Model vznícení

zpracovala Hana Tužilová podle Andrew Fowlera

0.1 Model vznícení

Asi každý z nás už někdy zapaloval zápalku. Proč se ale zapálka při škrtnutí o krabičku vznítí? Odpověď na tuto otázku budeme hledat pomocí vhodného modelu.
K tomu, aby se zápalka vznítila, je potřeba dodat určitou aktivační energii E. Poté se rozběhne exotermická chemická reakce (reakce, během které se uvolňuje teplo). Množství uvolněného tepla je úměrné rychlosti reakce a rychlost samotné reakce vzrůstá s rostoucí teplotou (když zapálíme dřevo v ohništi, zpočátku oheň hoří pomalu a teprve postupně se jeho intenzita zvětšuje). Teplo uvolňované během hoření je popsáno Arrheniovým vztahem

$$A \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\},$$

kde $E > 0$ je aktivační energie, $R > 0$ univerzální plynová konstanta, T teplota zápalky v kelvinech a $A > 0$ konstanta (frekvenční faktor, ve skutečnosti závislý na koncentraci reaktantů).
Současně dochází k tepelné výměně mezi zápalkou a okolím. Je-li teplota okolí T_0, potom podle Newtonova zákona ochlazování je tato výměna popsána vztahem

$$-k(T - T_0)$$

s koeficientem ochlazování $k > 0$.
Jednoduchý model vývoje teploty zápalky potom vypadá následovně

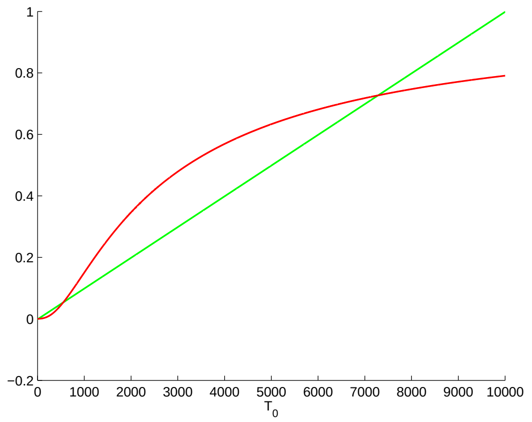
$$c \cdot \frac{dT}{dt} = -k(T - T_0) + A \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}, \tag{1}$$

kde c je odpovídající měrná tepelná kapacita (množství tepla potřebné k ohřátí 1 kg látky o 1 K).
Diferenciální rovnici (1) neumíme řešit analyticky, její řešení bychom mohli najít přibližně prostředky numerických metod. Pro nás však konkrétní řešení této rovnice není stěžejní. Na problém se budeme dívat graficky a model prozkoumáme prostřednictvím nástrojů kvalitativní teorie diferenciálních rovnic.
Rovnovážné body jsou řešení rovnice

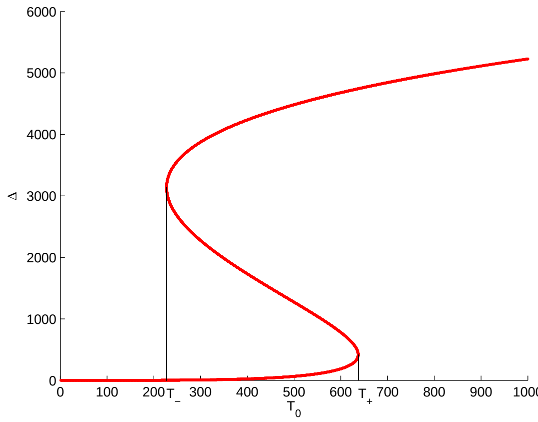
$$k(T - T_0) = A \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}. \tag{2}$$

Funkce na pravé, resp. levé, straně mají obvykle průběh znázorněný na obrázku[1] 1. Vidíme,

[1]Protože u nás teplotu měříme ve °C, pro rychlejší zorientování čtenáře je teplota ve všech zobrazených grafech uvedena ve °C.



Obrázek 1: Funkce $k(T - T_0)$ a $A \exp\{-E/R(T+T_m)\}$ pro hodnoty $A = 1$, $E = 20000$, $R = 8.3$, $k = 10^{-4}$, $T_0 = 15°C$, $T_m = 273$.



Obrázek 2: Křivka různých rovnovážných bodů pro Δ v závislosti na T_0. Parametry jsou stejné jako u obrázku 1, jen $E = 35000$.

že rovnice má ve zobrazeném případě tři rovnovážné body: dva stabilní (horní a spodní) a jeden nestabilní. Dolní rovnováha odpovídá klidovému stavu (zápalka leží v krabičce) a horní rovnováha tomu, když zápalka hoří. pro jinou volbu parametrů může samozřejmě nastat situace, kdy bude existovat jen horní (např. pro velké hodnoty T_0) nebo jen dolní rovnováha (pro malé hodnoty T_0).
Označíme-li $\Delta := T - T_0$, rovnici (2) můžeme psát jako

$$f(\Delta, T_0) := -k\Delta + A \exp\left\{-\frac{E}{R(\Delta + T_0)}\right\} = 0. \tag{3}$$

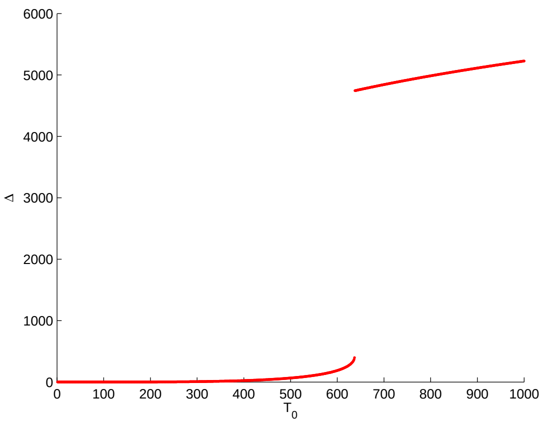
Předmětem našeho zájmu bude vývoj rozdílu teploty zápalky a okolí Δ při změně okolní teploty T_0. Řešení rovnice (3) vzhledem k neznámé Δ neumíme vyjádřit explicitně, je však zajímavé pozorovat, jak se bude řešení chovat, budeme-li jej hledat numericky. Pro numerický výpočet řešení (3) si zvolíme vhodné hodnoty parametrů A, E, R, k (např. $A = 1$, $E = 35000$, $R = 8.3$, $k = 0.001$), a vybereme si nějaký výpočetní program – zde uvedeme, jak by se takový výpočet provedl v programu MATLAB.
Nejdříve si vytvoříme m-soubor s funkcí f

```
function f=zadani(Delta,T0,E,A,R,k)
f=-k*Delta+A*exp(-E/R/(Delta+T0+273));
```

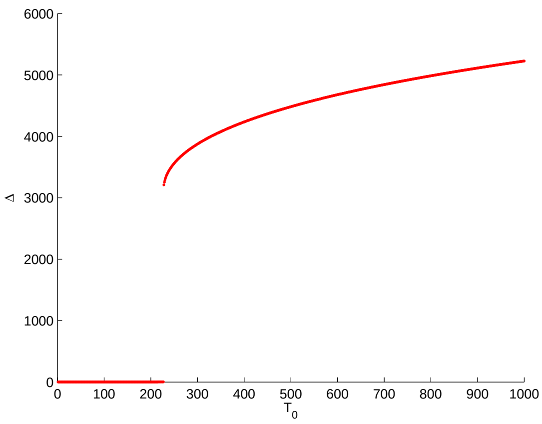
a budeme pro zástupce hodnot E, A, R, k hledat její řešení pro různá T_0. Pro numerické řešení je třeba specifikovat nějaký odhad hodnoty, kterou hledáme. My pro první výpočet počáteční odhad "střelíme od pasu" a poté již budeme za počáteční odhad brát vždy předchozí stav. Kvůli názornosti si necháme vykreslit řešení jak pro rostoucí, tak pro klesající teplotu T_0.

```
>> E=35000; A=1; R=8.3; k=0.0001;

>> sol1(1)=fzero(@(Delta) zadani(Delta,1,E,A,R,k),4000);
>> for T0=2:1000
   sol1(T0)=fzero(@(Delta) zadani(Delta,T0,E,A,R,k),sol1(T0-1)); end;
>> x=1:1000;
>> plot(x,sol1,'.r')

>> sol2(1000)=fzero(@(Delta) zadani(Delta,1000,E,A,R,k),4000);
>> for T0=999:-1:1
   sol2(T0)=fzero(@(Delta) zadani(Delta,T0,E,A,R,k),sol2(T0+1)); end;
>> plot(x,sol2,'.r')
```

Výstup, zobrazený na obrázcích 3 a 4, můžeme interpretovat následovně. Řekněme, že



Obrázek 3: Řešení rovnice $f(\Delta, T_0) = 0$ pro rostoucí teplotu T_0.



Obrázek 4: Řešení rovnice $f(\Delta, T_0) = 0$ pro klesající teplotu T_0.

bychom dali velmi dlouhou zápalku do studené trouby a zvolna zvyšovali její teplotu T_0. Teplota zápalky pak nejprve pomalu narůstá, až se při teplotě, kterou označíme jako T_+, zápalka vznítí a dojde k teplotnímu skoku. Naopak budeme-li teplotu T_0 postupně od vysokých hodnot snižovat, bude teplota zápalky pomalu klesat, až při určité teplotě, označme ji T_-, zápalka zhasne a dojde opět k teplotnímu skoku.
Křivka všech rovnovážných bodů (i těch nestabilních) – řešení rovnice (3) – ovšem vypadá jako na obrázku 2. Snadno se o tom můžeme přesvědčit. Z rovnice (3) vyjádříme T_0 jako funkci Δ

$$T_0(\Delta) = -\frac{E}{R\ln\left(\frac{k\Delta}{A}\right)} - \Delta \tag{4}$$

a při vykreslování výsledku přehodíme vstupní a výstupní hodnoty, tzn. nebudeme vykreslovat T_0 jako funkci Δ, ale Δ v závislosti na T_0. V MATLABu pak stačí zadat sekvenci příkazů

```
>> y=1:0.01:5000;
>> x=-E/R./log(k*y/A)-y;
>> plot(x-273,y,'r.')
```

Nabízí se jistě možnost podrobně vyšetřit průběh funkce $T_0(\Delta)$ pomocí prvních a druhých derivací, to nicméně vede k dalším rovnicím, které nelze řešit jinak než numericky.
Určeme ještě, při jakých hodnotách vlastně dochází ke vznícení a ke zhasnutí zápalky. Jedná se o body, ve kterých je derivace (4) rovna nule, podrobněji hledáme Δ splňující

$$\frac{E}{R\Delta} \cdot \frac{1}{\ln^2\left(\frac{k\Delta}{A}\right)} - 1 = 0. \tag{5}$$

Opět pomocí MATLABu bychom pro zde zvolené parametry dostali výsledek $\Delta_+ \approx 418°\mathrm{C}$ a $\Delta_- \approx 3136°\mathrm{C}$, odkud již snadno spočítáme, že $T_+ \approx 637°\mathrm{C}$ a $T_- \approx 227°\mathrm{C}$.
Z obrázku 2 je patrné, že se v tomto modelu projevuje jev hystereze ve smyslu nepřevratitelnosti; cesta není oblouk, ale uzavřená křivka.
Vraťme se k původní otázce – proč zápalka začne hořet? Když škrtneme zápalkou, hlavička zápalky se třením zahřeje z pokojové teploty na teplotu takovou, že $\Delta = T - T_0$ bude větší nebo rovno Δ_+ (hodnota Δ příslušná T_+), zápalka se vznítí a Δ vzroste až na hodnotu v horním stabilním rovnovážném bodě. Třením tedy dodáváme aktivační energii potřebnou pro rozběhnutí reakce.
Obrázek 2 rovněž vysvětluje, proč je tak obtížné zapálit mokrou zápalku (mokrá zápalka má vyšší měrnou tepelnou kapacitu, což se projeví menší změnou teploty zápalky T při dodání stejného množství energie; pro zapálení mokré zápalky je tedy třeba dodat větší energii) a proč se zápalka sama vznítí, pokud ji dáme dostatečně blízko k hořící svíčce.