



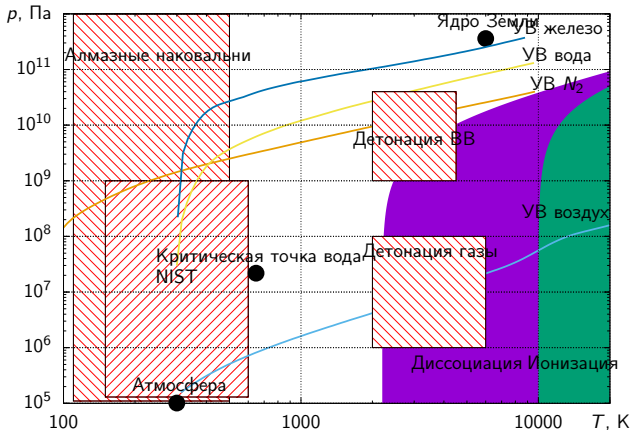
# Уравнение состояния плотных реагирующих газов для описания ударных и детонационных волн

Прууэл Э.Р.  
pru@hydro.nsc.ru

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

Новосибирск, октябрь 2021 г.

## Область существования модели



Моделируемые явления и ограничения.

- ▶ Химические реакции и диссоциация. Для разреженных газов реализован учет ионизации.
- ▶ Взаимодействие молекул.
- ▶ Фазовые переходы пар-жидкость – удовлетворительно.
- ▶ Фазовые переходы в конденсированной фазе – никак ( $\rho = const$ ).

## Уравнение состояния разреженных газов ( $p = nkT$ )

Термодинамические "ядра".

1. **Россия** – В.П. Глушко. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.
2. **США** – NIST Chemistry WebBook. Данные для 7 000 соединений.
3. **Канада и Германия** – FactSage.

Табличные данные термодинамических параметров химических компонент.

- ▶ Химическая термодинамика органических соединений. Д. Сталл. 1971 г. 807 с.
- ▶ NASA online CEA. Термодинамические и газодинамические расчеты для 2 000 химических соединений. Горение, ударные волны, детонация.

$$\ln(Z) = N \ln \left[ e^{-\varepsilon^0/kT} e^{\frac{V}{N}} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/kT} \right]$$

Введем давление стандартного состояния газов  $p_0 = 101325$  Па.

$$\ln(Z) = N \left[ -\varepsilon^0/kT + 1 + \ln \left( \frac{kT}{p_0} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/kT} \right) + \ln \left( \frac{p_0}{p} \right) \right].$$

$$\ln(Z) = N \left[ -\varepsilon^0/kT + 1 + f(T) + \ln \left( \frac{p_0}{p} \right) \right],$$

или в переменных ( $T, V, N$ ) –

$$\ln(Z) = N \left[ -\varepsilon^0/kT + 1 + f(T) + \ln \left( \frac{p_0 V}{NkT} \right) \right].$$

## Выражение термодинамических характеристик через $\ln(Z)$ для одной копоненты

Свободная энергия  $F$ , внутренняя энергия  $E$  и энтальпия  $H$  через  $\ln(Z)$ :

$$\begin{aligned}F(T, V, N) &= -kT \ln(Z), \\E(T, V, N) &= kT^2 \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_V, \\H(T, V, N) &= kT \left[ \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \ln(V)} \right)_T + \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \ln(T)} \right)_V \right].\end{aligned}$$

Или через затабулированную функцию  $f(T)$ : полная свободная энергия  $F$ ,  $e$  и  $h$  внутренняя энергия и энтальпия на моль вещества.

Для газов:

Для конденсированных компонент:

$$F(T, V, \nu) = \nu \left[ \epsilon_0 - RT \left( 1 + f(T) + \ln \left( \frac{p_0 V}{\nu RT} \right) \right) \right], \quad F(T, V, \nu) = \nu \left[ \epsilon_0 - RT \left( 1 + f(T) \right) \right],$$

$$e(T) = \epsilon_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T} - RT,$$

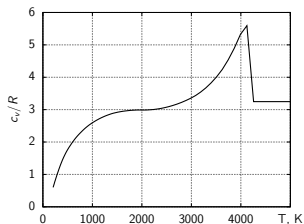
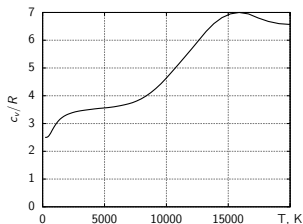
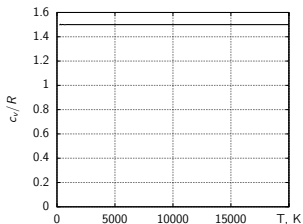
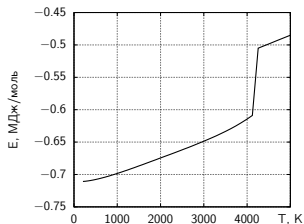
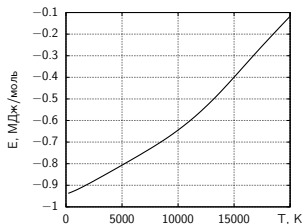
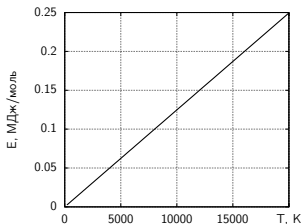
$$e(T) = \epsilon_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T} - p_0 \mu / p_0,$$

$$h(T, p) = \epsilon_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T}.$$

$$h(T, p) = \epsilon_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T} + (p - p_0) \mu / p_0.$$

Где  $\mu$  молярная масса компоненты,  $\epsilon_0$  энергия формирования одного моля молекул из атомов при нуле градусов Кельвина,  $p_0$  ее неизменная плотность конденсированной фазы.

# Термодинамические характеристики одной химической компоненты



Зависимости  $E$  и  $c_v$  от температуры для компонент:  $He$ ,  $N_2$  и графита при атмосферном давлении.

## Термодинамические характеристики равновесной смеси реагирующих компонент

Рассмотрим смесь с фиксированным химическим составом  $(\nu_1, \nu_2 \dots \nu_k)$ , при заданных температуре  $T$  и объеме  $V$ .

- ▶  $M = \sum_i \nu_i \mu_i$  (суммирование по всем компонентам) – масса смеси;
- ▶  $V_g = V - \sum_i \nu_i \mu_i / \rho_0$  (суммирование по конденсированным компонентам) – объем занимаемый газовыми компонентами;
- ▶  $p = \sum_i \nu_i RT / V_g$  (суммирование ведется по всем газовым компонентам) – полное давление всех газовых компонент;
- ▶  $F(T, V, \nu_1 \dots \nu_k) = \sum_i F_i(T, V_g, \nu_i)$  – свободная энергия;
- ▶  $E(T, \nu_1 \dots \nu_k) = \sum_i \nu_i e_i(T) / M$  – энергия на единицу массы;
- ▶  $H(T, p, \nu_1 \dots \nu_k) = \sum_i \nu_i h_i(T, p) / M$  – энтальпия на единицу массы.

Для определения равновесного химического состава итеративно ищется минимум свободной энергии при заданных объеме и температуре.

$$F(\nu_{N_2}, \nu_N) = F_{N_2}(T, V, \nu_{N_2}) + F_N(T, V, \nu_N) = \min,$$

$$\nu_N + 2\nu_{N_2} = \nu_0.$$

Из-за большой жесткости систему уравнений, в реальных смесях количество учитываемых реакций может составлять десятки.

## Термодинамические характеристики равновесной смеси реагирующих компонент

В качестве базовых параметров для задания состояния смеси использовались плотность и температура.

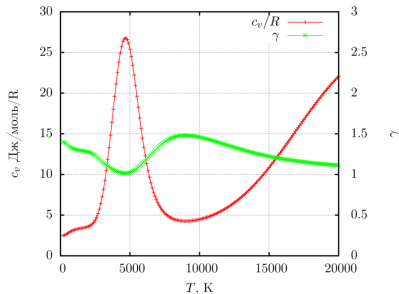
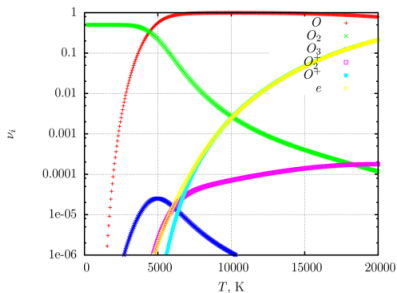
Описанный алгоритм позволяет численно определить химический состав, давление и внутреннюю энергию на единицу массы и частные производные по базовым параметрам:

$$E(T, \rho, \nu_1 \dots \nu_k), \quad p(T, \rho, \nu_1 \dots \nu_k), \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T.$$

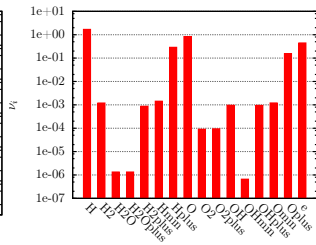
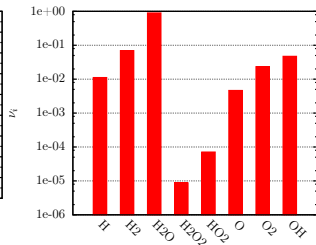
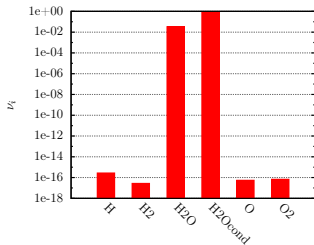
Все остальные термодинамические параметры вычисляются по следующим соотношениям:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \\ c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho + \left(p/\rho^2 - \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T, \\ c_{\text{sound}} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right]^{1/2}, \\ \gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \frac{\rho}{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v} \frac{\rho}{p}.$$

## Примеры определения химического состава смесей



## Параметры равновесной смеси на основе кислорода.



Равновесный химический состав смеси с брутто составом  $2H + O$  (вода) при температуре 300, 3000 and 20000 К. При плотности  $1 \text{ кг/м}^3$ .

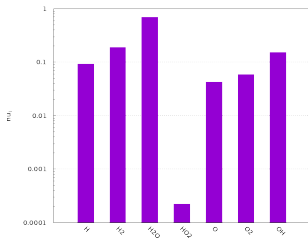


## Адиабатическое горение: $v = \text{const}$ , $p = \text{const}$

Начальная смесь:  $1H_2 + 0.5O_2$ ,  $p_0 = 1e5$  Па,  $T_0 = 298$  К,  $\rho_0 = 0.49$  кг/м<sup>3</sup>.

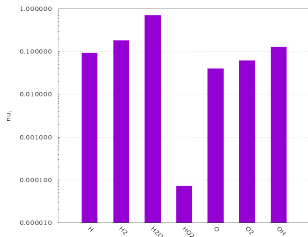
$v = \text{const}$ .  $E(T, \rho_0) = E_0$ .

Конечное состояние:  $p = 9.7e5$  Па,  $T = 3506$  К,  $\rho = 0.49$  кг/м<sup>3</sup>.



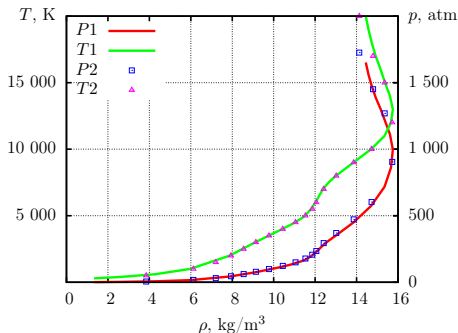
$p = \text{const}$ .  $E(T, \rho) + p_0(1/\rho - 1/\rho_0) = E_0$ .

Конечное состояние:  $p = 1e5$  Па,  $T = 3079$  К,  $\rho = 0.059$  кг/м<sup>3</sup>.

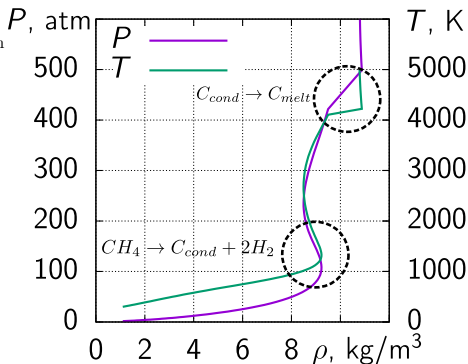


## Ударные волны. Адиабата Гюгио

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



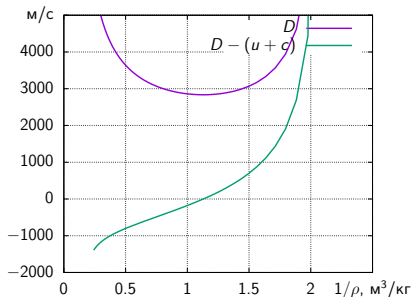
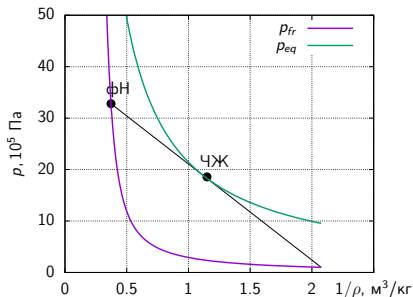
Ударная волна в атмосфере сухого воздуха: состав 0.78084  $N_2$ , 0.20946  $O_2$ , 0.00932  $Ar$ , 0.0004  $CO_2$ ,  
 $p_0 = 101325$  Па,  $T_0 = 298.15$  К.



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

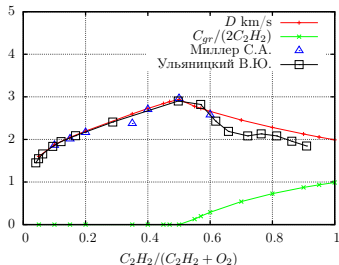
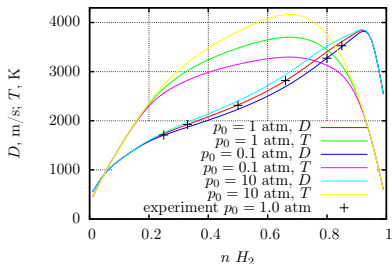
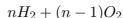
## Детонационные волны. Условие Чепмена-Жуге ( $D = u + c$ )

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



Пример расчета замороженной (fr) и реагирующей (eq) ударных адиабат смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  для начальных условиях:  $T_0 = 300$  К и  $p_0 = 10^5$  Па. Приведены зависимости давлений (а) и скоростей (б) от удельного объема.

# Верификация модкли по параметрам газовой детонации



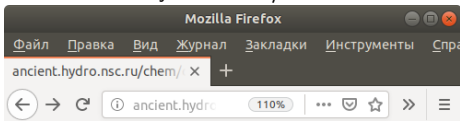
Детонация газовых смесей водорода и ацетилена с кислородом.

| Состав смеси          | $D_e$ , м/с<br>эксперимент | $D_c$ , м/с<br>расчет | $(D_c - D_e) / D_e$<br>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                         |

Для широкого круга явлений предположение химического равновесия вполне приемлемо!

# Калькулятор термодинамических параметров с web интерфейсом

www.ancient.hydro.nsc.ru/chem



## Equilibrium components calculation

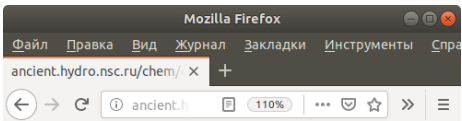
elements =

rho =

T =

nuprecision =

H, He, C, N, O, Si, S, Ar.

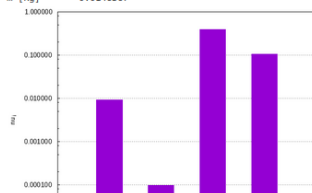


## Elemental composition

Ar = 0.0093  
C = 0.0001  
N = 0.78  
O = 0.21  
nu precision = 1e-05

## Thermodynamic parameters

P[Pa] = 101532  
T[K] = 273  
rho[kg/m3] = 1.3  
E [J/kg] = -2.84051e+07  
I [J/kg] = -2.8327e+07  
cv[J/(kg K)]=711.495  
cp[J/(kg K)]=997.58  
a\_eq [m/s] = 330.915  
a\_fr [m/s] = 330.915  
gamma\_eq = 1.40209  
gamma\_fr = 1.40209  
nu gase = 0.504312  
m [kg] = 0.0146567



## Компоненты формирующие равновесный химический состав

- ▶ He, Heplus; Ne; Ar, Arplus; Kr; Xe;
- ▶ H, H<sub>2</sub>, Hmin, Hplus, H<sub>2</sub>plus, H<sub>3</sub>plus, H<sub>2</sub>Ocond, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, OHmin, OHplus, HO<sub>2</sub>min, H<sub>2</sub>Oplus, H<sub>3</sub>Oplus;;
- ▶ B, Bcond, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>cond;
- ▶ C, Ccond, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, Cmin, Cplus, C<sub>2</sub>min, C<sub>2</sub>plus, CO, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>plus, COplus;
- ▶ N, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, Nplus, N<sub>2</sub>plus, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>min, NO<sub>3</sub>min, NO, NOplus;
- ▶ O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Omin, Oplus, O<sub>2</sub>min, O<sub>2</sub>plus;
- ▶ Na, Nacond, Naplus, Na<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>cond, N<sub>2</sub>Ocond, Na<sub>2</sub>Oplus, NaHCO<sub>3</sub>cond, NaNO<sub>3</sub>cond, NaO, NaO<sub>2</sub>cond, NaOH, NaOHcond;
- ▶ Mg, Mgcond, Mgplus, MgO, MgOcond;
- ▶ Al, Alcond, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>cond;
- ▶ Si, Sicond, Siplus, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, SiO, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>cond;
- ▶ S, Scond, SO<sub>2</sub>;
- ▶ Cl, Cl<sub>2</sub>, ClO;
- ▶ Fe, Fecond, FeOcond, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>cond, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>cond, FeS, FeScond, FeS<sub>2</sub>cond;
- ▶ e;
- ▶ NH<sub>3</sub>; CH; CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>;
- ▶ Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub>, SiC, SiCcond, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, SiH, SiN;
- ▶ CH<sub>4</sub> (метан), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (этин, ацетилен), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (этан).

Всего 163 соединения на основе 17 элементов.

## Известна только энтальпия формирования

**Алканы** (насыщенные углеводороды, парафины):  $C_nH_{2n+2}$  ( $C_1H_4$  метан),  $C_2H_6$  (этан),  $C_3H_8$  (пропан),  $C_4H_{10}$  (бутан),  $C_4H_{10}$  iso (изобутан),  $C_5H_{12}$  (пентан),  $C_6H_{14}$ ,  $C_6H_{14}$  cond (гексан),  $C_7H_{16}$ ,  $C_7H_{16}$  cond (гептан),  $C_8H_{18}$  cond (октан);

**Алкены** (олефины, этиленовые углеводороды):  $C_2H_4$  (этен, этилен),  $C_3H_6$  propene (пропен, пропилен, метилэтилен);  $C_4H_8$ -1 alpha-butylene,  $C_4H_8$ -2 cis-beta-butylene,  $C_4H_8$ -3 trans-beta-butylene,  $C_4H_8$ -4 iso-butylene (бутен, бутилен, butene, butylene),  $C_5H_{10}$  cond (пентен),  $C_6H_{12}$  cond (гексен),  $C_{12}H_{24}$  cond (додецен);

**Алкины** (ацетиленовые углеводороды):  $C_2H_2$  (этин, ацетилен),  $C_3H_4$  propine (пропин, метилацетилен, аллилен),

$C_4H_6$  butine,  $C_4H_2$  butadin;

**Алкадиены** (диены):  $C_3H_4$  propadiene (propadiene, allene);

**Арены:**  $C_6H_6$  cond (бензол);

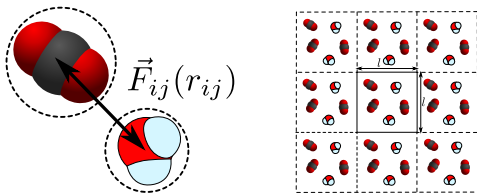
**Горючие материалы:** polyethylene cond,  $C_4H_8$  n cond (polyisobutylene),  $C_{18}H_{36}O_2$  cond (Stearic acid);  $C_3H_6N_6O_6$  cond (RDX),  $C_4H_8N_8O_8$  cond (HMX),  $C_5H_8N_4O_{12}$  cond (Petrn, Pentaerythritol Tetranitrate),  $C_6H_6N_6O_6$  cond (TATB),  $C_6N_6O_6$  cond (BTF),  $C_7H_5N_3O_6$  cond (TNT, Trinitrotoluene),  $C_{14}H_6N_6O_{12}$  cond (HNS, hexanitrostilbene),  $CH_3NO_2$  cond (Nitromethane NM),  $CN_4O_8$  cond cond (Tetranitromethane TNM),  $C_6H_6N_{12}O_{12}$  cond (hexanitrohexaazaisowurtzitane, CL-20, HNIV),  $H_4N_2O_3$  cond (Ammonium nitrate,  $(NH_4)(NO_3)$ ),  $ClH_4NO_4$  cond.

## Возможности программного комплекса (разреженные газы)

- ▶ Вычисление равновесного химического состава смеси газов и газозвесей на основе элементов  $H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Fe$  (более 160 соединений) в диапазоне температур 200 - 20 000 К.
- ▶ Учтена возможность формирования конденсированных фаз  $C, H_2O, S, SiO_2, Si, Fe, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS, FeS_2, Al, Al_2O_3$ .
- ▶ Вычисление ряда термодинамических параметров: давление, энтальпия, внутренняя энергия, теплоемкости, показатель адиабаты равновесный и замороженный.
- ▶ Определение термодинамических параметров горения при  $v=const$  и  $p=const$ .
- ▶ Построение равновесных и замороженных ударных адиабат.
- ▶ Определение параметров стационарных детонационных волн.



# Смесь плотных газов с фиксированным химическим составом. Молекулярная динамика небольших ансамблей



Численно решается задача классической молекулярной динамики при фиксированном химическом составе (3d  $NVT$  ансамбль, периодические граничные условия, Верле в скоростной форме).

Количество частиц  $N \approx 50$ , время усреднения параметров несколько  $1/\text{с}$ .

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

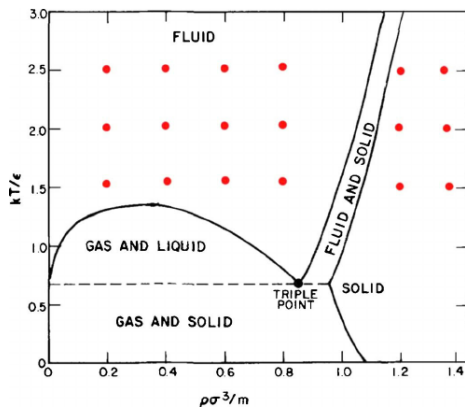
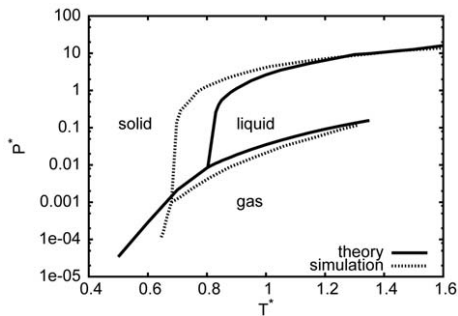
$U_{\text{exp-6}} = \frac{\epsilon}{1-6/\alpha} \left( \left( \frac{6}{\alpha} \right) \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r}{b} \right) \right] - \left( \frac{b}{r} \right)^6 \right)$  – потенциал exp-6.

Полное давление и внутреннюю энергию системы определяют по следующим соотношениям:

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

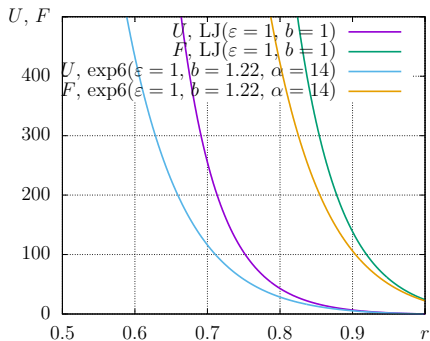
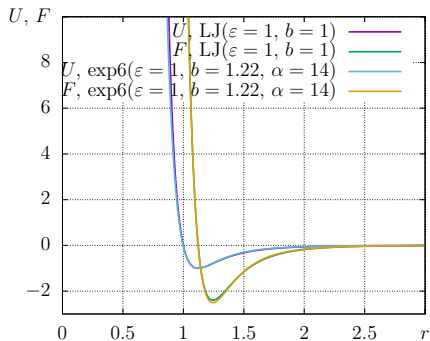
$$E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} U(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N N_i E_i(T).$$

# Фазовая диаграмма системы частиц взаимодействующих с потенциалом Леннарда-Джонса



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

## Сравнение потенциалов Леннарда-Джонса и exp6



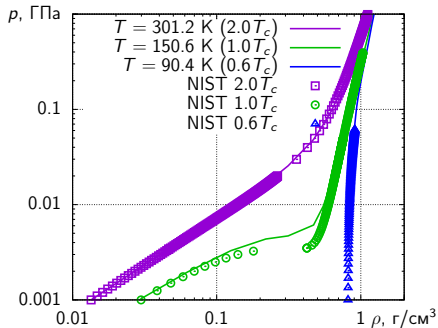
$U = 4\epsilon \left( \left( \frac{b}{r} \right)^{12} - \left( \frac{b}{r} \right)^6 \right)$  – потенциал Леннарда-Джонса,

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

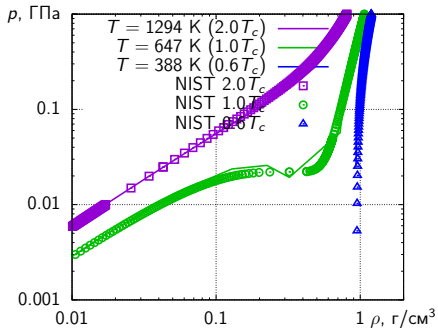
При отношении  $b_{\text{exp-6}}/b_{\text{LJ}} = 1.22$  потенциалы близки вблизи минимума.

## Калибровка потенциалов через критическую точку

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



$N_2$



$H_2O$

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

Калибровка в области параметров: давление от "0" до 1 ГПа, температура 100-1000 К.

## Химическое равновесии в смеси плотных газов (Reactive Monte Carlo).

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

При фиксированных  $V$  и  $T$  вероятность нахождения системы в состоянии с химическим составом  $N_i \sim \prod_i (q_i^{N_i} / N_i!) e^{-(U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i) + \sum_i N_i E_i(T)) / kT}$ .

Где  $q_i = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k / kT}$ .

Алгоритм поиска химического равновесия

- ▶ Поменять состав в соответствии с балансом химической реакции ( $1N_2$  заменить на  $2N$ ). Рассматриваются три состояния: прямая реакция, обратная реакция и исходный химический состав.
- ▶ Для каждого из трех состояний вычисляется полная энергия.
- ▶ С учетом статистического веса состояний определяются вероятности трех переходов. Производится выбор.
- ▶ Процедура повторяется до установления равновесия и получения нужной точности для усредняемых величин (давление и внутренняя энергия).

Удается рассмотреть относительно ограниченный набор химических компонент:  $C$ ,  $C_{cond}$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $H_2$ ,  $N$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $Al$ ,  $Al_{cond}$ ,  $Al_2O_{3cond}$ .

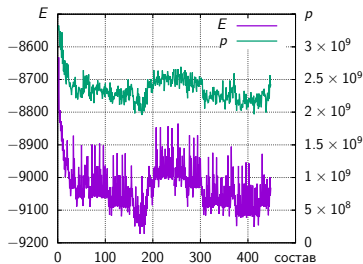
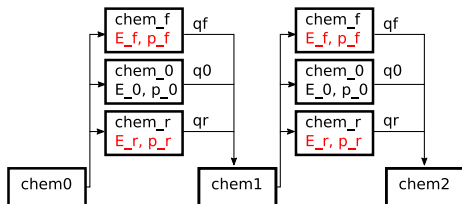
## Последовательность Маркова

Рассмотрим смесь из молекул вида  $A$  и  $B$  с возможной реакцией  $aA + bB = 0$ .  
 Рассмотрим вероятности трех состояний: с текущим составом  $w_0$ , после прямой реакции  $w_f$  и после обратной  $w_r$ .

$$\begin{array}{ll} \text{chem0} & N_A, N_B \\ \text{chemf} & N_A \rightarrow N_A + a, N_B \rightarrow N_B + b \\ \text{chemr} & N_A \rightarrow N_A - a, N_B \rightarrow N_B - b \end{array} \quad \begin{array}{l} w_0 = \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B}}{N_A! N_B!} e^{-\frac{E_0}{kT}} \\ w_f = \frac{q_A^{N_A+a} q_B^{N_B+b}}{(N_A+a)! (N_B+b)!} e^{-\frac{E_f}{kT}} \\ w_r = \frac{q_A^{N_A-a} q_B^{N_B-b}}{(N_A-a)! (N_B-b)!} e^{-\frac{E_r}{kT}} \end{array}$$

Вероятности переходов:

$$q_0 = w_0 / (w_0 + w_f + w_r), q_f = w_f / (w_0 + w_f + w_r), q_r = w_r / (w_0 + w_f + w_r).$$



## Вычисление термодинамических параметров смеси

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

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

Остальные характеристики вычисляются по термодинамическим соотношениям:

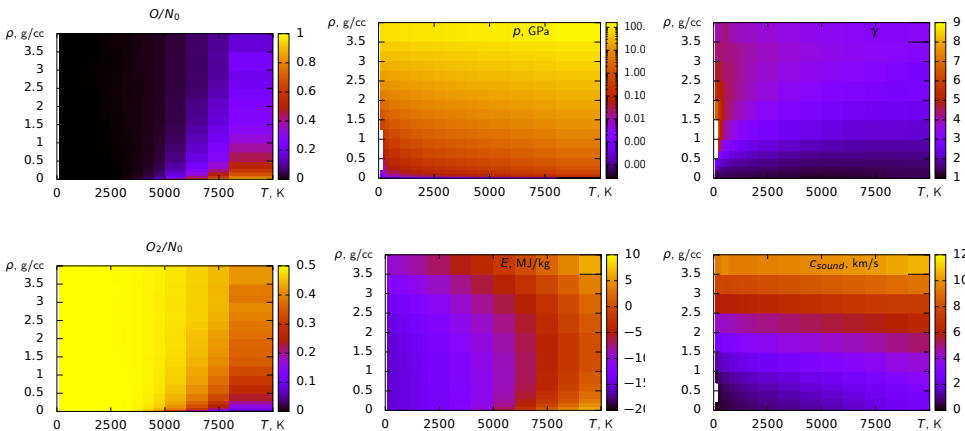
$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho,$$

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

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

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

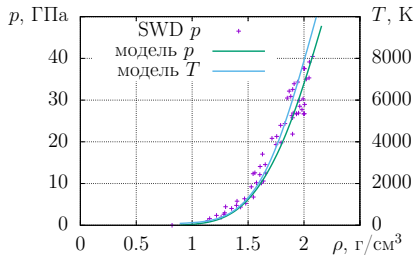
# Термодинамика смеси из $O$ и $O_2$



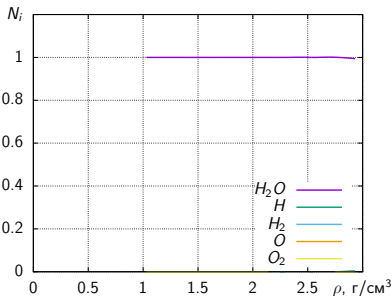
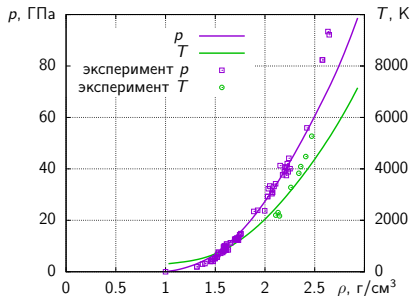
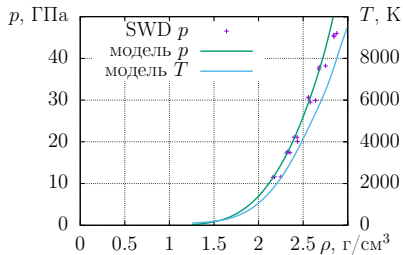


# Калибровка потенциалов через ударные адиабаты Гюгонио

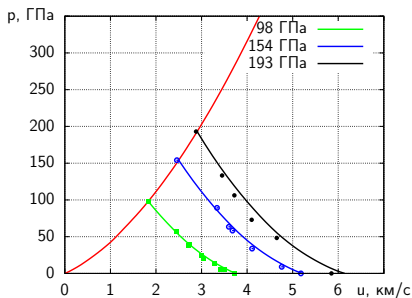
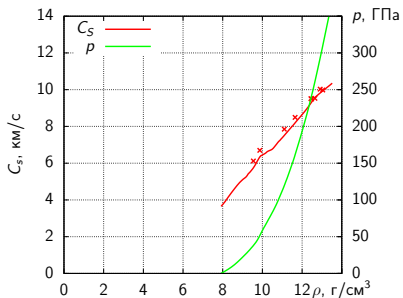
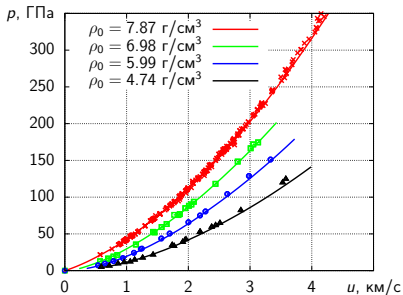
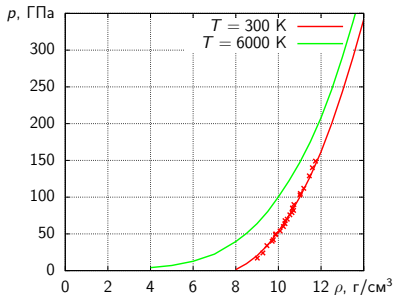
$N_2$ ,  $\rho_0 = 0.808 \text{ г/см}^3$ ,  $T_0 = 77.4 \text{ К}$



$O_2$ ,  $\rho_0 = 1.141 \text{ г/см}^3$ ,  $T_0 = 90.188 \text{ К}$

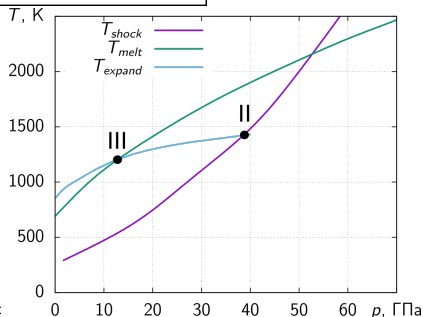
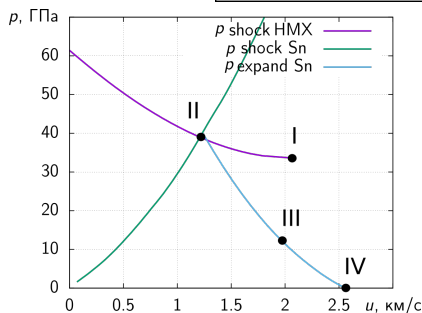
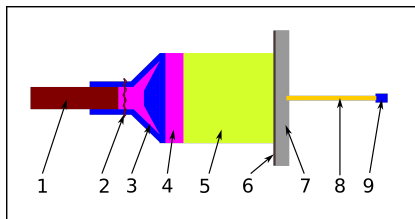


# Fe (железо)



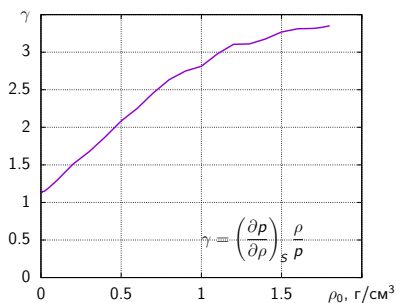
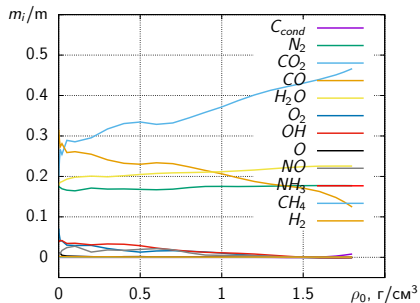
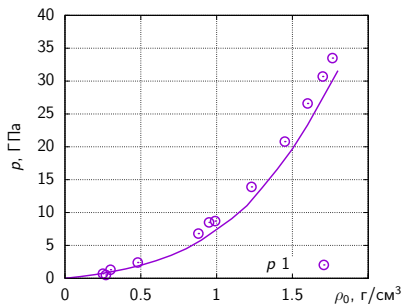
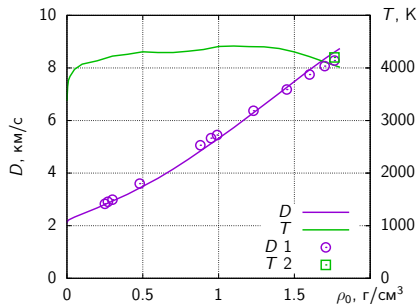
Алмазные наковальни, ударные волны, волны разрежения.

## Ударноволновое пыление олова (Sn)

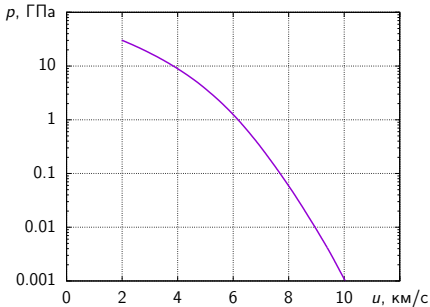
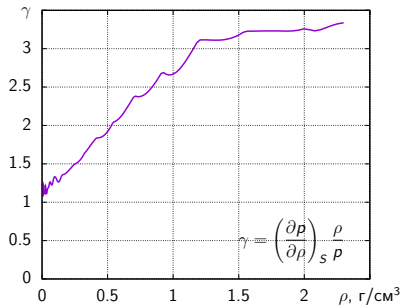
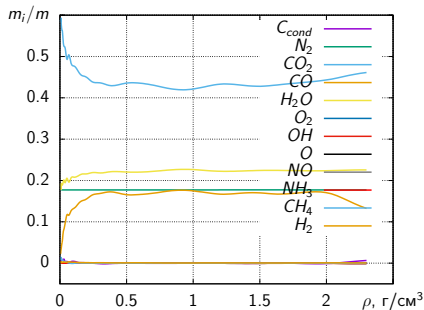
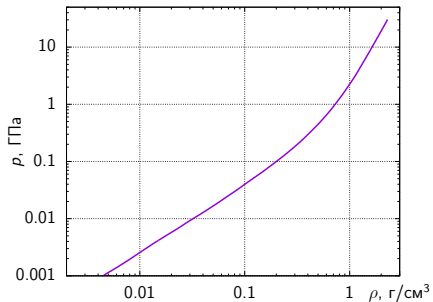


I – продукты детонации октогена, II – ударносжатые продукты детонации, (II, III, IV) – адиабата разгрузки ударносжатого олова, III – точка плавления.

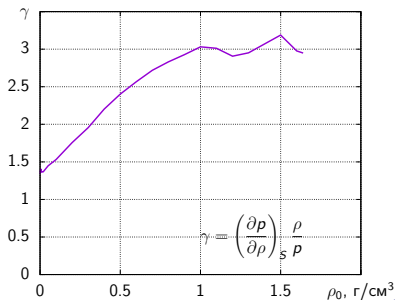
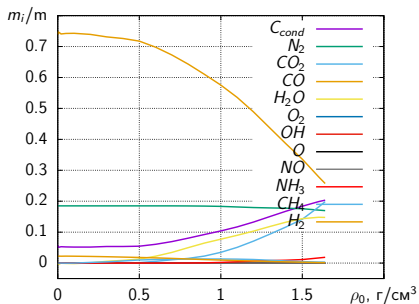
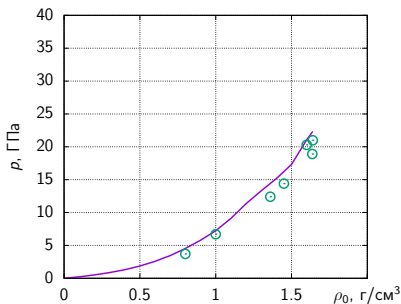
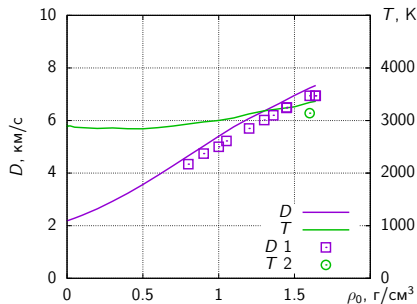
# Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для тэна ( $C_5H_8N_4O_{12}$ , $Q = -33.41$ МДж/кг)



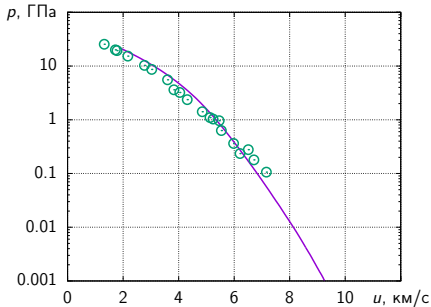
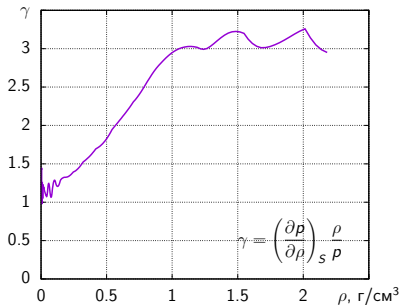
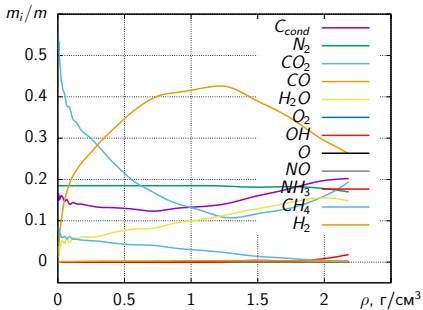
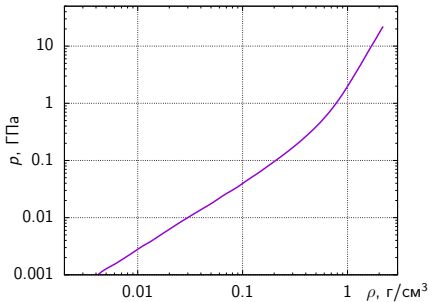
# Адиабата разгрузки продуктов детонации тэна ( $\rho_0 = 1.77 \text{ г/см}^3$ )



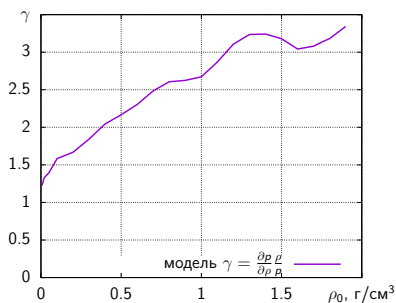
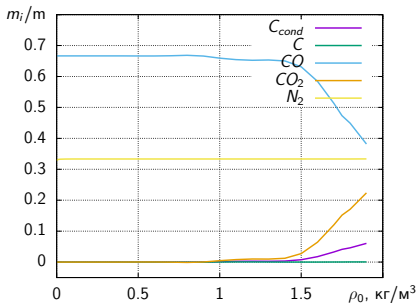
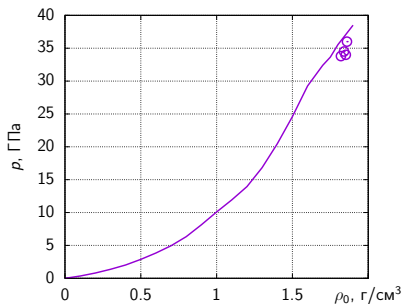
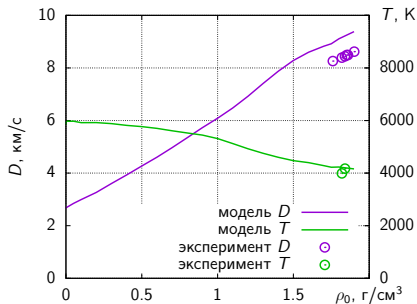
# Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для тнт ( $C_7H_5N_3O_6$ , $Q = -39.40$ МДж/кг)



# Адиабата разгрузки продуктов детонации тнт ( $\rho_0 = 1.6 \text{ г/см}^3$ )

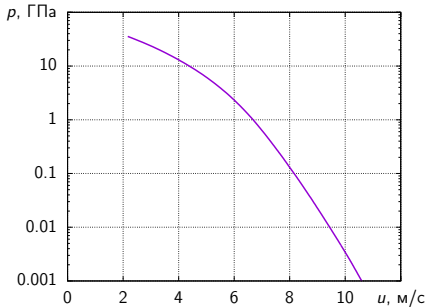
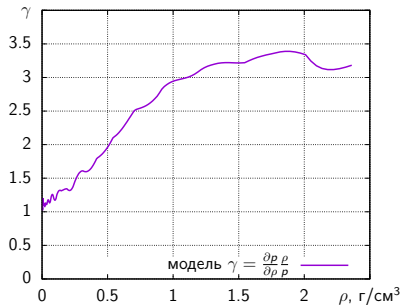
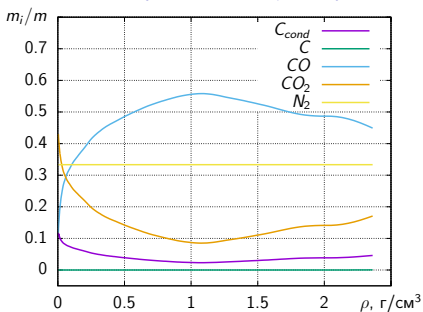
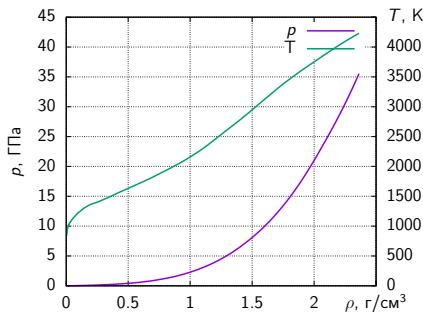


# Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для бтф ( $C_6N_6O_6$ , $Q = -31.49$ МДж/кг)

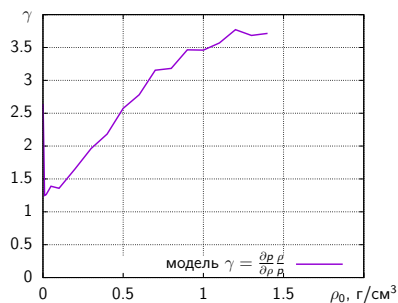
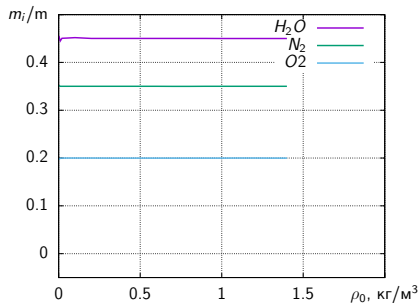
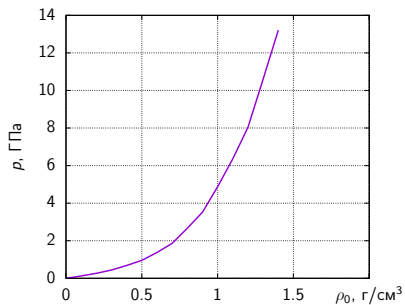
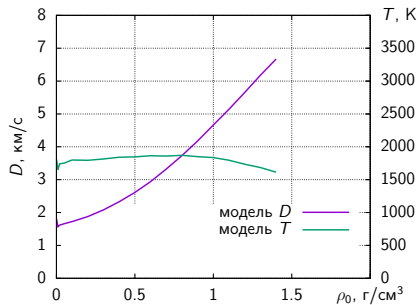




# Адиабата разгрузки продуктов детонации бтф ( $\rho_0 = 1.7 \text{ г/см}^3$ )

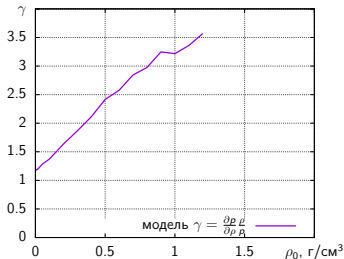
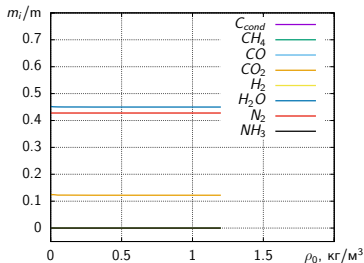
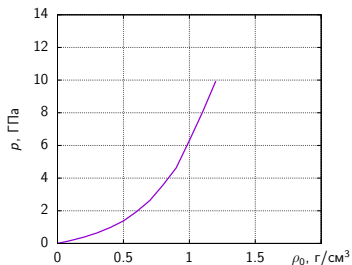
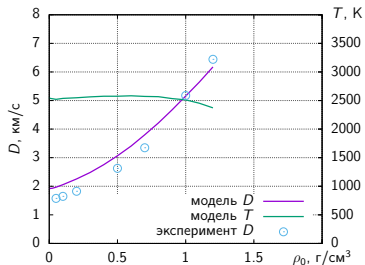


# Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для аммиачной селитры ( $[NH_4][NO_3]$ )



## Эмульсионное вв

Состав: 80, 4.67, 12 массовых частей  $H_4N_2O_3$ ,  $[CH_2]_n$  – парафин (стеарин  $C_{18}H_{36}O_2$ ),  $H_2O$  соответственно. Состав близок к соотношению соответствующему полному окислению компонент –  $1H_4N_2O_3 + 1/3CH_2 + 2/3H_2O = 1N_2 + 3H_2O + 1/3CO_2$ .



- ▶ Используя парный межчастичный потенциал, построена модель равновесной смеси химически реагирующих газов.
- ▶ Проведена калибровка модели в диапазоне низких давлений по фазовым переходам (жидкость - пар), в области больших давлений по ударным и детонационным адиабатам.
- ▶ Замороженные составы: Al, Mg, Fe, Sn, Ar, Ne, He, Kr.  
Равновесные смеси: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO.  
Энергетические материалы: petn, rdx, hmx, tnt, hns, tatb, tnm, nm, amonit, btf, cl20, emex, picric acid, dina, tetryl.
- ▶ Ограничения и дальнейшее развитие.

*Спасибо за внимание*

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