

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-