

УДК 62.403-3

Л.Н. Якуб, доктор техн. наук

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

e-mail: unive@icn.od.ua

ORCID: orcid.org/0000-0003-4910-8197

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО АЗОТА В ОБЛАСТИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Рассмотрена проблема расчёта термодинамических свойств сильно сжатого азота, полимеризующегося в области экстремально высоких давлений. Описано уравнение состояния, которое способно воспроизводить аномальные свойства полимерной фазы азота. Приводятся результаты расчёта термодинамических свойств: энтальпии, энтропии, коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости, теплоёмкостей C_v и C_p в интервале температур 300–1500 К и давлений до 300 ГПа.

Ключевые слова: Полимерный азот. Уравнение состояния. Термодинамические функции. Внутренняя энергия. Энтропия. Коэффициент теплового расширения. Теплоёмкость.

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди актуальных прикладных проблем теплофизики одно из наиболее важных мест занимает проблема исследования теплофизических свойств энергоёмких веществ, т.е. веществ, способных за счёт перестройки химических связей накапливать и затем освобождать значительную энергию.

Конденсированные системы, состоящие из простых молекул с кратными связями, в экстремальных условиях могут образовывать модифицированные, многократно координированные атомарные структуры с перераспределением химических связей, что позволяет им накапливать во много раз больший запас энергии, чем содержится в тех энергоёмких веществах, которые используются сегодня.

Особенно интересен в этой связи двухатомный азот с его уникально большой разницей энергий одинарной (160 кДж/моль) и тройной (954 кДж/моль) связей. В экстремальных условиях сильно сжатый азот может образовывать весьма энергоёмкое состояние, в котором разрываются внутримолекулярные тройные связи и формируются полимерные сети атомов, связанных одиночными связями [1, 2].

Если такие энергоёмкие вещества как полимерный азот могут быть стабилизированы и изолированы в условиях окружающей их среды, то внешние воздействия могут инициировать их взрыв или вызвать горение. Это обратное преобразование из односвязанного материала в двухатомный азот крайне экзотермично по своей природе. Из-за этого соответствующее выделение энергии по оценкам оказывается значительно большим, чем то, которое характерно для обычных взрывчатых веществ [3, 4]. К тому же, этот тип энергоёмких веществ экологически чист. Если запасаемая в полимерной структуре потенциальная энергия может быть освобождена достаточно быстро, то возможно, что это может привести к

взрыву с энергиями, на несколько порядков величины большими, чем у обычных взрывчатых веществ.

Полимерное состояние твёрдого азота, обсуждавшееся долгое время лишь в теоретических работах [1, 2, 5–10], в течение последнего десятилетия было обнаружено и исследовано экспериментально [11–14].

Экспериментальное подтверждение полимеризации в твёрдом и жидком азоте стимулировало обсуждение вопроса о возможностях стабилизации полимерного состояния азота при комнатных температурах и дальнейшего его применения в качестве энергоёмкого вещества, поскольку использование традиционных методов синтеза для улучшения нужных физико-химических свойств таких материалов быстро приближается к своему пределу. Заметим, что плотность энергетических материалов часто используют в качестве базового показателя их энергетической производительности. Плотность сжатого полимерного азота примерно в три раза выше, чем плотность молекулярного при атмосферном давлении. В литературе (см. обзор [4]) была проведена широкая теоретическая дискуссия о стабильности немолекулярной полимерной фазы азота при нормальных условиях.

Изоляция метастабильной формы полимерного азота — важный первый шаг в определении его эффективности как энергоёмкого вещества [12]. Возможность стабилизации аморфных немолекулярных полимерных структур, полученных закалкой горячего атомарного азота, подтверждают квантовомеханические расчёты, выполненные в работах [3, 6]. Стабилизации аморфных полимерных структур азота при декомпрессии способствует также пассивация терминальных однокоординированных атомов примесями, такими как водород или аммиак. Моделирование показывает, что смесь N_2/H_2 в соотношении 2:1 была бы идеальной для активизации метастабильности полимера при нормальных условиях [4]. Эксперименталь-