



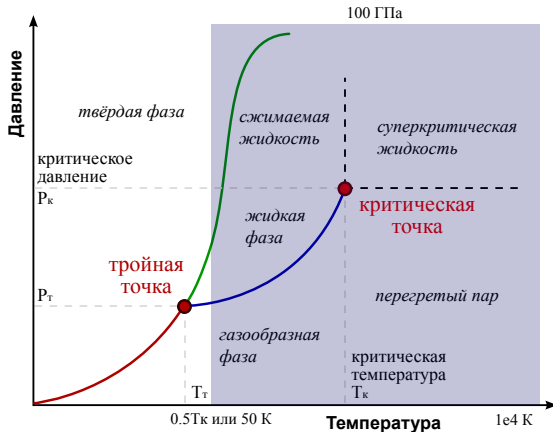
Уравнение состояния плотных реагирующих газов для описания ударных и детонационных волн

Прууэл Э.Р.
pru@hydro.nsc.ru

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

Март 2020 г.

Область существования модели



Моделируемые явления.

- ▶ Химические реакции.
- ▶ Взаимодействие молекул.
- ▶ Фазовые переходы.

Уравнение состояния разреженных газов

$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}$ – 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 термодинамических параметров химических компонент.

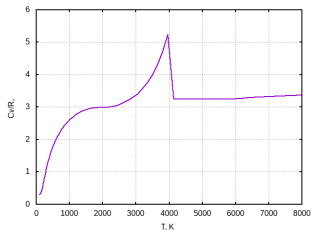
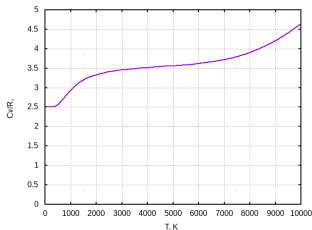
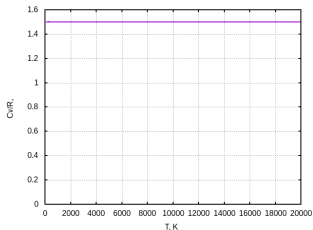
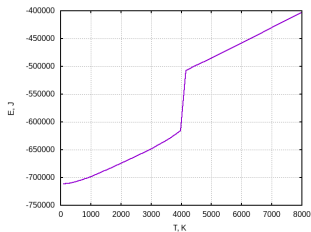
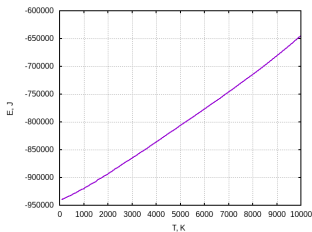
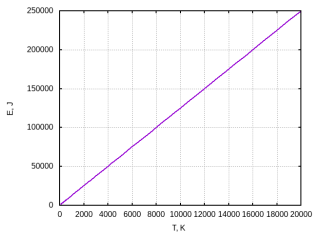
- ▶ В.П. Глушко Термодинамические свойства индивидуальных веществ (!!), D. Stall.
- ▶ NIST Chemistry WebBook. Термодинамические данные для 7 000 соединений.
- ▶ NASA online CEA. Термодинамические и газодинамические расчеты для 2 000 химических соединений.

$E_i(T) = E_i'(T) + E_i^0$ – 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 химической компоненты



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

Определение термодинамических характеристик смеси газов

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:

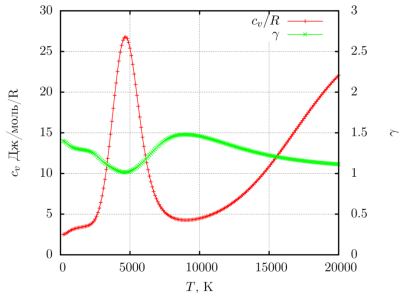
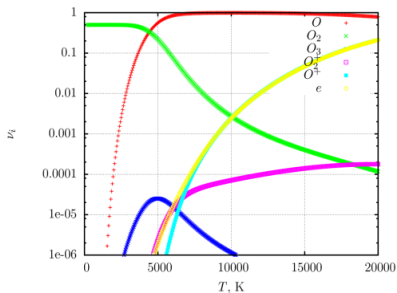
$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho,$$

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

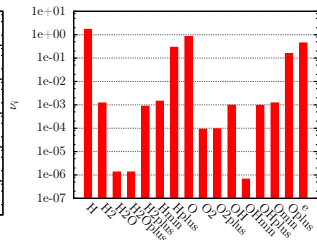
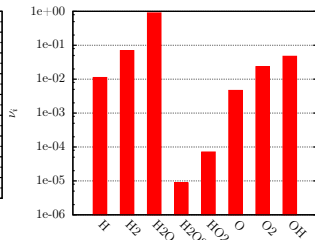
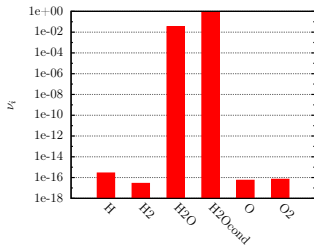
$$c_{sound} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left(\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right)^{1/2},$$

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

Примеры определения химического состава смесей



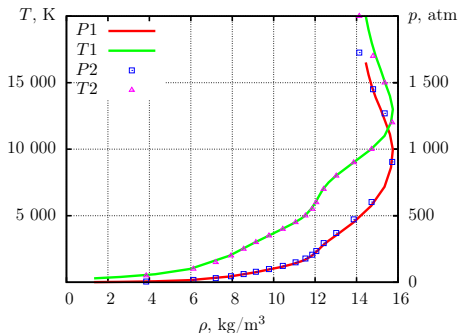
Параметры равновесной смеси на основе кислорода.



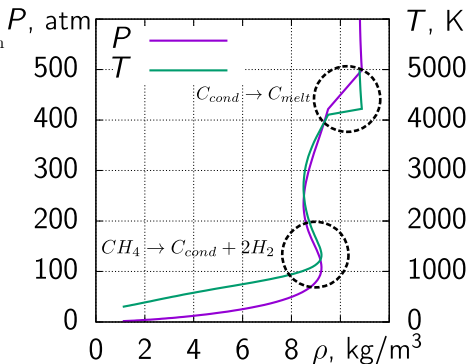
Равновесный химический состав смеси с брутто составом $2H + O$ (вода) при температуре 300, 3 000 and 20 000 K. При плотности 1 кг/м^3 .

Ударные волны. Адиабата Гюгонио

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

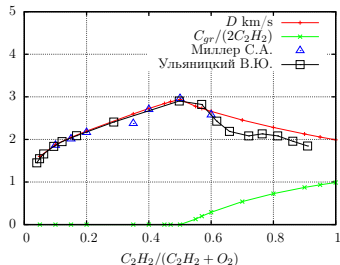
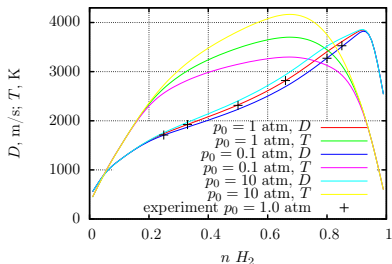
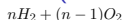


Ударная волна в атмосфере сухого воздуха: состав 0.78084 N_2 , 0.20946 O_2 , 0.00932 Ar , 0.0004 CO_2 ,
 $p_0 = 101325$ Па, $T_0 = 298.15$ К.



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

Детонационные волны ($D = u + c$)



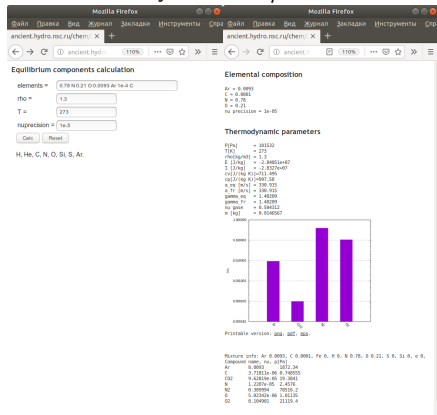
Детонация газовых смесей водорода и ацетилена с кислородом.

Состав смеси	D_e , м/с эксперимент	D_c , 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

Для широкого круга явлений предположение химического равновесия вполне приемлемо!

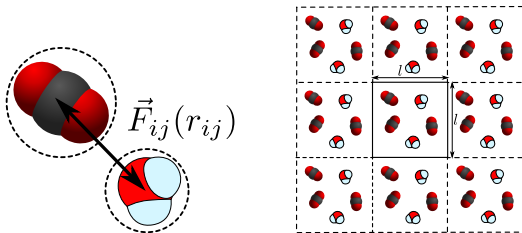
Калькулятор термодинамических параметров с web интерфейсом

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 K.
- ▶ 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 $C, H_2O, S, SiO_2, Si, Fe, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS, FeS_2$.

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



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 l/c .

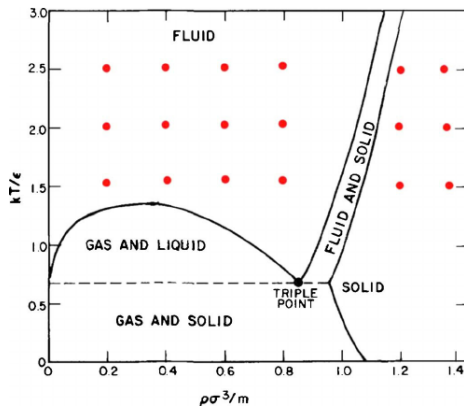
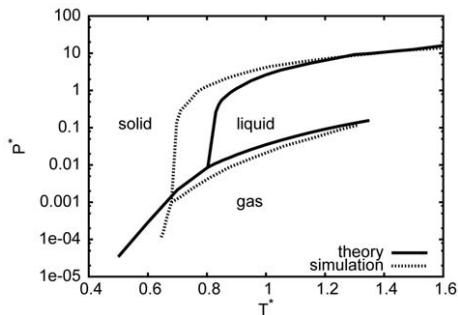
$U = 4\varepsilon \left(\left(\frac{b}{r} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right)$ – потенциал Леннарда-Джонса,

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

Полное давление и внутреннюю энергию системы определяют по следующим соотношениям: $PV = NkT - 1/6 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} r_{ij} F(r_{ij})$,

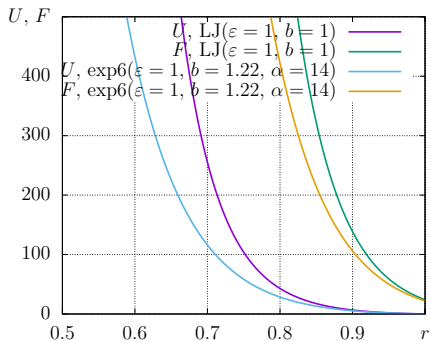
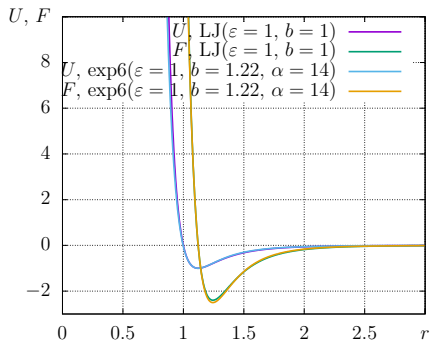
$E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{\infty} U(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N N_i E_i(T)$.

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,

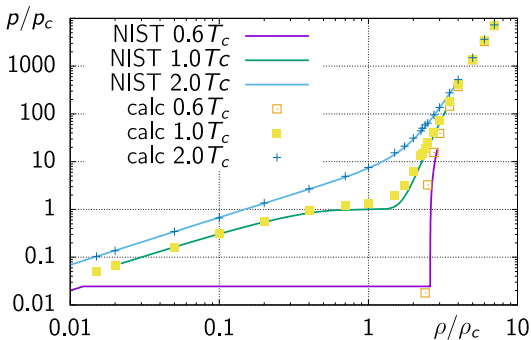
$U_{\text{exp-6}} = \frac{\epsilon}{1-6/\alpha} \left(\left(\frac{6}{\alpha} \right) \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{b} \right) \right] - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right)$ – потенциал exp-6.

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

Калибровка потенциалов через критическую точку

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

$$N_2, \quad T_c = 126 \text{ K}, \quad p_c = 0.0034 \text{ GPa}, \quad \rho_c = 313 \text{ kg/m}^3$$



"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 100-1000 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 $N_i - \prod_i ((f_i(T)V)^{N_i} / N_i!) e^{-(U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i) + \sum_i N_i E_i(T)) / kT}$.

Строится последовательность Маркова из состояний с разным химическим составом. По теореме о локальном равновесии определяются вероятности переходов.

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 .

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:

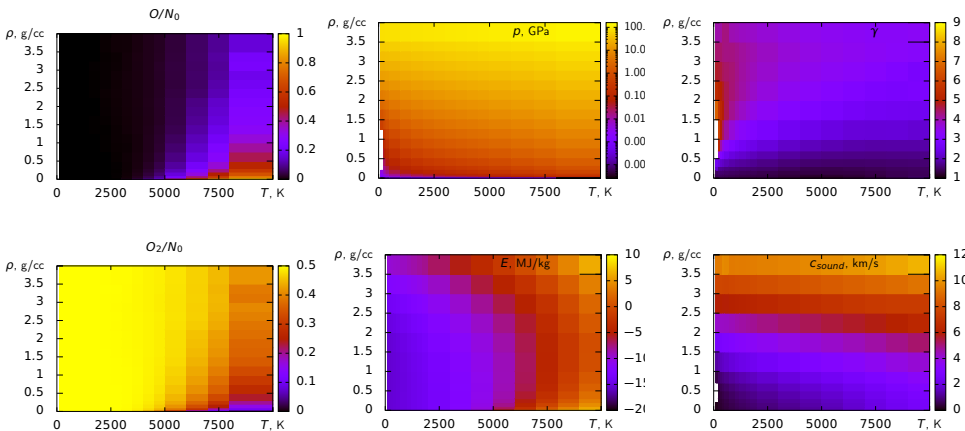
$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho,$$

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

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

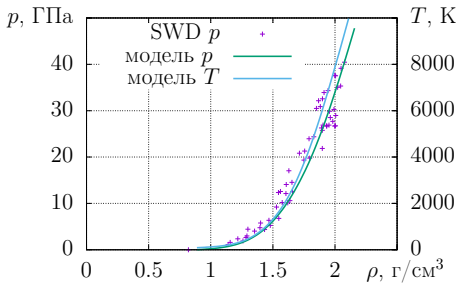
$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \frac{\rho}{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v} \frac{\rho}{p}.$$

Термодинамика смеси из O и O_2

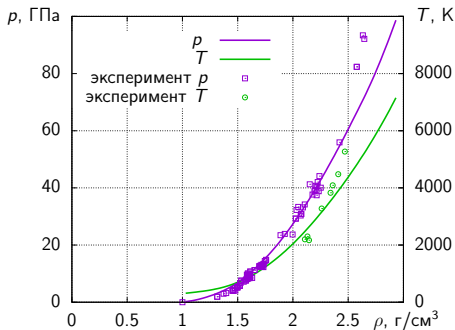
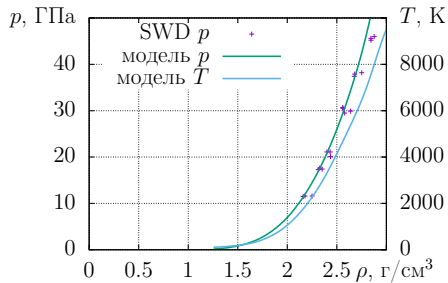


Калибровка потенциалов через ударные адиабаты Гюнио

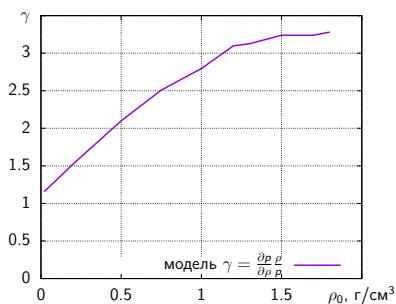
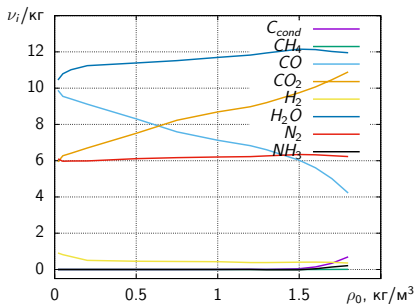
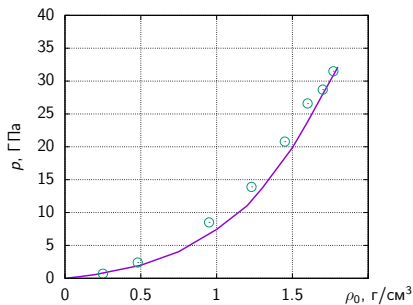
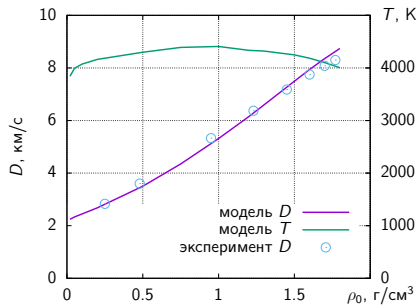
N_2 , $\rho_0 = 0.808 \text{ г/см}^3$, $T_0 = 77.4 \text{ K}$



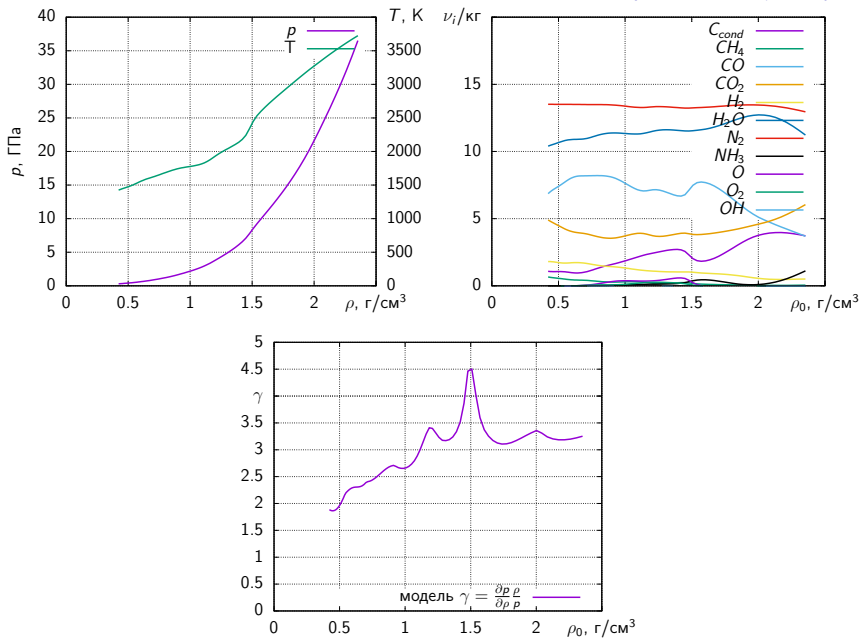
O_2 , $\rho_0 = 1.141 \text{ г/см}^3$, $T_0 = 90.188 \text{ K}$



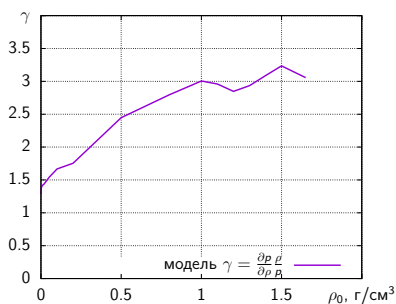
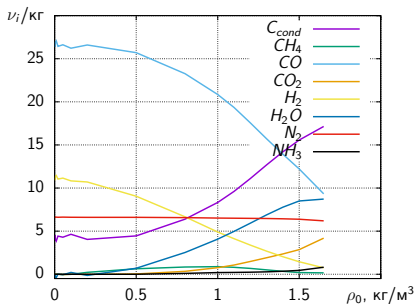
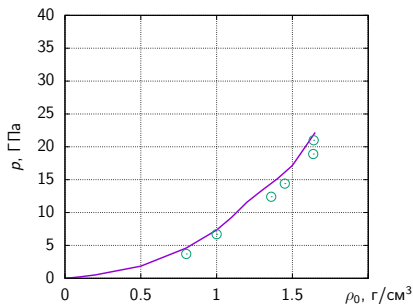
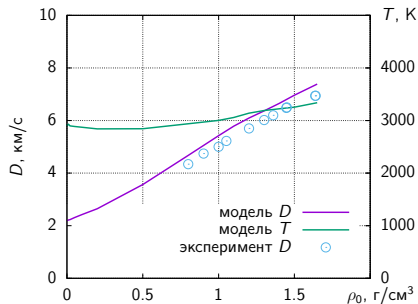
Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для тэна ($C_5H_8N_4O_{12}$, $Q = -33.41$ МДж/кг)



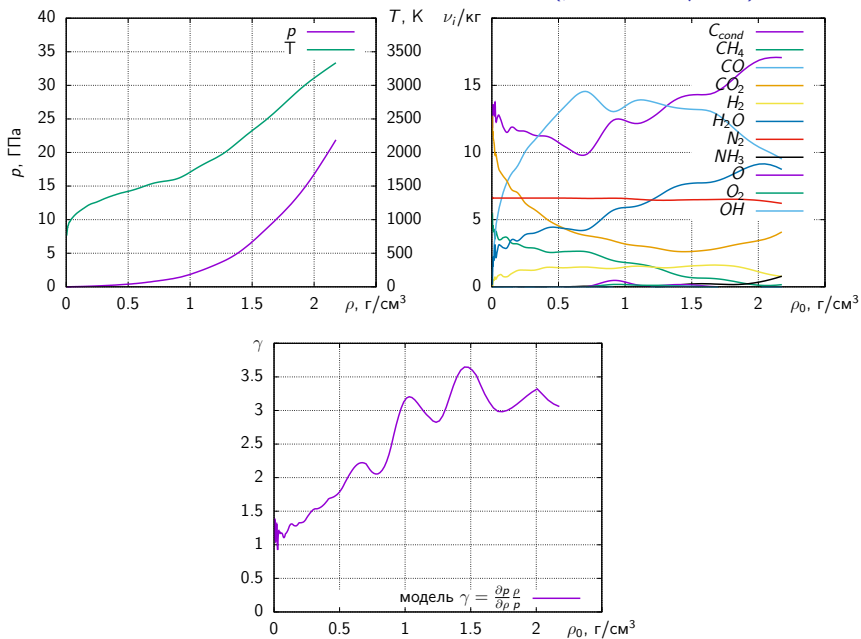
Адибата разгрузки продуктов детонации гексогена ($\rho_0 = 1.7 \text{ г/см}^3$)



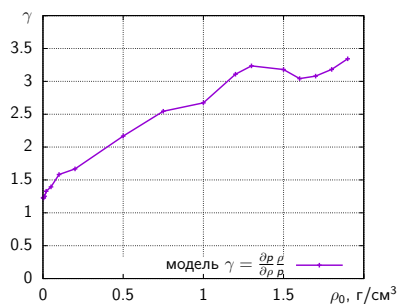
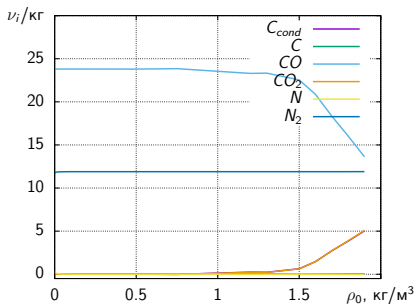
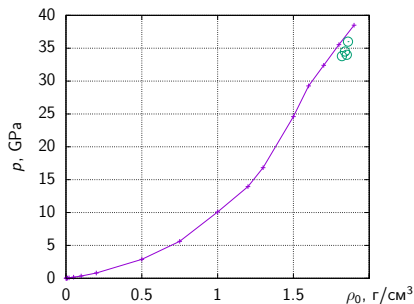
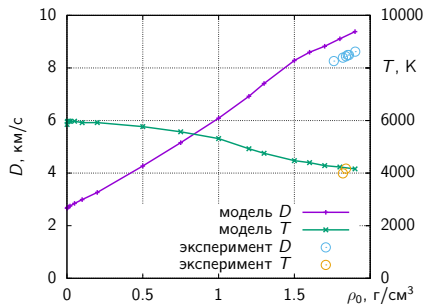
Зависимость параметров детонации Чепмена-Жуге от начальной плотности для тнт ($C_7H_5N_3O_6$, $Q = -39.40$ МДж/кг)



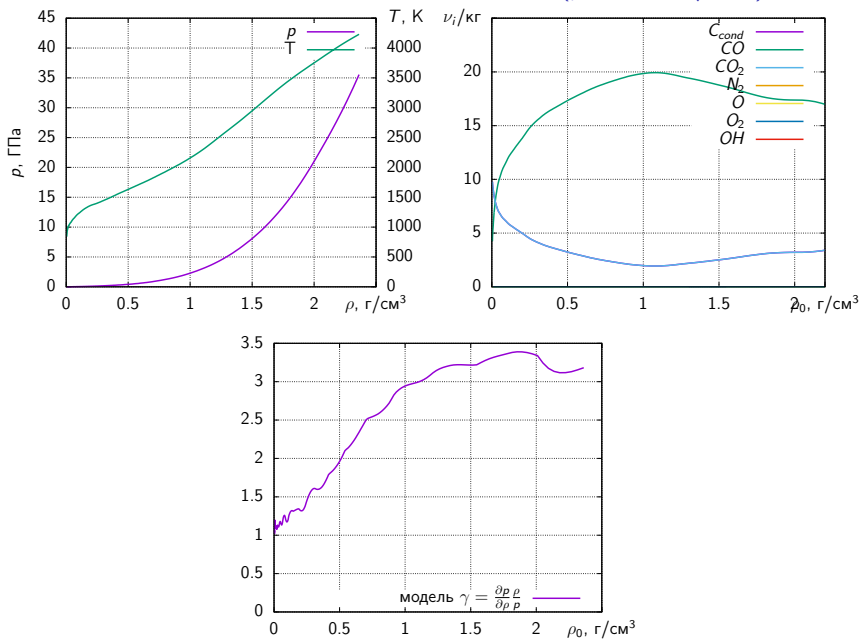
Адибата разгрузки продуктов детонации тнт ($\rho_0 = 1.6 \text{ г/см}^3$)



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



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



- ▶ Ядро: C++, openMP, gcc -O3, GNU Scientific library.
- ▶ Тесты: bash, python.
- ▶ Ssh, mc, mcedit, gedit, sshfs (user@nks-1p.sccc.ru: /home/user/sscc -o IdentityFile=/home/user/.ssh/id_rsa_sccc).

Пожелания:

- ▶ Неконтролируемые "подвисания" (возможно файловая система).
- ▶ Получение информации об эффективности параллельного исполнения программы.
- ▶ Расширенные настройки управления очередью исполнения.

- ▶ 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.
- ▶ Ограничения и дальнейшее развитие.

Спасибо за внимание

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