



Уравнение состояния разреженных газов, газовзвесей и  
плотных газов с учетом равновесного химического состава  
(Уравнение состояния продуктов детонации)

Пруэл Э.Р., Мержиевский Л.А.  
pru@hydro.nsc.ru

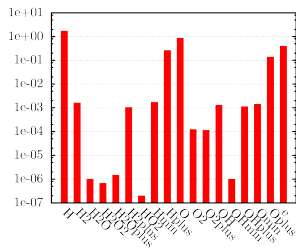
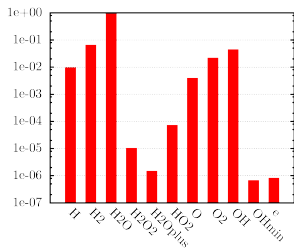
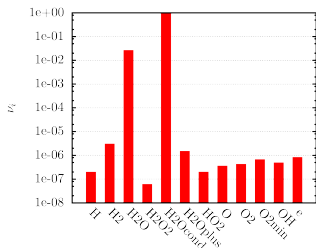
Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

## Термодинамическая модель реагирующих разреженных газов

$$F_i(N_i, V, T) = -kT \left[ \ln \left( \left( f_i(T) V e^{-\epsilon_i/kT} \right)^{N_i} / N_i! \right) \right], F(V, T) = \sum F_i(N_i, V, T).$$

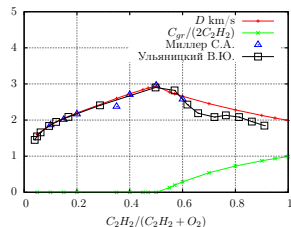
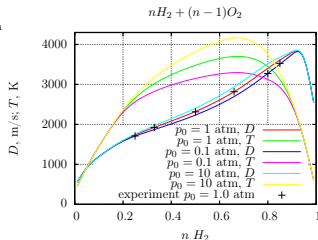
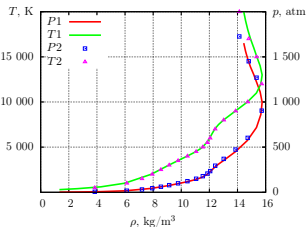
$V, T = \text{const} \min F.$

- ▶ В.П. Глушко, Д. Сталл.
- ▶ NIST Chemistry WebBook. Термодинамические данные для 7000 соединений.
- ▶ NASA online CEA. Термодинамические и газодинамические расчеты для 2000 соединений.



Равновесные химические концентрации смеси газов с брутто составом  $2H + O$  (вода) при температуре 300, 3000 и 20 000 К. Плотность  $1 \text{ кг/м}^3$ .

# Тестирование по газодинамическим течениям: ударные и детонационные волны

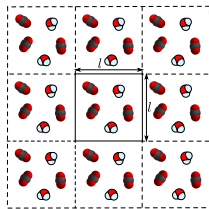
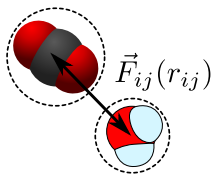


Ударная волна в атмосфере. Детонация смесей водорода и ацетилена с кислородом ( $D = u + c$ ).

[www.ancient.hydro.nsc.ru/chem](http://www.ancient.hydro.nsc.ru/chem). Ударные и детонационные волны, газозвези, возможность формирования газовых компонентов: Ar,  $\text{Ar}^+$ , C2,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2^+$ , C3,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , C4,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , C5, Ccond, C,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}^-$ , CN,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2^+$ , CO,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ , e,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cond}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3^+$ , H, He,  $\text{He}^+$ ,  $\text{H}^-$ , HO2,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_3$ , N,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , NO,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_3$ , O, OH,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$ , Si2, Si3,  $\text{SiC}_2$ ,  $\text{SiC}_{\text{cond}}$ , SiC,  $\text{SiC}_{\text{gase}}$ ,  $\text{SiCl}_{\text{liq}}$ ,  $\text{Si}_{\text{cond}}$ , Si,  $\text{Si}_{\text{gase}}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ , SiH, Siliq, SiN,  $\text{SiO}_2_{\text{cond}}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2_{\text{gase}}$ ,  $\text{SiO}_2_{\text{liq}}$ , SiO,  $\text{Si}^+$ ;

и конденсированных фаз C,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и Si.

## Смесь реагирующих плотных газов. Метод Монте-Карло



Свободная энергия внутренних степеней свободы: вращение, колебания и электронные возбуждения зависит только от температуры.

$$W = \prod_i ((f_i(T)V)^{N_i}/N_i!) e^{-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i)/kT}, \quad W_{p,q} \sim W_q/W_p.$$

- ▶ Изменение химического состава в соответствии с балансом реакции.
- ▶ Смещение частиц: случайное или по законам механики.
- ▶ Принятие или отказ от нового состояния.

$$U = 4\epsilon \left( \left(\frac{b}{r}\right)^{12} - \left(\frac{b}{r}\right)^6 \right) - \text{парный потенциал Леннарда-Джонса,}$$

$$U_{\text{exp-6}} = \frac{\epsilon}{1-6/\alpha} \left( \left(\frac{6}{\alpha}\right) \exp \left[ \alpha \left(1 - \frac{r}{b}\right) \right] - \left(\frac{b}{r}\right)^6 \right) - \text{потенциал exp-6.}$$

$C, C_{\text{cond}}, O, O_2, H, H_2, N, N_2, NO, CO, CO_2, H_2O, OH, CH_4, NH_3.$

**Вычисление термодинамических параметров.**

$$PV = NkT - 1/6 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} r_{ij} F(r_{ij}), \quad E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} U(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N N_i e_i(T).$$

## Вычисление термодинамических характеристик системы

Вычисляются методом Монте-Карло:  $p(\rho, T)$ ,  $E(\rho, T)$ .

Вычисляются численно:  $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho$ ,  $\left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho$ .

Вычисляются через соответствующие термодинамические соотношения:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho,$$

$$c_p = c_v + \left(\frac{pm}{\rho^2} - \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T,$$

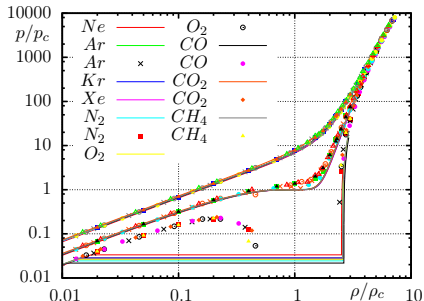
$$c_{sound} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left(\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right)^{1/2},$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \frac{\rho}{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v} \frac{\rho}{p}.$$

# Калибровка потенциалов. Критическая точка

$$k_B T_c / \varepsilon = 1.326, \rho_c b^3 / m = 0.316.$$

$$T = 0.6T_c, T_c, 2T_c$$

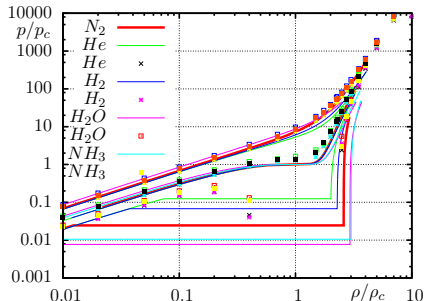


"Хорошие" вещества.

Проблемы: квантовые эффекты для легких газов, полярные молекулы, разделение фаз, нет ионизации.

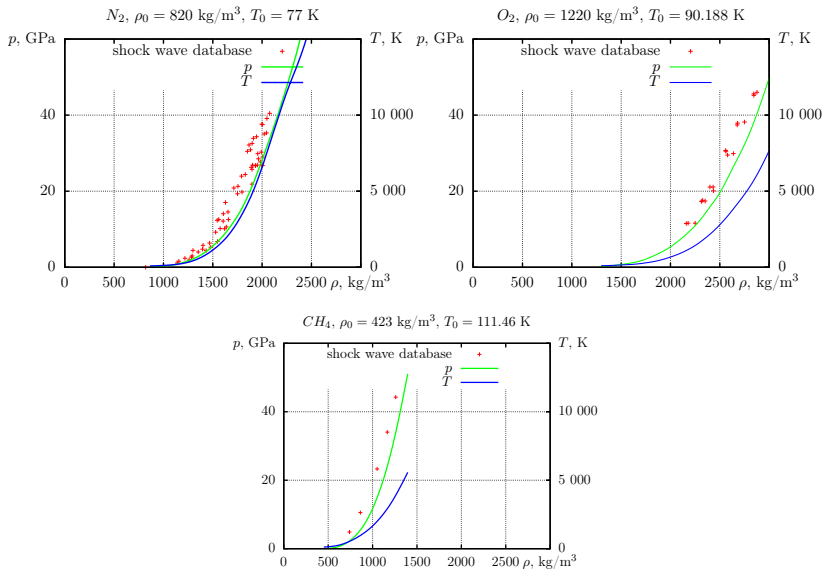
Диапазон калибровки: давление от "0" до 1 ГПа, температура 100 – 10 000 К.

$$T = 0.6T_c, T_c, 2T_c$$



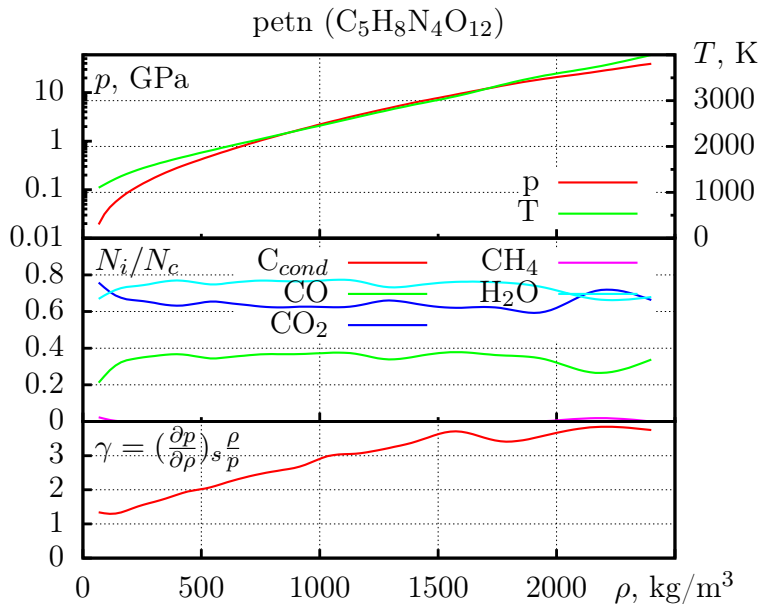
"Плохие" вещества.

## Калибровка потенциалов. Ударные волны



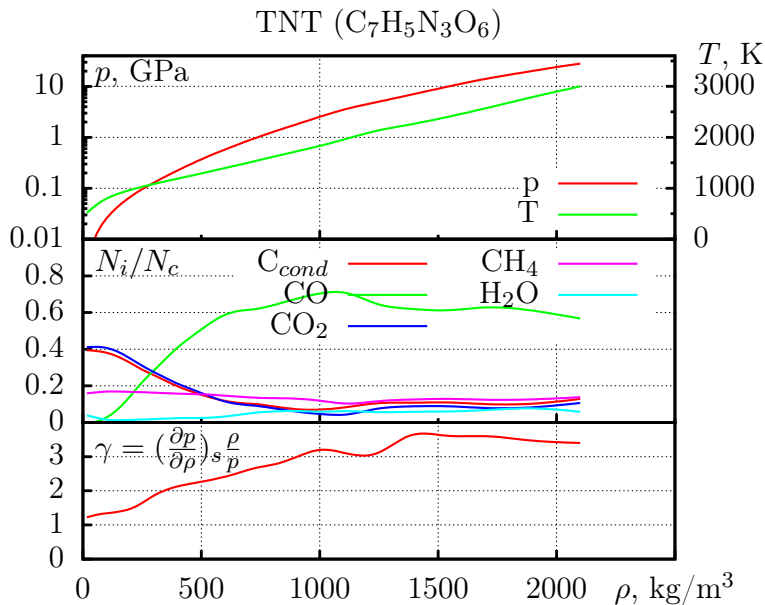
Не удастся одним набором параметров потенциалов хорошо описать весь диапазон. Для низких давлений Леннард-Джонс, для высоких ехр-6.

Адиабата разгрузки продуктов детонации (тэн,  $\rho_0 = 1770 \text{ kg/m}^3$ )

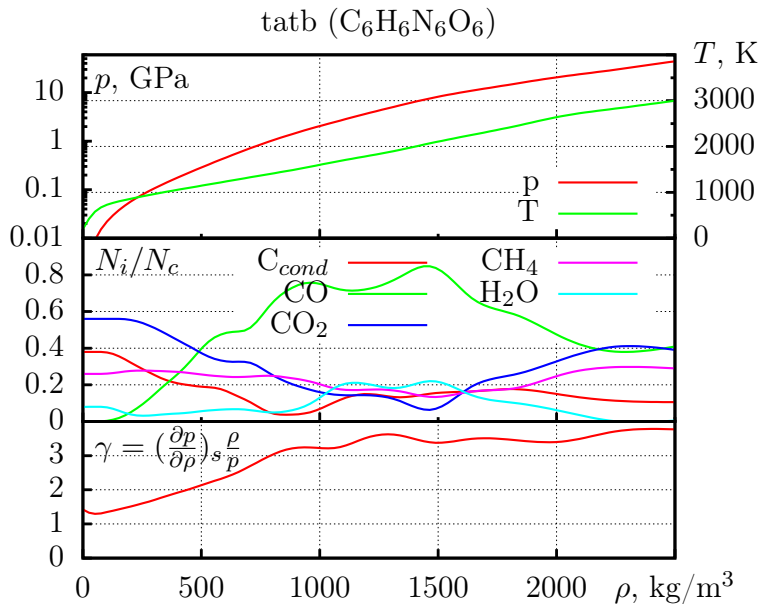




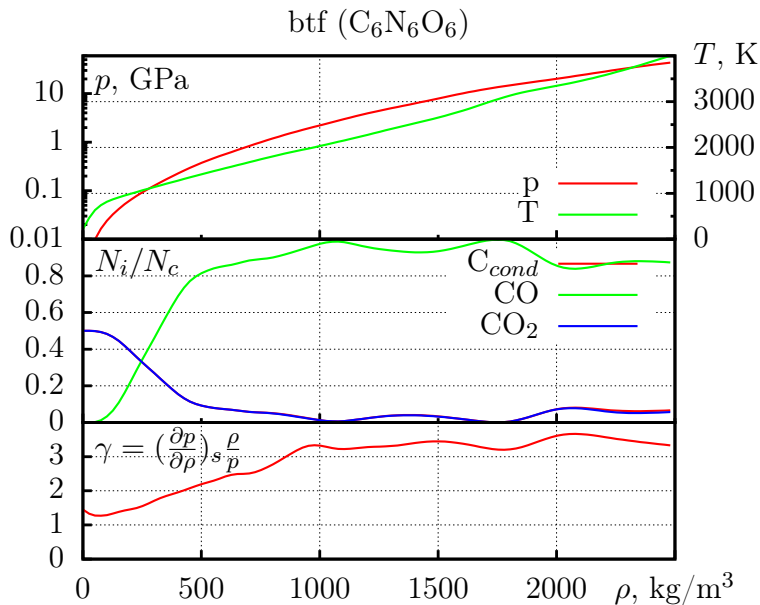
Адиабата разгрузки продуктов детонации (ТНТ,  $\rho_0 = 1600 \text{ kg/m}^3$ )



Адиабата разгрузки продуктов детонации (tatb,  $\rho_0 = 1860 \text{ kg/m}^3$ )



Адиабата разгрузки продуктов детонации (бтф,  $\rho_0 = 1860 \text{ kg/m}^3$ )



## Заключение

- ▶ Реализована термодинамическая модель плотных реагирующих газов.
- ▶ Проведено ее тестирование (фазовые переходы, ударные волны, адиабаты разгрузки продуктов детонации).
- ▶ Достижения и выявленные проблемы.
- ▶ <http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>.