# 化学放热系统的平衡域

杜志明　冯长根
(北京理工大学机电工程系,北京,100081)

**摘要**　讨论了化学放热系统热平衡问题,提出了系统平衡域和平衡度的新概念。分析了经典热爆炸问题的平衡域,并举例说明了利用平衡度定量评价具有热爆炸可能性的系统潜在危险性的方法。文中还讨论了平衡域和平衡度概念对其它研究领域的借鉴意义,提出了用平衡度评估系统平衡性质的一般性思路。

**关键词**　热爆炸;系统;平衡;评价

化学放热系统是指化学反应过程中能以一定方式释放热量(即将化学能转化为热能)的体系。当系统反应放出热量的速率与它向环境耗散热量的速率相等时,系统处于热平衡状态,温度将保持恒定。若放热速率大于散热速率,系统温度将不断升高,温度升高会促使反应速率加快,系统将进入“自热”状态,出现热失控,导致热点火或热爆炸[1]。通常火药、炸药及其它自反应性化学物质均有极高的反应速率,热爆炸的危险性很大,因而评价其潜在危险性的大小具有重要意义。

## 1　系统平衡域和平衡度的概念和定义

我们以最简单的化学放热系统———Semenov系统为例,来考虑平衡域的概念和平衡度的物理含义。Semenov系统的无量纲热平衡方程[1,2] $\psi \exp[\theta/(1+\varepsilon\theta)]-\theta=0$ 中,$\theta$ 是无量纲温度,$\psi$ 是Semenov数,$\varepsilon$ 是无量纲活化能。$\psi$ 和 $\varepsilon$ 是系统的两个约束参数。当 $\varepsilon=0$(即通常说的指数近似)时,$\psi$ 有极大值 $\psi_{cr}=e^{-1}\approx 0.368$。当 $\psi>\psi_{cr}$时,系统将不可避免地发生热爆炸;当 $\psi<\psi_{cr}$时,系统处于热平衡状态。因而 $\psi_{cr}$ 是系统能否发生热爆炸的临界值,称为爆炸判据。根据 $\psi$ 的物理含义,应有 $\psi>0$(因 $\psi=0$ 时系统的尺度等于零,系统将不复存在)。这样,满足 $0<\psi\leqslant\psi_{cr}$ 的那些 $\psi$ 值可维持系统的平衡性质,我们将这些数值所构成的集合称为Semenov系统当 $\varepsilon=0$ 时的平衡域。显而易见,$\psi$ 越大,或者说 $\psi$ 越接近于 $\psi_{cr}$,其所代表的实际系统就越容易在外界条件变化的影响下过渡到热失控状态。即平衡域内 $\psi$ 值较大的系统比 $\psi$ 值较小的系统热爆炸的潜在危险性大。

平衡域中的各系统尽管都处于热平衡,但有些系统距临界状态很远,有些则非常接近临界状态(热失控状态)。为进一步讨论其差别,有必要引入新的物理量。我们将 $\psi$ 与 $\psi_{cr}$之差的绝对值 $\Delta\psi=|\psi-\psi_{cr}|$称为Semenov系统($\varepsilon=0$)的平衡裕度,简称平衡度;$\Delta\psi$ 表示点 $\psi$ 与点 $\psi_{cr}$之间的距离。这样,可用平衡度来区分各系统的差别,评价各系统的性质。若方程中的 $\varepsilon\neq 0$,容易求得相应于 $\varepsilon$ 时的 $\psi_{cr}$,但此时有一极大值 $\psi_{cr1}$和极小值 $\psi_{cr2}$。图 1.1 是 $\psi$ 与 $\varepsilon$ 的关系图,上面的AB是极大值曲线,又称点火临界曲线;下面的OB是极小值曲线,又称熄火临界曲线;B点是转变点[1,3];阴影区内即平衡域,该区域内任意一点均代表系统的一个平衡状态,该点距点火临界曲线的最小距离即是该平衡状态的平衡度。

考虑一般的平衡系统,设处于平衡的系统可由n维定态方程组表示:

$$f_i(x_1, x_2, \cdots, x_n; z_1, z_2, \cdots, z_m)=0 \qquad (i=1,2,\cdots,n) \qquad (1.1)$$

式中 $x_j(j=1,2,\cdots,n)$是系统的n个状态变量;$z_s(s=1,2,\cdots,m)$是系统的约束参数;$f_i$ 表示某种函数关系。在工程问题中,$z_s$是普遍存在的,只有当各 $z_s$取合适数值时,方程组(1.1)才有确定解,即原系统的平衡特性才能维持;另外方程组的解还必须有明确的物理意义(如温度不能为负值等)。方程组(1.1)的临界条件为[4,5]

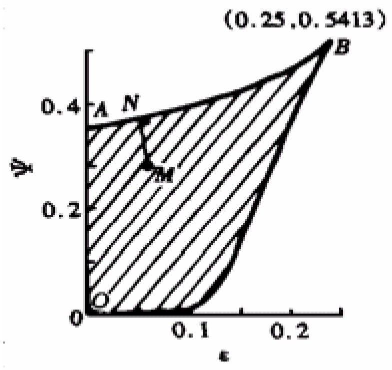


图1.1 Semenov 系统平衡域

Fig.1.1 Equilibrium region of Semenov system

$$f=\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ & \cdots\cdots & & \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \qquad (1.2)$$

式(1.2)与方程组(1.1)联立即可求得系统的临界平衡解,此时所对应的 $z_s$ 为临界约束参数,它由m维数组 $z_{scr}$( $s$ =1,2,⋯,m)表示,每组代表m维空间的一个临界点。所有临界点集合构成临界曲面,记为 $S_{cr}$。

定义 1: m维约束空间内由临界曲面上和曲面内的点构成的点的集合称为定态平衡系统的平衡域,记为Ω。

定义 2: 平衡域内任一点到临界曲面的最短距离称为该点的平衡裕度,简称平衡度,记为L。从定义可知,Ω内任一点均表示处于平衡状态的一个实际系统,相应于这组 $z_s$,应有一组(或一组以上) $x_j$ 取确定的值。而 $S_{cr}$ 上的点则表示系统处于临界平衡状态,此时系统的L=0,在任何意外的微小扰动下,系统都有可能失去平衡。系统的L越小,平衡越易被破坏。

## 2 Frank--Kamenetskii系统的平衡域

Frank Kamenetskii系统的无量纲热平衡方程为[6,1]

$$\partial^2\theta/\partial\rho^2+j/\rho\,\partial\theta/\partial\rho+\delta\exp[\theta/(1+\varepsilon\theta)]=0 \qquad (2.1)$$

边界条件: $\partial\theta/\partial\rho=0,\quad \rho=0$ (2.2)

$\theta=0,\quad \rho=1$ (2.3)

$j$ =0,1,2 分别表示平板,圆柱和球形反应器; $\theta$ 表示无量纲温度,是状态变量; $\delta$ 和 $\varepsilon$ 是系统约束参数。方程(2.1)～(2.3)的临界参数可用数值方法求得[1,4]。将得到的约束参数绘成 $\delta$ 与 $\varepsilon$ 关系曲线,即可得到该系统的Ω。图 2. 1 中阴影部分是球形反应器系统的Ω。

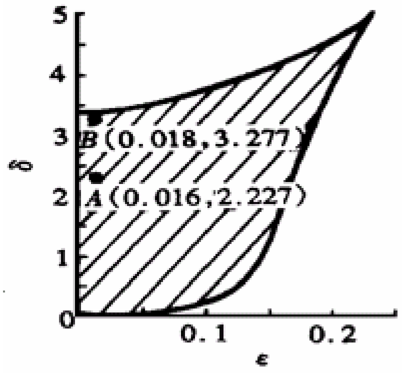


图 2.1 Frank- Kamenetskii
球形反应器系统平衡域
Fig.2.1 Equilibrium region
of Frank- Kamenetskii
system(ball shaped reactor)

## 3 平衡系统危险性评价举例

假定有半径为 $a_0$=10 cm(HMX)和 3 cm(RDX)的炸药小球，密度ρ分别为 1 75 g/cm$^3$和 1 50 g/cm$^3$；同处于环境温度 $T_A$=150℃的高温环境中。试评价两者发生热爆炸的危险性(设炸药表面温度与环境温度相同)。

现查得HMX和RDX的化学动力学参数和热物性参数分别为[7]：活化能、指前因子、导热系数 HMX：E=52.7 kcal/mol，A=5×10$^{19}$ s$^{-1}$，λ=7.0×10$^{-4}$ cal/cm•s•℃。RDX：E=47.1 kcal/mol，A=2.02×10$^{18}$ s$^{-1}$，λ=2.5×10$^{-4}$ cal/cm•s•℃。而两种炸药的分解热基本相同，即 Q=500 cal/g。

首先计算HMX的约束参数:

$$\varepsilon_{HMX} = \frac{RT_A}{E} = 0.016, \qquad \delta_{HMX} = \frac{a_0^2\, QE\rho A\exp(-E/RT_A)}{\lambda RT_A^2} = 2.227$$

式中普适气体常数 R=1.987 cal/mol•K。由于假定炸药表面与环境温度相同，所以符合Frank--Kamenetskii系统的条件。在图 2.1 所示Ω中可找到代表HMX小球所处平衡状态的A点(0 016,2 227)。同样，可计算并找到代表RDX小球的B点(0 018,3 277)。从而分别求得 $L_{HMX}$=1 114，$L_{RDX}$=0 073。由于 $L_{RDX} << L_{HMX}$，当外界条件变化(如环境温度稍有升高等)时，HMX失衡发生热爆炸要较RDX困难得多。虽然RDX小球尺寸较小，有利于散热，且所含炸药量也少得多，但其 $L_{RDX}$ 的数值已接近于零，所以过渡到爆炸(或燃烧)的可能性较大。

## 4 讨论

在以往对化学放热系统的研究中，人们对爆炸判据和爆炸延滞期给予高度重视是非常必要的。前者涉及的是系统临界性问题，而后者是超临界系统讨论的问题。本文考虑系统处于热平衡状态(亚临界系统)时的 L，以此评价系统的潜在危险性。实际系统往往是非常复杂的，系统的内部和外部条件也千差万别，并且是随时间变化的，因而系统永远处于运动变化之中，平衡只是相对的。处于平衡的系统如果 L 较小，很易在一些偶然因素作用下失去平衡，这结果常常是灾难性的。由于理论研究过程中经常需对实际问题进行种种近似处理，所以理论上获得的平衡临界参数通常是近似的，因而对系统的平衡性质进行分析，并作出客观评价是有意义的。对已处于临界边界附近的系统给出预告，并采取预防措施，是十分重要的。本文提出了Ω

和L的概念,以此来研究各化学放热系统在平衡性质方面的差别,并将L作为评价系统平衡性质的定量指标,是一种新思路。在生态科学等其它领域,常听到某些系统已"处于崩溃的边缘"等定性描述,按照本文L的概念,这即是$L\to 0$的一种危险状态。因此,Ω和L的概念不仅对评价化学放热系统有实际意义,对其它科学研究领域也有一定借鉴意义。按本文提出的思路,对平衡系统进行评价的步骤为:

(1) 建立所研究系统的物理和数学模型;

(2) 寻求其定态(平衡态)的临界条件,并求解$z_{scr}$;

(3) 确定$S_{cr}$和Ω;

(4) 确定实际系统在Ω中的位置;

(5) 求解该点到$S_{cr}$的距离(即L),根据L数值对系统实际状态做出分析和评价。

参考文献

1 冯长根 热爆炸理论 北京:科学出版社,1988

2 Semenov,NN.,Z.Phys.,1928,48:571

2 杜志明,曾庆轩,冯长根. 热爆炸转变现象及转变点的计算 兵工学报,1991(2):63～70

3 杜志明,有限空间内化学放热系统的热点火:[博士学位论文] 北京:北京理工大学,1993

4 Roberts RH.[博士学位论文] UK:University of Leeds,1974

5 Frank--Kamenetskii,DA.Zh Fiz Khim,1939,13:738

6 Zinn,J,Rogers RN.,Thermal initiation of explosives, J Phys.Chem,1962,66:2464