



Уравнение состояния плотных газов с учетом равновесного
химического состава
(Уравнение состояния продуктов детонации)

Прууэл Э.Р.
pru@hydro.nsc.ru

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

Ноябрь 2018 г.

Идеальный бoльцмановский газ

Рассмотрим свободную энергию идеального газа неразличимых молекул

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-E_n/kT},$$

где суммирование ведется по всем состояниям системы.

Используя неразличимость частиц, заменим сумму по всем состояниям системы через сумму по всем состояниям одной молекулы

$$F = -kT \ln \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/kT} \right)^N \approx -NkT \ln \left(\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon_k/kT} \right).$$

Энергию молекулы можно записать в виде

$$\varepsilon_k = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k,$$

где первое слагаемое – энергия поступательного движения, а второе слагаемое – энергия внутренних степеней свободы. Частично заменяя сумму на интеграл по фазовому объему получаем следующее выражение для свободной энергии

$$F(N, V, T) = -NkT \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/kT} \right).$$

Определение базовых термодинамических характеристик смеси

$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}$ – статистическая сумма системы.

$F = -kT \ln Z$ – свободная энергия,

$E = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/kT} = \frac{-1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(1/kT)}$ – внутренняя энергия,

$H = E - pV$ – энтальпия.

Табличные данные о термодинамике компонент.

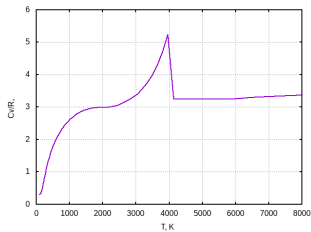
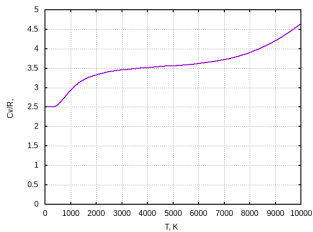
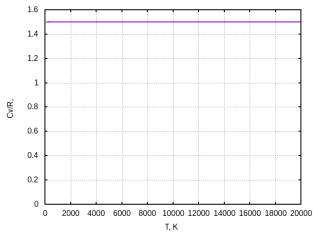
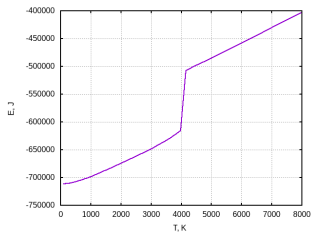
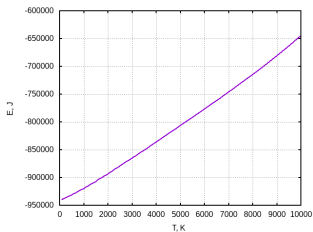
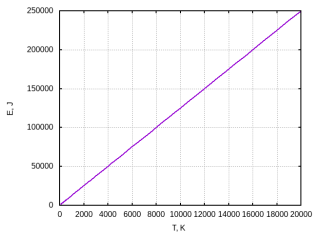
- ▶ В.П. Глушко, D. Stall.
- ▶ NIST Chemistry WebBook. Термодинамические данные для 7 000 соединений.
- ▶ NASA online CEA. Термодинамические и газодинамические расчеты для 2 000 химических соединений.

$E_i(T) = E_i'(T) + E_i^0$ – энергия молекулы складывается из энергии внутренних степеней свободы – $E_i'(T)$ и энергии формирования соединения при 0 К – E_i^0 .

$$F_i(N_i, V, T) = \begin{cases} -N_i kT [\ln(f_i(T) p_a / p_i) + 1 - E_i^0 / kT] & \text{– для газовой компоненты,} \\ -N_i kT [\ln(f_i(T)) + 1 - E_i^0 / kT] & \text{– для конденсированной компоненты.} \end{cases}$$

$$F(V, T) = \sum F_i(N_i, V, T).$$

Термодинамические характеристики одной компоненты



Зависимости E и c_v от температуры для газов He , N_2 и графита.

Определение термодинамических характеристик смеси

Рассматривается NVT ансамбль.

- ▶ $F(V, T) = \sum F_i(N_i, V, T)$ – минимизируя свободную энергию, при зафиксированном брутто-составе, находится химический состав (ν_i).
- ▶ По известному химическому составу определяется давление и энергия системы:

$$E(T) = \left[\begin{array}{l} \sum_i \nu_i (h_i(T) - RT) \\ \sum_i \nu_i h_i(T) - p_0 V_{cond i} \end{array} \right. \quad \text{– энергия смеси.}$$

$p = \nu_{gase} RT / V_{gase}$ – давление, где $V_{gase} = V - \sum_i V_{cond i}$.

- ▶ Численно вычисляются $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho$, $\left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho$.
- ▶ Остальные характеристики вычисляются по термодинамическим соотношениям:

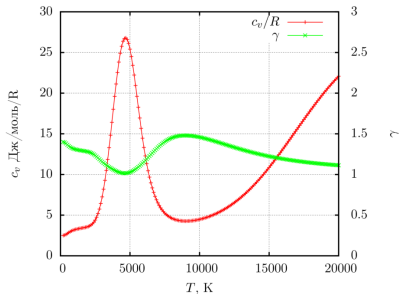
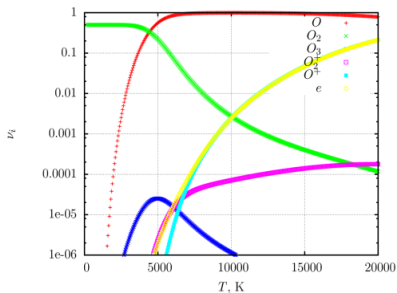
$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho,$$

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

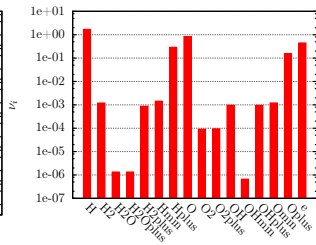
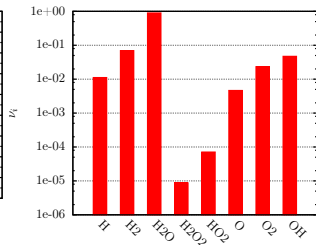
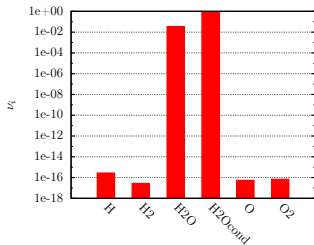
$$c_{sound} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left(\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right)^{1/2},$$

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

Примеры определения химического состава смесей



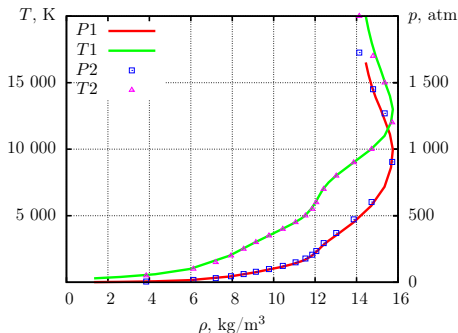
Параметры равновесной смеси на основе кислорода.



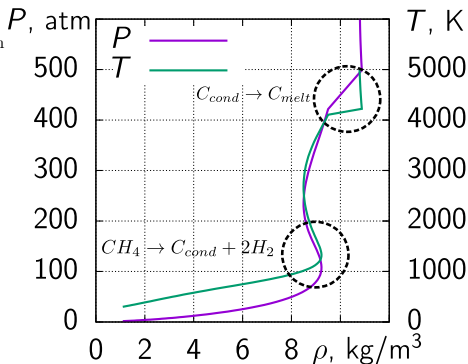
Равновесный химический состав смеси с брутто составом $2H + O$ (вода) при температуре 300, 3 000 and 20 000 К. При плотности 1 кг/м^3 .

Ударные волны. Адиабата Гюгио

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = (p_2 + p_1)(1/\rho_1 - 1/\rho_2)/2 - \text{адиабата Гюгио.}$$

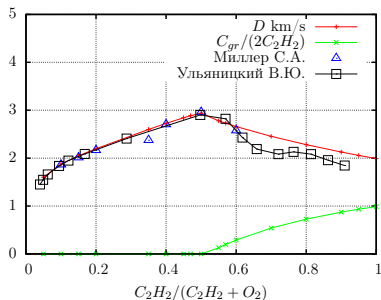
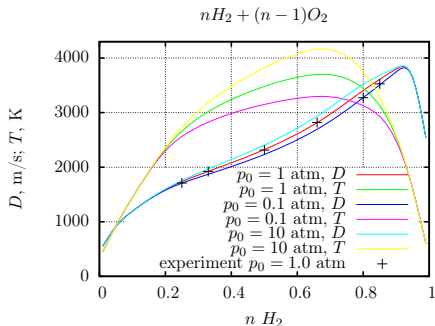


Ударная волна в атмосфере сухого воздуха: состав 0.78084 N_2 , 0.20946 O_2 , 0.00932 Ar , 0.0004 CO_2 ,
 $p_0 = 101325$ Па, $T_0 = 298.15$ К.



Ударная волна в метане:
 $p_0 = 101325$ Па, $T_0 = 298.15$ К.

Детонационные волны ($D = u + c$)

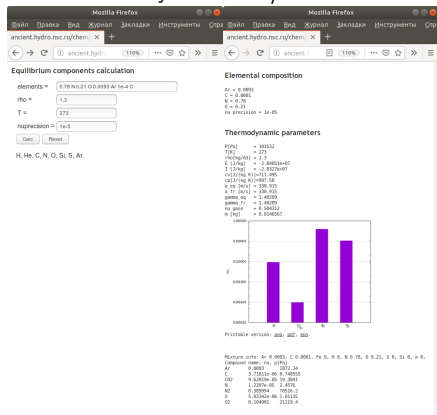


Детонация газовых смесей водорода и ацетилена с кислородом.

Состав смеси	$D_e, \text{ м/с}$ эксперимент	$D_c, \text{ м/с}$ расчет	$(D_c - D_e)/D_e$ ошибка
$(2H_2 + O_2)$	2819	2838	0.0067
$(2H_2 + O_2) + O_2$	2314	2323	0.0038
$(2H_2 + O_2) + 3O_2$	1922	1933	0.0057
$(2H_2 + O_2) + 5O_2$	1710	1736	0.011
$(2H_2 + O_2) + 2H_2$	3273	3405	0.040
$(2H_2 + O_2) + 4H_2$	3527	3663	0.038

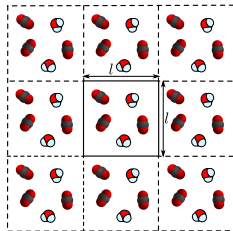
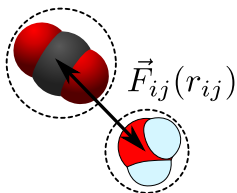
Калькулятор термодинамических параметров с web интерфейсом

www.ancient.hydro.nsc.ru/chem



- ▶ Вычисление равновесного химического состава смеси газов на основе элементов $H, He, C, N, O, Si, S, Ar, Fe$ (130 соединений) в диапазоне температур 200 - 20 000 К.
- ▶ Вычисление ряда термодинамических параметров: давление, энтальпия, внутренняя энергия, теплоемкости, показатель адиабаты равновесный и замороженный.
- ▶ Построение равновесных и замороженных ударных адиабат.
- ▶ Определение термодинамических параметров горения при $v=\text{const}$ и $p=\text{const}$.
- ▶ Определение параметров стационарных детонационных волн.
- ▶ Учтена возможность формирования конденсированных фаз $C, H_2O, Si, SiO_2, Si, Fe, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS, FeS_2$.

Смесь плотных газов с фиксированным химическим составом. Статистические методы Монте-Карло



Энергия внутренних степеней свободы (вращение, колебания и электронные возбуждения) зависит только от температуры.

При фиксированных N_i , V и T вероятность нахождения системы в состоянии с энергией U определяется соотношением – $W \sim e^{-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i)/kT}$.

Вероятность перехода системы из p в q – $W_{p,q} \sim W_q/W_p$.

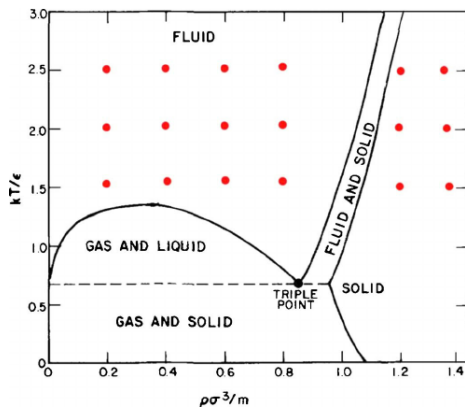
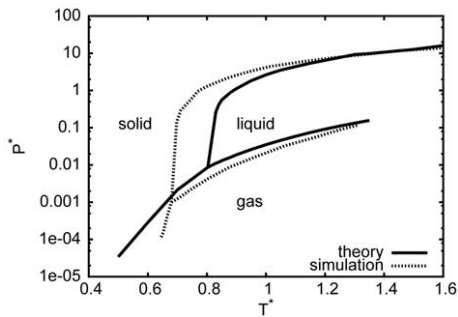
$U = 4\varepsilon \left(\left(\frac{b}{r}\right)^{12} - \left(\frac{b}{r}\right)^6 \right)$ – потенциал Леннарда-Джонса,

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

$PV = NkT - 1/6 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} r_{ij} F(r_{ij})$,

$E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} U(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N N_i E_i(T)$.

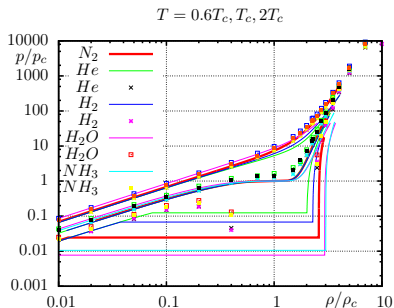
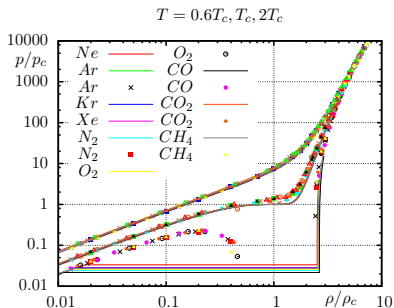
Фазовая диаграмма системы частиц взаимодействующих с потенциалом Леннарда-Джонса



Параметры в критической точке: $k_B T_c/\epsilon = 1.326$, $\rho_c b^3/m = 0.316$, $p_c b^3/\epsilon = 0.111$.

Калибровка потенциалов через критическую точку

$$k_B T_c / \varepsilon = 1.326(2), \quad \rho_c b^3 / m = 0.316(5), \quad p_c b^3 / \varepsilon = 0.111(2).$$



"Хорошие" вещества.

"Плохие" вещества.

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

Калибровка в области параметров: давление от "0" до 1 ГПа, температура 100-10 000 К.

Химическое равновесии в смеси плотных газов

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

Алгоритм поиска химического равновесия

- ▶ Поменять состав в соответствии с балансом химической реакции ($1N_2$ заменить на $2N$).
- ▶ Смещать частицы до установления равновесия.
- ▶ Принять или отвергнуть полученное состояние.

Удаётся рассмотреть относительно ограниченный набор химических компонент: C , C_{cond} , O , O_2 , H , H_2 , N , N_2 , NO , CO , CO_2 , H_2O , OH , CH_4 , NH_3 .

В процессе вычисления определяются давление и энергия смеси:

$$PV = NkT - 1/6 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} r_{ij} F(r_{ij}),$$

$$E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} U(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N N_i E_i(T).$$

Вычисление термодинамических параметров смеси

Рассматривается NVT ансамбль. Методом Монте-Карло вычисляется $p(\rho, T)$, $E(\rho, T)$.

Численно вычисляются $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho$, $\left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho$.

Остальные характеристики вычисляются по термодинамическим соотношениям:

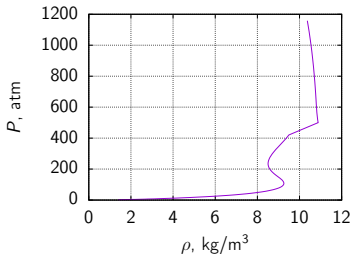
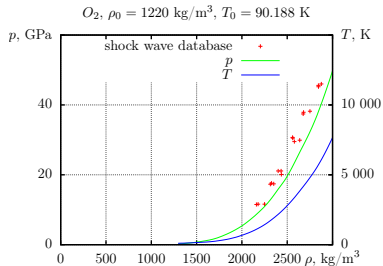
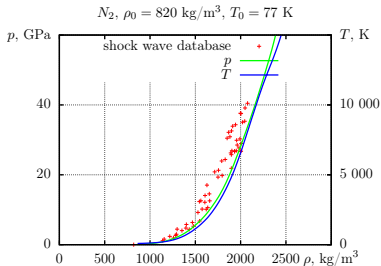
$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho,$$

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

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

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

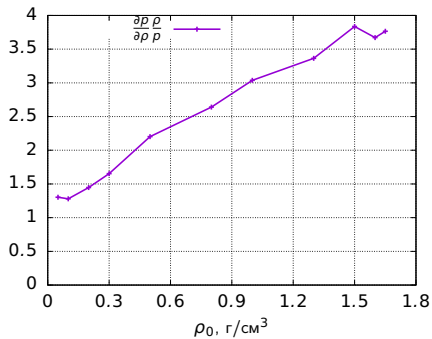
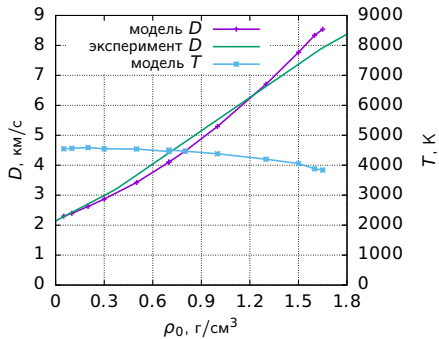
Калибровка потенциалов через ударные адиабаты



Невозможно описать широкий диапазон давлений потенциалом с одним набором параметров. Для давлений менее 1 ГПа хорошо подходит потенциал Леннарда-Джонса, для высоких давлений - exp-6.

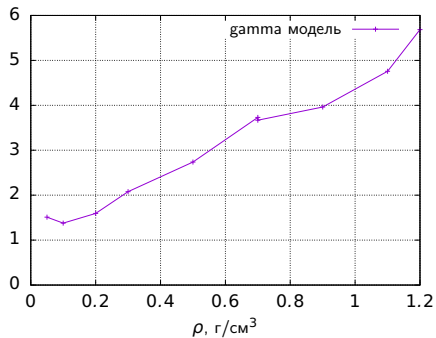
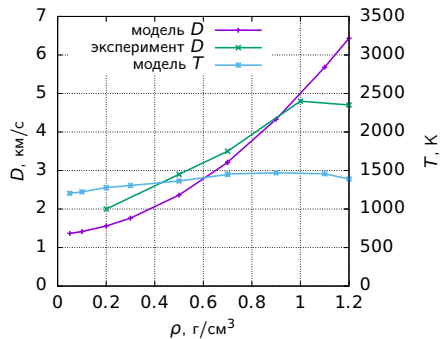
Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для тэна

$C_5H_8N_4O_{12}$, $Q = -33.41$ МДж/кг



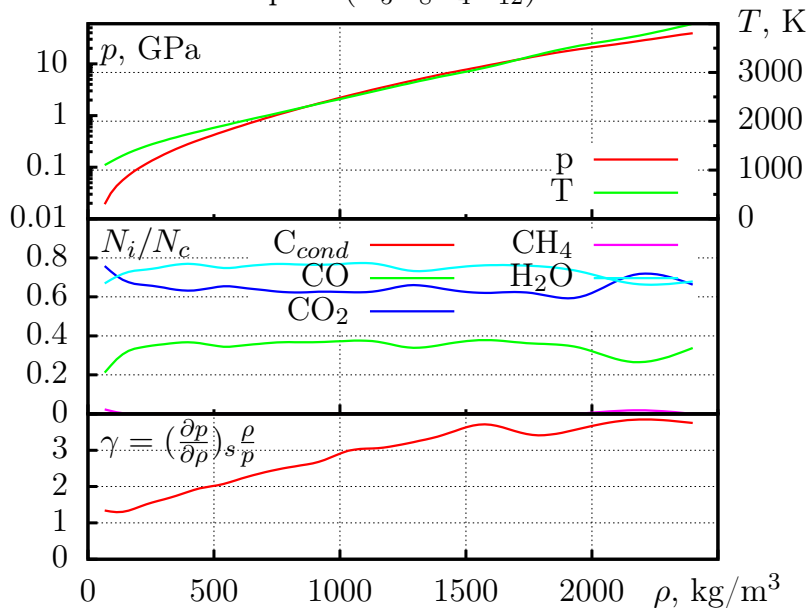
Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для эмульсионного ВВ

$$Q = -42.43 \text{ МДж/кг}$$



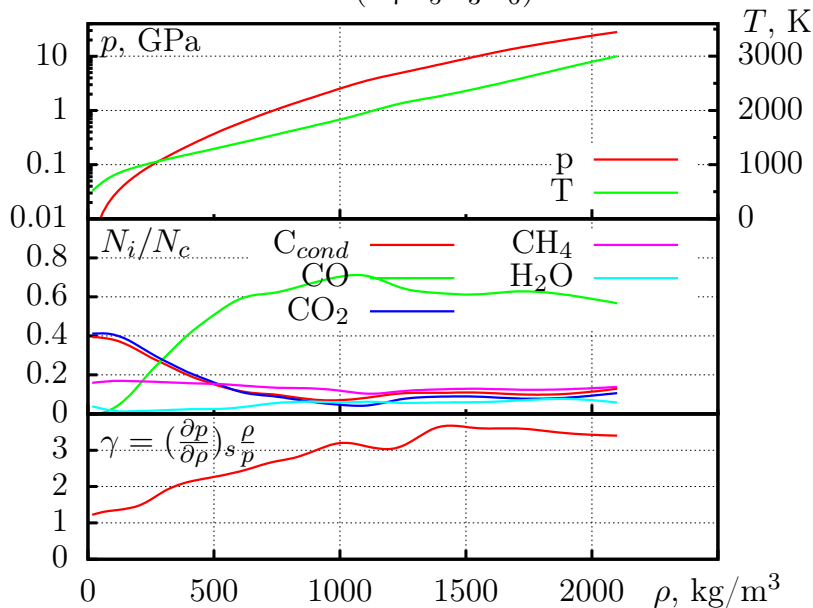
Адиабата разгрузки продуктов детонации (тэн, $\rho_0 = 1770 \text{ kg/m}^3$)

petn ($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$)



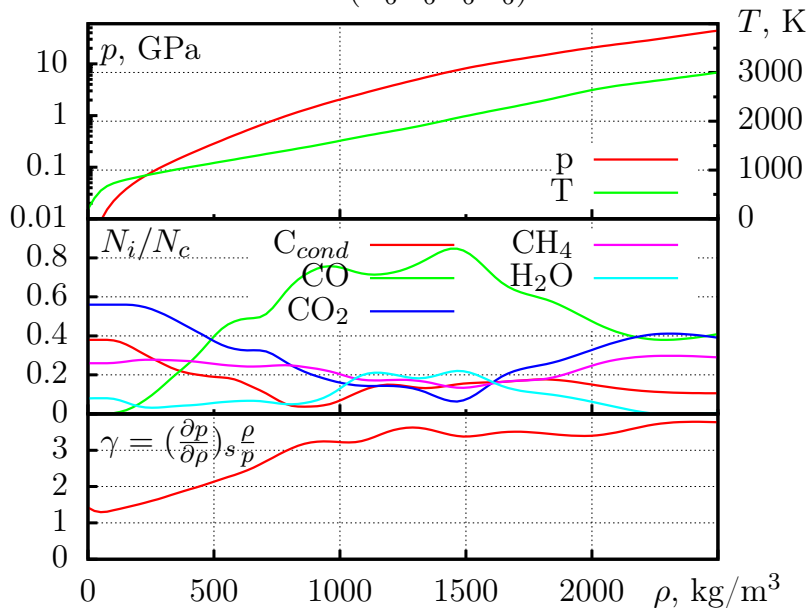
Адиабата разгрузки продуктов детонации (тнт, $\rho_0 = 1600 \text{ kg/m}^3$)

TNT ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$)



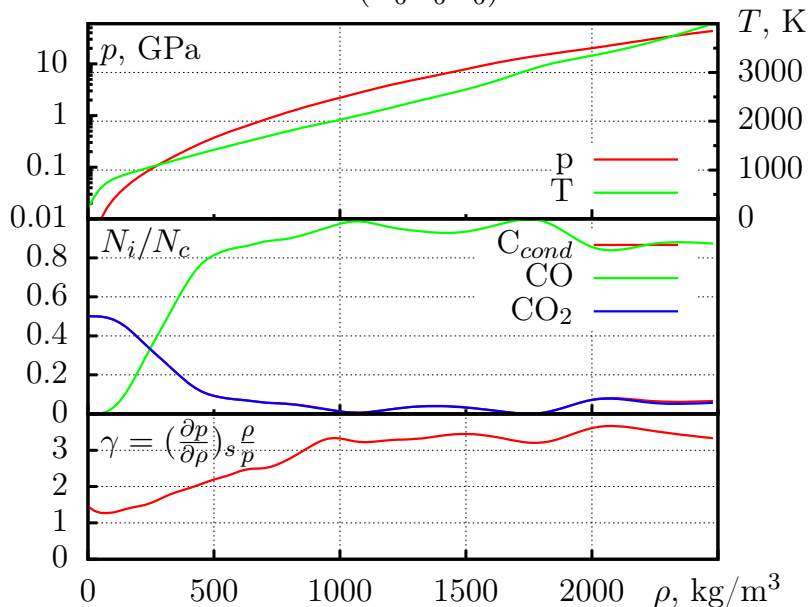
Адиабата разгрузки продуктов детонации (tatb, $\rho_0 = 1860 \text{ kg/m}^3$)

tatb ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$)



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

btf ($\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$)



Спасибо за внимание

<http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>