{A}$  jest rzędu  $(N_c - N_g) + m + 1$ , a jej współczynniki są określone następująco [8]:

$$c_{j,i} = 0 \quad \text{gd}y \quad \begin{array}{l} j = 1, \dots, (N_c - N_g) \\ i = 1, \dots, (N_c - N_g) + 1 \end{array}$$

$$c_{k,i} = a_{i - ((N_c - N_g) \mp 1) N_g + k} \quad \text{gd}y \quad \begin{array}{l} k = 1, \dots, (N_c - N_g) \\ i = n_s + 2, \dots, (N_c - N_g) + 1 + m \end{array}$$

$$c_{k,i} = a_{k - (N_c - N_g) i + N_g} \quad \text{gd}y \quad \begin{array}{l} k = n_s + 1, \dots, (N_c - N_g) + m \\ i = 1, \dots, (N_c - N_g) \end{array}$$

$$c_{k, n_s + 1} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{N_g} a_{k - (N_c - N_g) j} n_j \quad \text{gd}y \quad k = (N_c - N_g) + 1, \dots, (N_c - N_g) + m$$

$$c_{k,i} = - \sum_{j=1}^{N_g} a_{i - (N_c - N_g) - 1, j} a_{k - (N_c - N_g) j} n_j \quad \text{gd}y \quad \begin{array}{l} k = (N_c - N_g) + 1, \dots, (N_c - N_g) + m \\ i = (N_c - N_g) + 2, \dots, (N_c - N_g) + m + 1 \end{array}$$

$$c_{(N_c - N_g) \mp m + 1, i} = 0 \quad \text{gd}y \quad i = 1, \dots, (N_c - N_g) + 1$$

$$c_{(N_c - N_g) \mp m + 1, i} = \sum_{j=1}^{N_g} a_{i - (N_c - N_g) - 1, j} n_j \quad \text{gd}y \quad i = (N_c - N_g) + 2, \dots, (N_c - N_g) + m + 1.$$

Wektory  $\mathbf{X}$  i  $\mathbf{B}$  mają zaś postać

$$\mathbf{X} = [n'_{N_g + 1}, \dots, n'_{N_c}, \bar{n}', \alpha_1, \dots, \alpha_m],$$

$$\mathbf{B} = \begin{cases} B_{N_g + i} & i = 1, \dots, (N_c - N_g) \\ \sum_{j=1}^{N_g} (-B_j a_{i - (N_c - N_g) j} y_j) & i = (N_c - N_g) + 1, \dots, (N_c - N_g) + m \\ \sum_{j=1}^{N_g} B_j y_j & i = (N_c - N_g) + m + 1. \end{cases}$$

Po rozwiązaniu powyższego układu równań wyznaczane są ilości moli poszczególnych składników ze wzorów

$$\begin{aligned}
 x_j &= \mathbf{B}_j y_j + \mathbf{X}_{(N_c - N_g) + 1} \frac{y_j}{y} - \sum_{i=1}^m a_{ij} \mathbf{X}_{(N_c - N_g) + 1 + i} y_j & j &= 1, \dots, N_g \\
 x_j &= \mathbf{X}_{j - N_g} & j &= N_g + 1, \dots, N_c.
 \end{aligned}$$

Niestety autor tak zmodyfikowanej procedury wyznaczania składu równowagowego mieszaniny nie podał, w jaki sposób zmniejszenie liczby równań i jednocześnie wprowadzenie dodatkowych składników po prawej stronie układu równań wpływa na zbieżność metody. Jest to o tyle istotne, że dyskutowana metoda poszukiwania rozwiązania problemu jest metodą iteracyjną i uzyskane rozwiązanie jest podstawą do wyznaczenia zestawu danych wykorzystywanych do obliczenia współczynników macierzy  $\mathbf{A}$  oraz wektora  $\mathbf{B}$ . Ponadto w cytowanych pracach nie omówiono sposobu wyznaczania wartości początkowych dla ilości moli poszczególnych składników.

#### 4. Metoda potencjału pierwiastków

Teorię potencjału pierwiastków do obliczania równowagowych stanów mieszaniny idealnych gazów zaproponowano w pracach [11-12] bez szerszego uzasadnienia. Wychodząc ze wzoru (1), możemy energię Gibbsa składnika  $i$  w mieszaninie zapisać za pomocą wzoru

$$G_i(T, p) = G_i^0(T, p) + RT \ln x_i, \quad (30)$$

gdzie  $G_i^0(T, p)$  oznacza energię Gibbsa czystego składnika  $i$ , zaś  $x_i$  jego ułamek molowy w danej fazie.

W celu minimalizacji energii Gibbsa mieszaniny, przy warunku brzegowym (18), zastosujemy metodę mnożników Lagrange'a. Aby znaleźć punkty stacjonarne funkcji Lagrange'a przyrównujemy odpowiednie pochodne cząstkowe do zera. Po prostych przekształceniach uzyskamy dla  $i$ -tego składnika

$$\frac{G_i^0(T, p)}{RT} + \ln x_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} \pi_j = 0, \quad (31)$$

gdzie  $\pi_j$  oznacza mnożnik Lagrange'a.

Gdy porównamy (30) i (31), możemy zapisać

$$\frac{G_i(T, p)}{RT} = \sum_{j=1}^m a_{ij} \pi_j. \quad (32)$$

Mnożnik  $\pi_j$  nazywany jest *potencjałem* dla atomów  $j$ -tego pierwiastka i reprezentuje energię Gibbsa przypadającą na 1 mol atomów tego pierwiastka w mieszaninie. Po przekształceniu wyrażenia (31) uzyskujemy

$$x_i = \exp \left( -G_i^0(T, p) + \sum_{j=1}^m a_{ij} \pi_j \right). \quad (33)$$

W pracy [11] w procedurze wyznaczania przybliżonych wartości  $\pi_j$  wykorzystano dwa następujące warunki wynikające z definicji ułamka molowego oraz związku (18)

$$\sum_i x_i = 1, \quad (34)$$

$$\frac{b_j}{\sum_j b_j} = \frac{b_j^0}{\sum_j b_j^0}, \quad (35)$$

gdzie

$$b_j = \sum_i a_{ij} x_i.$$

Różniczkując równania (34) i (35) względem  $\pi_k$ , można uzyskać układ  $m$  równań liniowych, w których niewiadomymi są zmienne  $\Delta \pi_k = \pi_k^i - \pi_k$  ( $k = 1, 2, \dots, m$ ),  $m$  jest liczbą pierwiastków w mieszaninie,  $\pi_k^i$  nowym przybliżeniem rozwiązania zaś  $\pi_k$  założonym rozwiązaniem. Układ ten rozwiązywany jest w pracach [11-12] metodami iteracyjnymi. Po wyznaczeniu kolejnych przybliżeń potencjałów pierwiastków  $\pi_j$ , ze wzoru (33) obliczane są nowe wartości  $x_i$ , aż do spełnienia warunku zbieżności poszukiwanego rozwiązania.

Metodę potencjału pierwiastków zastosowano do wielofazowej mieszaniny idealnych składników w procedurze kodu STANJAN [13]. Rozwiązanie problemu składu równowagowego mieszaniny sprowadza się w tym przypadku do rozwiązania układu  $m + N_f$  równań liniowych, gdzie  $N_f$  oznacza liczbę faz. Ułamki molowe składników wyznaczane są z równania (33) po znalezieniu wartości  $\pi_j$  oraz całkowitej ilości moli w danej fazie. Zaletą metody jest poszukiwanie rozwiązania stosunkowo

małej liczby równań liniowych. Na przykład, wyznaczenie stanu równowagowego mieszaniny gazowej zawierającej 100 składników zbudowanych z czterech atomów wymaga rozwiązania układu tylko pięciu równań. Jednakże w metodzie tej pojawia się problem wyboru przybliżenia początkowego dla poszukiwanych zmiennych. Do uzyskania rozwiązania konieczny jest start z wartościami zmiennych stosunkowo bliskich wartościom rozwiązania końcowego. W kodzie STANJAN opracowano specjalną procedurę poszukiwania początkowego składu mieszaniny.

## 5. Metody minimalizacji energii Gibbsa korzystające równania reakcji

### 5.1. Opis ogólny

W celu zmniejszenia liczby niewiadomych w równaniach opisujących stan równowagi termochemicznej reagujących substancji, a co za tym idzie również liczby równań, rozpatruje się wzajemne relacje (reakcje) produktów w mieszaninie. Istotą metody jest taki dobór relacji, który pozwala na szybkie osiągnięcie zbieżności obliczeń. Na przykład, mając do dyspozycji określony zestaw produktów:  $A_2B$ ,  $C_2$ ,  $A_2$ ,  $CB$ ,  $BA$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $B_2$ ,  $CA$  wyróżnia się spośród nich grupę substancji podstawowych i drugorzędnych. Wybrane substancje podstawowe będą stanowić produkty reakcji, w których substratami będą substancje drugorzędne [14]. Ilość substancji podstawowych jest równa ilości różnych atomów występujących w mieszaninie. Zakładając, że substancjami dominującymi są  $A_2B$ ,  $C_2$  i  $A_2$  można zaproponować następujący zestaw reakcji

$$\left\{ \begin{array}{l} CB = A_2B + \frac{1}{2}C_2 - A_2 \\ BA = A_2B - \frac{1}{2}A_2 \\ A = \frac{1}{2}A_2 \\ B = 2A_2B - 2A_2 \\ C = \frac{1}{2}C_2 \\ B_2 = 2A_2B - 2A_2 \\ CA = \frac{1}{2}C_2 + \frac{1}{2}A_2 \end{array} \right. \quad (36)$$

Celowo użyto słowa „relacje”, ponieważ reakcje przedstawione wyżej nie muszą stanowić rzeczywistych reakcji chemicznych. Nie ma to wpływu na obliczony stan równowagi, o ile równania te są liniowo niezależne [15]. Układ równań odpowiadający relacjom (36) musi być uzupełniony przez związki, wynikające z prawa zachowania masy (ilości atomów) poszczególnych pierwiastków. Podstawowym problemem tej metody jest dobór składników dominujących, gdyż wraz ze wzrostem ilości składników mieszaniny wzrasta ilość możliwych kombinacji składników podstawowych. W przypadku układu 25 jednoczesnych reakcji, w których występuje 5 atomów i 30 składników, istnieje 142 506 kombinacji niezależnych reakcji [16]. Dlatego, aby ułatwić odnalezienie pożądanego układu, stosuje się różne procedury wstępnej analizy.

## 5.2. Metoda stałych równowagi reakcji

Jedną z pierwszych metod opierających się na równaniach reakcji była metoda stałych równowagi reakcji [8, 17]. Dla równań (36) można opisać poszczególne stałe równowagi opierając się na równaniu (16)

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \text{CB} = \text{A}_2\text{B} + \frac{1}{2}\text{C}_2 - \text{A}_2 \quad \frac{y_{\text{A}_2\text{B}} y_{\text{C}_2}^{1/2}}{y_{\text{CB}} y_{\text{A}_2}} = \left(\frac{\bar{n}}{p}\right)^{-1/2} K_1(T) \\
 \text{BA} = \text{A}_2\text{B} - \frac{1}{2}\text{A}_2 \quad \frac{y_{\text{A}_2\text{B}}}{y_{\text{BA}} y_{\text{A}_2}^{1/2}} = \left(\frac{\bar{n}}{p}\right)^{-1/2} K_2(T) \\
 \text{A} = \frac{1}{2}\text{A}_2 \quad \frac{y_{\text{A}_2}^{1/2}}{y_{\text{A}}} = \left(\frac{\bar{n}}{p}\right)^{-1/2} K_3(T) \\
 \text{B} = \text{A}_2\text{B} - \text{A}_2 \quad \frac{y_{\text{A}_2\text{B}}}{y_{\text{B}} y_{\text{A}_2}} = \left(\frac{\bar{n}}{p}\right)^{-1} K_4(T) \\
 \text{C} = \frac{1}{2}\text{C}_2 \quad \frac{y_{\text{C}_2}^{1/2}}{y_{\text{C}}} = \left(\frac{\bar{n}}{p}\right)^{-1/2} K_5(T) \\
 \text{B}_2 = 2\text{A}_2\text{B} - 2\text{A}_2 \quad \frac{y_{\text{A}_2\text{B}}^2}{y_{\text{B}} y_{\text{A}_2}^2} = \left(\frac{\bar{n}}{p}\right)^{-1} K_6(T) \\
 \text{CA} = \frac{1}{2}\text{C}_2 + \frac{1}{2}\text{A}_2 \quad \frac{y_{\text{A}_2}^{1/2} y_{\text{C}_2}^{1/2}}{y_{\text{CA}}} = K_7(T).
 \end{array} \right. \quad (37)$$



Zestawiając związki opisujące ciśnieniowe stałe równowagi reakcji z równaniami na bilans masy (18) i dodając równanie stanu gazu, z którego wyznacza się ciśnienie, uzyskujemy zamknięty układ równań pozwalający na określenie składu równowagowego dla danej temperatury. Temperatura ta odpowiada określonym warunkowi lub więzom narzuconym badanej mieszaninie. Metodę tę zastosowano między innymi w pracach [8, 17, 18].

W metodzie stałych równowagi reakcji przy zmianie równań reakcji należy ułożyć na nowo równania opisujące stałe równowagi reakcji. Choć nie wydaje się to dużym utrudnieniem, to biorąc pod uwagę liczbę możliwych kombinacji niezależnych reakcji, konieczność układania równań reakcji, a także zestawienia nowego układu równań wydłuża znacząco czas przygotowania procedury i wykonania obliczeń.

W pracy [16] opisano metodę opierającą się na współczynniku reakcji i stałej równowagi reakcji. Wprowadzając współczynnik reakcji jako niewiadomą, można obliczyć jego wartość w punkcie równowagi, a co za tym idzie skład mieszaniny substancji biorących udział w reakcji. Wyrażając ilość moli składnika  $i$  za pomocą wzoru (9), całkowitą ilość gazowych składników mieszaniny możemy przedstawić w sposób następujący:

$$\bar{n} = \sum_j n_j^0 + \sum_i \sum_j v_{ij} \xi_i + n_{inert}, \quad (38)$$

gdzie  $n_{inert}$  to suma moli gazowych składników niebiorących udziału w przemianach chemicznych. Definiując stałą równowagi reakcji w postaci

$$K_x(T, p) = \prod_{i=1}^k x_i^{v_i} \quad (39)$$

i wykorzystując zależność (14), uzyskujemy

$$f_i \equiv \sum_j v_{ij} \ln x_j - \ln(K_x)_i = 0,$$

gdzie  $i$  jest numerem rozpatrywanej reakcji. Problem znalezienia składu równowagowego sprowadza się do rozwiązania zależności

$$\mathbf{F} = \mathbf{0},$$

gdzie  $\mathbf{F} = (f_1, f_2, \dots, f_R)$ ,  $R$  jest liczbą równań reakcji. Aby rozwiązać powyższe równanie, można zastosować iteracyjną metodę Newtona-Raphsona

$$\mathbf{F}'(\xi^{(k+1)} - \xi^{(k)}) + \mathbf{F} = \mathbf{0}.$$

Jakobian  $\mathbf{F}'$  jest macierzą  $\mathbf{R} \times \mathbf{R}$  zawierającą pierwsze pochodne cząstkowe

$$\frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} = \sum_k \left( \frac{v_{ik} v_{jk}}{n_k} \right) - \frac{(\sum_k v_{ik})(\sum_k v_{jk})}{n},$$

gdzie sumowanie po  $k$  jest od 1 do  $N_c$ . Powyższy układ równań jest rozwiązywany względem  $\xi^{(k+1)}$  po wyznaczeniu wartości  $\mathbf{F}$  i  $\mathbf{F}'$  dla  $\xi^{(k)}$ . Obliczenia powtarzane są do spełnienia warunku zbieżności określonego przez różnicę względną lub bezwzględną pomiędzy kolejnymi wartościami współczynnika reakcji. W celu rozpoczęcia obliczeń należy oszacować początkową wartość  $\xi$ . Jeśli wszystkie wartości  $n_j^0 > 0$ , to można zastosować wzór

$$\xi_i = (K_x)_i \left( \bar{n} \right)^{\sum_j v_{ij}} \prod_{j=1}^k (n_j^0)^{-v_{ij}}, \quad (40a)$$

w przeciwnym wypadku

$$\xi_i = \left( \frac{\bar{n}}{NT} \right) \left[ \frac{(K_x)_i}{(1 + (K_x)_i)} \right]. \quad (40b)$$

Wzory (40a) i (40b) wyprowadzono, przekształcając równania (38) i (39). We wzorze (40b) poczyniono założenie, że ilości moli składników podstawowych równe są jedności.

### 5.3. Metoda minimalizacja energii Gibbsa bez stałych reakcji [14]

Wzór (18) można zapisać w postaci macierzowej

$$\mathbf{B} = {}^t \mathbf{A} \cdot \mathbf{X}, \quad (41)$$

gdzie  $\mathbf{B}$  jest wektorem ilości moli atomów,  ${}^t \mathbf{A}$  transponowaną macierzą atomową, zaś  $\mathbf{X}$  to wektor ilości moli składników mieszaniny. Przyjmując zapis równań reakcji w postaci (36), wzór (41) można przedstawić w sposób następujący

$$\mathbf{B} = {}^t \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{X}_0 + {}^t \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{X}_1, \quad (42)$$

gdzie  ${}^t\mathbf{A}_0$  to transponowana macierz atomowa składników podstawowych,  $\mathbf{X}_0$  jest wektorem ilości moli składników podstawowych,  ${}^t\mathbf{A}_1$  transponowaną macie-  
rzą atomową składników drugorzędnych, zaś  $\mathbf{X}_1$  to wektor ilości moli składników  
drugorzędnych. Wykorzystując wzór (13), można rozpisać wzór na energię Gibbsa  
reakcji  $j$  w sposób następujący

$$Y_j = \left[ \sum_{i=1}^{POD} v_i \left( \frac{G_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{p_i(\xi)}{p^0} \right) + \sum_{i=1}^{DRU} v_i \left( \frac{G_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{p_i(\xi)}{p^0} \right) \right]_j, \quad (43)$$

gdzie  $POD$  to liczba składników podstawowych,  $DRU$  liczba składników drugo-  
rzędowych,  $Y_j$  jest elementem wektora energii Gibbsa poszczególnych reakcji  $\mathbf{Y}$ .  
Z zależności (36) wynika, że współczynniki stechiometryczne dla substancji dru-  
gorzędowych zawsze są równe jeden. Jednocześnie prawą stronę równań reakcji  
można przedstawić w postaci macierzy. Dla (36) macierz taka przyjmuje postać:

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & -1 \\ 1 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 2 & 0 & -2 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}.$$

Oznaczając

$$\mathbf{G}_1 = \begin{bmatrix} \frac{G_1^0(T)}{RT} + \ln \frac{p_1(\xi)}{p^0} \\ \vdots \\ \frac{G_{DRU}^0(T)}{RT} + \ln \frac{p_{DRU}(\xi)}{p^0} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{G}_0 = \begin{bmatrix} \frac{G_1^0(T)}{RT} + \ln \frac{p_1(\xi)}{p^0} \\ \vdots \\ \frac{G_{POD}^0(T)}{RT} + \ln \frac{p_{POD}(\xi)}{p^0} \end{bmatrix},$$

uzyskujemy

$$\mathbf{Y} = \mathbf{G}_1 - \beta \cdot {}^t\mathbf{G}_0, \quad (44)$$

Przekształcając równanie (42) względem wektora składników, mamy

$$\mathbf{X}_0 = {}^t\mathbf{A}_0^{-1} \cdot \mathbf{B} - {}^t\mathbf{A}_0^{-1} \cdot {}^t\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{X}_1.$$

Ponieważ

$${}^t\mathbf{A}_0^{-1} \cdot {}^t\mathbf{A}_1 = {}^t\beta, \quad (45)$$

ostatecznie mamy

$$\mathbf{X}_0 = {}^t\mathbf{A}_0^{-1} \cdot \mathbf{B} - {}^t\beta \cdot \mathbf{X}_1. \quad (46)$$

Skład równowagowy mieszaniny określany jest poprzez rozwiązanie układów równań (44) i (46). W metodzie rozwiązania wyznaczany jest początkowo zbiór substancji podstawowych i drugorzędnych, uzyskiwane są  $\mathbf{A}_0, \mathbf{A}_1, {}^t\mathbf{A}_0^{-1}, \beta$ . Dla znanego  $\mathbf{B}$  dobierana jest ilość moli składników drugorzędnych w taki sposób, aby obliczone ze wzoru (46) ilości moli składników podstawowych były różne od zera. Po wyznaczeniu wartości  $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_0$  określa się  $\bar{n}$ . Następnie obliczane są  $\mathbf{G}_0, \mathbf{G}_1$ , co pozwala otrzymać  $\mathbf{Y}$ . Ponieważ warunkiem znalezienia składu równowagowego jest  $\mathbf{Y} = \mathbf{0}$ , tak dobierany jest kolejny wektor  $\mathbf{X}_1$ , aby zbliżać się do punktu równowagi. Autorzy pracy [14] proponują następujące kryterium wyznaczania kolejnego przybliżenia stanu równowagi

$$(\mathbf{X}_1)_j^{k+1} = (\mathbf{X}_1)_j^k \exp(-\mathbf{Y}_j / \alpha),$$

gdzie  $j$  oznacza numer reakcji, a  $\alpha$  opisuje współczynnik korekcji używany w celu przyspieszenia zbieżności. Według autorów pracy [14] liczne testy wykazały, że w początkowych iteracjach najlepiej stosować  $\alpha = 100$ , by stopniowo ją zmniejszać do wartości  $\alpha = 2$ , gdy kolejne iteracje zaczną być zbieżne.

Wprowadzając nazewnictwo stosowane w instrukcji [19], składniki pierwszorzędowe nazwiemy komponentami. Wzór (36) możemy przepisać nadając mu następującą formę

$$y_i = \sum_{j=1}^{N_s} \beta_{ij} y_j + \sum_{j=N_k-N_s}^{N_k} \beta_{ij} y_j, \quad (47)$$

gdzie  $y_i$  oznacza nazwę składnika,  $y_j$  nazwę komponentu,  $N_s$  to ilość komponentów w fazach skondensowanych zaś  $N_k$  całkowitą ilość komponentów równą ilości różnych atomów obecnych w mieszaninie.

Wymaga się, by komponentami były wszystkie fazy stałe będące w równowadze termodynamicznej z fazą gazową, pozostałe komponenty dobierane są z fazy gazowej. Jeśli zastąpimy we wzorze (47)  $y_i$  przez  $\mu_i$ , to uzyskamy wyrażenie na potencjał chemiczny składnika wyrażony przez potencjały gazowych i skondensowanych komponentów

$$\mu_i = \sum_{j=1}^{N_s} \hat{a}_{ij} \mu_j + \sum_{j=N_k-N_s+1}^{N_k} \hat{a}_{ij} \mu_j. \quad (48)$$

Ciśnienie cząstkowe składnika  $i$  odniesione do jednego mola możemy wyrazić za pomocą wzoru

$$p_i = \frac{n_i \rho RT}{M_0},$$

gdzie  $M_0$  to masa mieszaniny,  $\rho$  gęstość mieszaniny. Zakładając  $p_0 = 1$  atm oraz dzieląc wzór (5) przez  $RT$ , uzyskujemy zależność

$$\frac{\mu_i(T, p_i, x_i)}{RT} = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} + \ln n_i + \ln \frac{\rho RT}{M_0} \quad \text{dla } i = 1, \dots, N_c. \quad (49)$$

Podstawiając wzór (48) do (49) i dokonując prostych przekształceń, uzyskujemy

$$\ln n_i = -g_i + \sum_{j=1}^{N_s} \beta_{ij} \mu_j / RT + \sum_{j=N_s+1}^{N_k} \beta_{ij} \ln n_j / RT + (\beta_i - 1) \eta, \quad (50)$$

gdzie

$$g_i = \frac{\mu_i^0}{RT} - \sum_{j=N_s+1}^{N_k} \beta_{ij} \mu_{j(i)}^0 / RT, \quad \eta = \frac{\rho RT}{M_0}, \quad \beta_i = \sum_{j=N_s+1}^{N_k} \beta_{ij}.$$

Po wprowadzeniu oznaczeń

$$\eta_j = \mu_j / RT \quad \text{dla } j = 1, \dots, N_s, \quad (51)$$

$$\eta_j = \ln n_j \quad \text{dla } j = N_s + 1, \dots, N_k$$

oraz 
$$\eta_{N_k+1} = \frac{\rho RT}{M_0}, \quad \beta_{i,N_k+1} = (\beta_i - 1), \quad \varepsilon_i = \ln n_i$$

wzór (50) przyjmie formę

$$\varepsilon_i = -g_i + \sum_{j=1}^{N_k+1} \beta_{ij} \eta_j \quad \text{dla } i = 1, \dots, N_c. \quad (52)$$

Modyfikując warunek zachowania masy (brzegowy) (18) względem układu reakcji (36), otrzymuje się związek

$$b_i = \sum_{j=1}^{N_g} \beta_{ij} n_j + \sum_{j=N_g+1}^{N_c} \beta_{ij} n_j. \quad (53)$$

Jeśli założymy, że fazy skondensowane stanowią czyste pierwiastki, to wzór (53) przyjmie postać

$$b_i = \sum_{j=1}^{N_g} \beta_{ij} n_j + \varpi_i \quad \text{dla } i = 1, \dots, N_s, \quad (54)$$

gdzie  $\varpi_i$  stanowi ilość moli pierwiastka  $i$ , oraz

$$b_i = \sum_{j=1}^{N_g} \beta_{ij} n_j \quad \text{dla } i = N_s + 1, \dots, N_k. \quad (55)$$

Wprowadzając oznaczenie  $\eta_{N_k+2} = \ln T$ , z równań (52), (54), (55), otrzymuje się  $N_k + N_c$  równań nieliniowych z  $N_k + N_c$  zmiennymi  $b_i = (1, \dots, N_k)$ ,  $n_i = (1, \dots, N_g)$ ,  $\omega_i = (i = N_g + 1, \dots, N_c)$ . Przy ustalonych wartościach  $\eta_{C+1}$ ,  $\eta_{C+2}$  układ ten rozwiązuje się na przykład metodą Newtona-Raphsona. Ten sposób wyznaczania stanu równowagowego reagujących składników znalazł zastosowanie w programach TIGER [19] oraz CHEETAH [15].

## 6. Podsumowanie

W wyniku dokonanego przeglądu literatury poświęconej termodynamicznym metodom wyznaczania stanów równowagowych reaktywnych układów chemicznych zaproponowano ich podział na trzy grupy: metody obliczania równowagowego stanu układu poprzez bezpośrednią minimalizację energii Gibbsa, metody potencjału pierwiastków oraz metody minimalizacji energii Gibbsa, wykorzystujące równania

reakcji. W tej ostatniej grupie wyróżnić można metody, w których rozwiązuje się algebraiczne równania dla stałych równowagi reakcji oraz metody uwzględniające hipotetyczne równania reakcji bez stałych równowagi. Część druga pracy poświęcona będzie zastosowaniu jednej z omówionych metod do zbudowania kodu numerycznego umożliwiającego wyznaczenie parametrów spalania i detonacji idealnych, heterogenicznych mieszanin wybuchowych.

Artykuł wpłynął do redakcji 13.10.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w styczniu 2009 r.

#### LITERATURA

- [1] W. B. WHITE, S. M. JOHNSON, G. B. DANZIG, *Chemical equilibrium in complex mixtures*, J. Chem. Phys., 28, 1958, 751-755.
- [2] W. UFNALSKI, *Wprowadzenie do termodynamiki chemicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
- [3] CH. MADER, *Numerical modeling of detonations*, Univ. of California, Berkley, 1979.
- [4] CH. MADER, *STRECH BKW: a code for computing the detonation properties of explosives*, Los Alamos Sci. Lab. Rep LADC-5691, 1962.
- [5] CH. MADER, *Fortran BKW: a code for computing the detonation properties of explosives*, Los Alamos Sci. Lab. Rep LA-3704, 1967.
- [6] G. I. KERLEY, *Equations of state for explosive detonation products :the panda model*, Sandia National Laboratories, 1994 Joint USA-Russia Energetic Material Technology Symposium Livermore, California, May 18-25, 1994.
- [7] M. SUĆESKA, *Calculation of the detonation properties of C-H-N-O explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 16, 1991, 197-202.
- [8] A. PAPLIŃSKI, *Określanie równowagowego składu produktów reakcji w złożonych układach chemicznych*, Biul. WAT, 2, 486, 1993, 40-54.
- [9] A. PAPLIŃSKI, *Równowagowe obliczenia termochemiczne z uwzględnieniem dużej ilości składników*, Biul. WAT, 11, 495, 1993, 123-143.
- [10] A. PAPLIŃSKI, *An implementation of the steepest descent method to evaluation of equilibrium composition of reactive mixtures containing components in condensed phases*, Central European Journal of Energetic Materials, 4, 1-2, 2007, 135-150.
- [11] W. B. WHITE, *Numerical determination of chemical equilibrium and the partitioning of free energy*, J. Chem. Phys., 46, 1967, 4171-4175.
- [12] W. B. WHITE, *Further simplification in the numerical determination of chemical equilibrium*, J. Chem. Phys., 84, 1986, 6391-6393.
- [13] W. C. REYNOLDS, *The element potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive program STANJAN*, Stanford University, 1986.
- [14] O. HEUZÉ, H. N. PRESLES, P. BAUER, *Computation of chemical equilibria*, J. Chem. Phys., 83, 9, 1 November 1985.
- [15] L. E. FRIED, *CHEETAH User's Manual*, Lawrence Livermore National Laboratory, 1996.
- [16] A. K. MYERS, A. L. MYERS, *Numerical solution of chemical equilibria with simultaneous reactions*, J. Chem. Phys., 84, 10, 15 May 1986.
- [17] K. P. STANJUKOWICZ, *Fizyka wzrywa*, Moskwa, 1975.

- [18] Z. SURMA, *Obliczenia charakterystyk termodynamicznych gazów prochowych*, Biul. WAT, 2, 55, 2006, 171-179.
- [19] *Tiger computer program documentation*, Stanford Research Institute, 1974.

S. GRYS, W. A. TRZCIŃSKI

**Thermodynamic modelling of combustion and detonation of ideal heterogeneous systems. Part 1. Theoretical fundamentals and a review of models**

**Abstract.** A review of thermodynamic methods of determination of chemical systems was made. These methods were applied in thermochemical codes used for estimation of decomposition parameters of energetic materials. Connection of the methods with the chemical potential of reactive components was showed. Ways of determination of the equilibrium state for reactive ideal systems were discussed.

**Keywords:** complex chemical systems, thermochemical equilibrium, combustion, detonation, thermochemical codes

**Universal Decimal Classification:** 536.46