

УДК 62.403-3

¹Л.Н. Якуб, доктор техн. наук; ²Е.С. Бодюл

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

e-mail: ¹unive@icn.od.ua; ²bodyulolena@ukr.netORCID: ¹orcid.org/0000-0003-4910-8197; ²orcid.org/0000-0001-9925-434X

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Исследование термодинамических свойств твёрдого метана при высоких давлениях является актуальной задачей. Интерес к свойствам метана существенно возрастает в связи с поиском энергоёмких молекулярных систем на основе новых углеродных материалов, пригодных для хранения и лёгкого извлечения из них молекулярного водорода как топлива. Предложено теоретически обоснованное уравнение состояния метана, построенное в рамках теории возмущений, где в качестве опорной выступает система сферических молекул, а октуполь-октупольное взаимодействие является возмущением. Рассчитаны термодинамические функции твёрдого метана на линии плавления в интервале температур 90–300 К. Приведены оценки вклада октуполь-октупольного взаимодействия в различные термодинамические свойства твёрдого метана. Показано, что на линии плавления вклад октуполь-октупольного взаимодействия меньше, чем на линии сублимации.

Ключевые слова: Метан. Уравнение состояния. Линия плавления. Термодинамические функции. Высокие давления.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается рост интереса к кристаллам, составленным из молекул типа XU_n , где X — элемент группы углерода, а Y — изотоп водорода или галоген, особенно в области высоких давлений. К этой группе кристаллов относятся метан и его производные: CD_4 , CH_3D , CH_2D_2 [1, 2].

Исследование термодинамических свойств твёрдого метана и его производных при высоких давлениях является актуальной задачей в области нетрадиционной энергетики, а также в связи с поиском новых энергоёмких молекулярных систем на основе новых углеродных материалов, пригодных для хранения и лёгкого извлечения из них молекулярного водорода как топлива.

Интерес к свойствам молекулярных кристаллов, таким как метан и бинарные смеси, включающие азот и метан при высоких давлениях, возник после того, как было установлено, что метан CH_4 в конденсированном состоянии существует не только на Земле, но и некоторых планетах Солнечной системы. В процессе изучения дальнего космоса [3, 4] при спектральных исследованиях ледяных поверхностей планет Солнечной системы и их спутников были обнаружены характерные линии этих молекулярных кристаллов [5, 6].

Для понимания термодинамической стабильности бинарных смесей, которые были обнаружены на планетах, а также для обработки результатов экспериментальных лабораторных исследований, очень важны знания о свойствах и фазовых диаграммах этих молекулярных кристаллов [7].

В настоящее время ведутся обширные экспериментальные исследования молекулярных кристаллов в области экстремальных параметров состояния в алмазных наковальнях [8]. К сожалению, такие исследования еще не могут удовлетворить все запросы о термодинамических свойствах метана в широком диапазоне температур и давлений.

В последние годы изучение структуры твердого метана ведётся также методами компьютерного моделирования Монте-Карло и молекулярной динамики [9, 10]. Однако, в конечном счёте, для решения практических задач необходимы уравнения состояния, которые адекватно описывают термодинамические свойства метана и его производных как на линии сублимации и плавления, так и в широкой области существования твёрдой фазы. Такого рода уравнение состояния предлагается в настоящей работе.

2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЁРДОГО МЕТАНА

Для расчёта термодинамических свойств твердого метана и его производных (CD_4 , CH_nD_{4-n} и др.) нами использован метод расчёта свободной энергии Гельмгольца, основанный на обобщении майеровского группового разложения на твёрдые тела, предложенный ранее в работе [11].

Свободная энергия Гельмгольца для кристалла, образованного N сферическими молекулами, записывается как сумма одночастичного вклада и поправок на корреляции в смещениях пар, троек и т. д. молекул из узлов решётки:

$$F^s(V, T) = F^1(V, T) - NkT(W_2 + W_3 + \dots), \quad (1)$$