



## Ударные волны и течения с химическими реакциями

Прууэл Э.Р.  
pru@hydro.nsc.ru

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

## Законы сохранения в сплошной среде

Газовая динамика как наука закончилась.

$\rho$  – плотность вещества,

$\vec{v}$  – массовая скорость,

$p$  – давление,

$e' = e + \rho v^2/2$  – полная объемная энергия,

$e$  – внутренняя объемная энергия.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0;$$

$$\frac{\partial \rho v_k}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v_k \vec{v}) + \frac{\partial p}{\partial x_k} = 0, k = 1, 2, 3;$$

$$\frac{\partial e'}{\partial t} + \operatorname{div}((e + \rho v^2/2 + p)\vec{v}) = 0;$$

$$p = p(e, \rho).$$

...

Вклады вязкости, диффузии и теплопроводности для широкого круга задач "малы". Базовые искомые переменные –  $\rho$ ,  $\rho \vec{v}$  и  $e'$ . Они определяются на новом временном шаге, все остальные параметры течения определяются через них.

Достижения и проблемы!?

## Уравнения состояния. Больцмановский идеальный газ

Хорошо если  $p = nkT$  или  $p = e(\gamma - 1)$ . Проблема внутренних степеней свободы одиночной молекулы.

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 перепишем сумму по всем состояниям системы через сумму по всем состояниям одной молекулы

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

Или для больших  $N$

$$F = -NkT \ln \frac{e}{N} \sum e^{-\varepsilon_k/kT}.$$

Энергию молекулы можно записать в виде

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

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

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

Если известны  $\epsilon'_k$  – можно вычислить свободную энергию молекулы (равновесную) и всей однокомпонентной системы. Для этого необходимы подходы квантовой химии (gaussian, gamess ...).

Свободная энергия  $F$  зависит "только" от температуры!

Для описания одного типа молекул необходимо затабулировать одну функцию от одного параметра. Это вполне приемлемо.

## Термодинамическая модель смеси газов с замороженным химическим составом

$h_i(T)$  – зависимость энтальпии 1 моля вещества от температуры в "стандартном состоянии" ( $p_0 = 101325$  Па).

$$H(T, p) = \left[ \begin{array}{l} \sum_i \nu_i h_i(T) \\ \sum_i \nu_i h_i(T) + (p - p_0) V_{cond i} \end{array} \right] \quad \text{– полная энтальпия системы.}$$

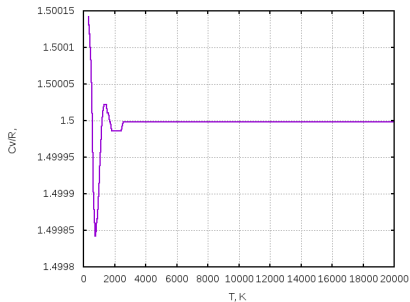
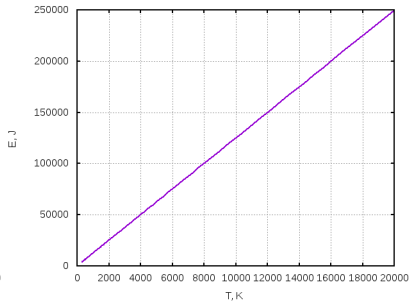
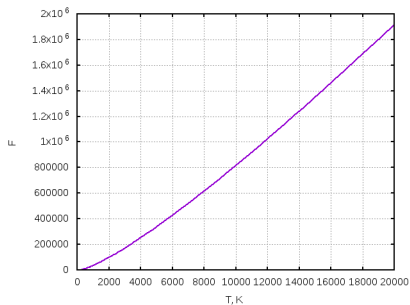
$$E(T) = \left[ \begin{array}{l} \sum_i \nu_i (h_i(T) - RT) \\ \sum_i \nu_i h_i(T) - p_0 V_{cond i} \end{array} \right] \quad \text{– полная энергия системы.}$$

Плотность конденсированной фаза считается постоянной.

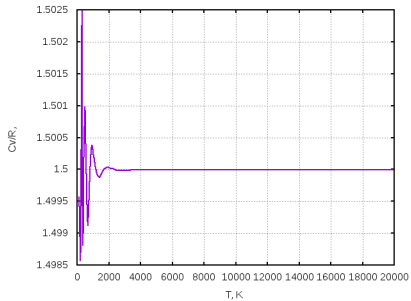
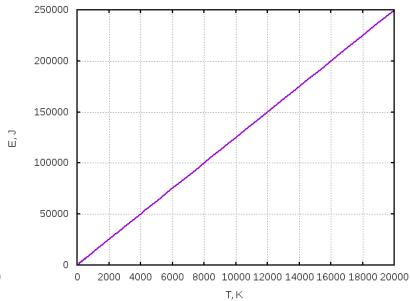
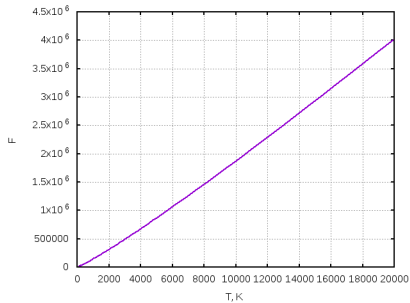
$p = \nu_{gase} RT / V_{gase}$  – давление, где  $V_{gase} = V - \sum_i V_{cond i}$ .

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad \gamma_f = c_p / c_v, \quad c_f = (\gamma_f p / \rho)^{1/2}.$$

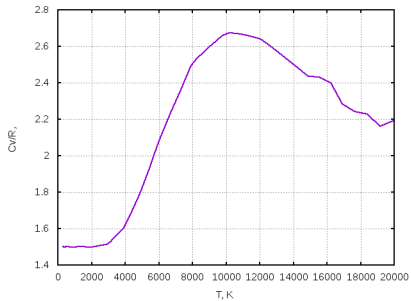
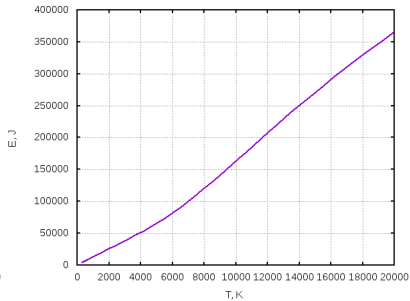
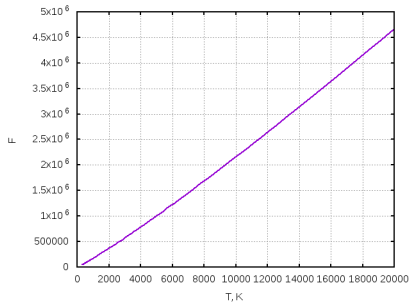
- ▶ В.П. Глушко, Д. Сталл.
- ▶ NIST Chemistry WebBook. Термодинамические данные для 7000 соединений.
- ▶ NASA online CEA. Термодинамические и газодинамические расчеты для 2000 соединений.



Свободная энергия, внутренняя энергия и теплоемкость свободного электрона.

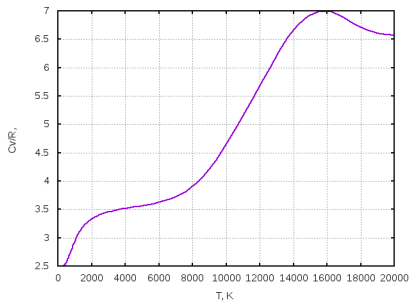
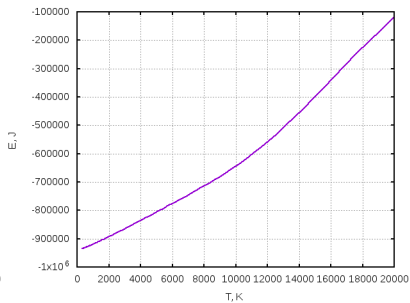
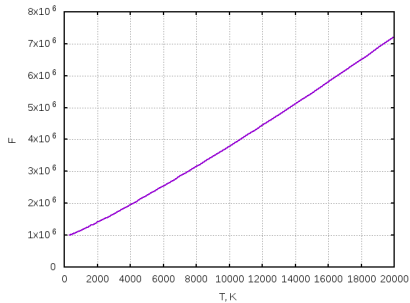


Свободная энергия, внутренняя энергия и теплоемкость атома гелия *He*.

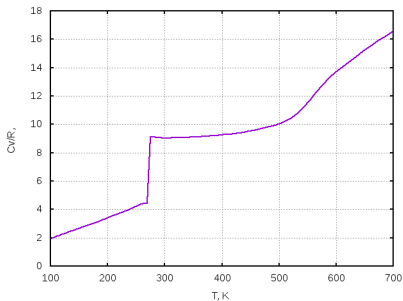
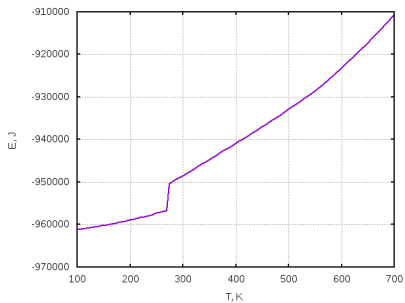
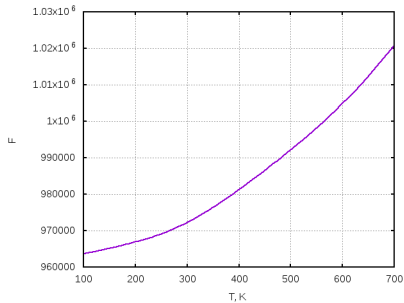


Свободная энергия, внутренняя энергия и теплоемкость атома азота  $N$ .

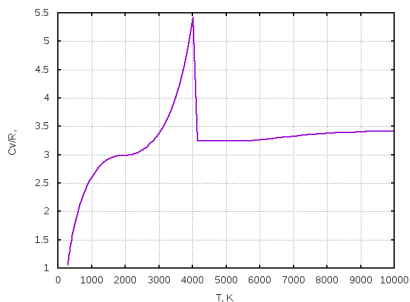
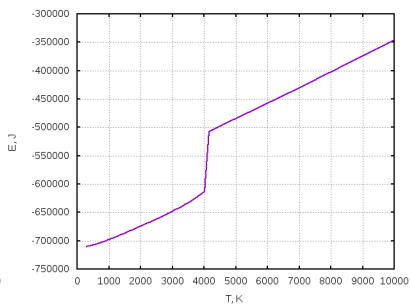
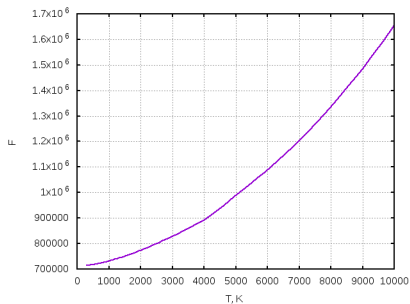




Свободная энергия, внутренняя энергия и теплоемкость молекулы азота  $N_2$ .



Свободная энергия, внутренняя энергия и теплоемкость конденсированной воды  $H_2O_{cond}$  (лед, жидкая вода).



Свободная энергия, внутренняя энергия и теплоемкость конденсированного углерода  $C_{cond}$  (графит, жидкий углерод).

## Термодинамическая модель реагирующих разреженных газов

Свободная энергия одной компоненты

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

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

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

Равновесию соответствует минимум свободной энергии при варьировании химического состава.

Пример химической реакции  $H_2 = H + H$ .

$F(N_{H_2}, N_H, V, T) = F_{H_2}(N_{H_2}, V, T) + F_H(N_H, V, T)$  – свободная энергия смеси.

$2N_{H_2} + N_H = N_{H_0}$ , или  $\delta N_H = 1\delta$  и  $\delta N_{H_2} = -2\delta$  – баланс компонент.

Подход позволяет однообразно описывать химические реакции, ионизацию, фазовый переход жидкость-пар.

При таком подходе, определяющими переменными является плотность  $\rho$  и температура  $T$ . По ним определяется равновесный химический состав и по приведенным соотношениям вычисляется давление –  $p(\rho, T)$  и внутренняя энергия  $e(\rho, T)$ .

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

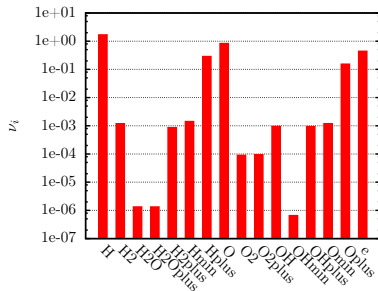
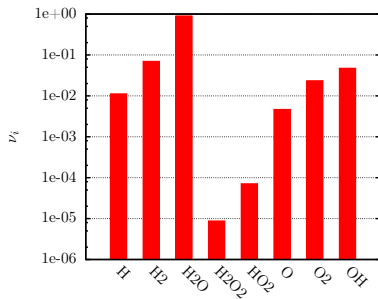
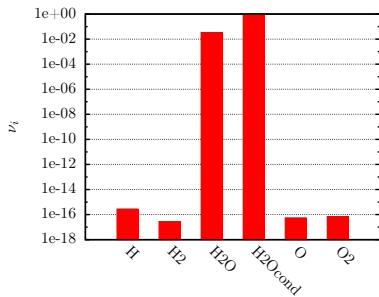
Вычисляются через соответствующие термодинамические соотношения:

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

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

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

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



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 волны

Законы сохранения на разрыве:

$$[\rho v] = 0,$$

$$[\rho v^2 + p] = 0,$$

$$[v(e + \rho v^2/2 + p)] = 0.$$

Ударная адиабата Гюгонио –

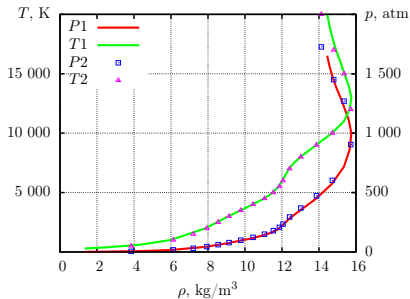
$$h - h_0 = (p - p_0)(1/\rho + 1/\rho_0)/2.$$

Сложное, нелинейное уравнение. Есть свобода выбора определяющих и зависящих переменных.

Можно задать интенсивность ударной волны температурой  $T_{shock}$  за фронтом. Тогда получаем нелинейное уравнение на плотность за фронтом –

$$h(T_{shock}, \rho) - h_0 = (p(T_{shock}, \rho) - p_0)(1/\rho + 1/\rho_0)/2.$$

По заданной температуре и найденной плотности определяем все необходимые параметры по приведенным соотношениям.



Ударная волна в атмосфере.

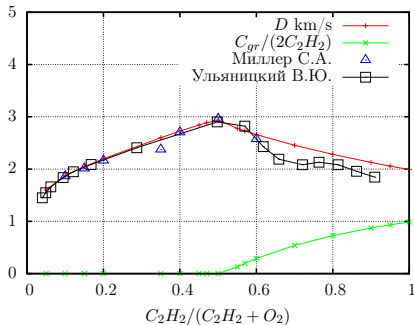
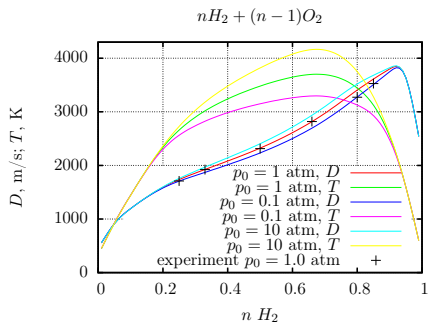
[www.ancient.hydro.nsc.ru/chem](http://www.ancient.hydro.nsc.ru/chem). Ударные и детонационные волны, газовзвеси, возможность формирования газовых компонент: Ar,  $\text{Ar}^+$ , C2,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2^+$ , C3,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , C4,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , C5, Ccond, C,  $\text{CH}_4$ , CH,  $\text{C}^-$ , CN,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2^+$ , CO,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ , e,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Ocond}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3^+$ , H, He,  $\text{He}^+$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_3$ , 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,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_3$ ,  $\text{SiC}_2$ ,  $\text{SiCcond}$ , SiC,  $\text{SiCgase}$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Sicond}$ , Si,  $\text{Si}_2\text{gase}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ , SiH,  $\text{SiH}_2\text{liq}$ , 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.



# Тестирование по газодинамическим течениям: детонационные волны

Детонация – ударная волна с условиями Чепмена-Жуге ( $D = u + c$ ).



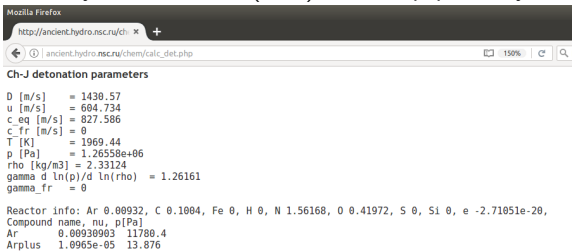
Детонация смесей водорода и ацетилена с кислородом ( $D = u + c$ ).

# Программный комплекс с web интерфейсом

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

- ▶ Вычисление равновесного химического состава смеси газов на основе элементов H, He, C, N, O, Si, S, Ar, Fe 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<sub>2</sub>O, S, SiO<sub>2</sub>, Si, Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>.

Детонация взвеси угольной пыли (10%) в атмосфере воздуха.



The screenshot shows a Mozilla Firefox browser window with the URL `http://ancient.hydro.nsc.ru/chem/calc_det.php`. The page title is "Ch-J detonation parameters". The main content displays a list of calculated parameters:

```
D [m/s] = 1430.57
u [m/s] = 604.734
c_eq [m/s] = 827.586
c_fr [m/s] = 0
T [K] = 1969.44
p [Pa] = 1.26558e+06
rho [kg/m3] = 2.33124
gamma d ln(p)/d ln(rho) = 1.26161
gamma_fr = 0
```

Below the parameters, there is a "Reactor info" section with the following data:

```
Reactor info: Ar 0.00932, C 0.1004, Fe 0, H 0, N 1.56168, O 0.41972, S 0, Si 0, e -2.71051e-20,
Compound name, nu, p[Pa]
Ar 0.00930903 11780.4
Arplus 1.0965e-05 13.876
```

## Требуются волонтеры

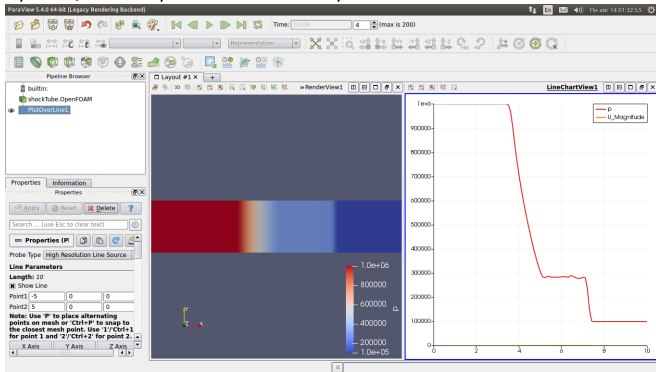
Есть заинтересованность в сотрудничестве:

- ▶ со специалистами в области химии для тестирования и проверки работы комплекса;
- ▶ со специалистами в области квантовых расчетов энергетических характеристик химических соединений для расширения базы данных;
- ▶ со специалистами по численным методам для проведения газодинамических расчетов интенсивных течений;
- ▶ со специалистами информационных технологий для разработки python интерфейса и расширения функциональных возможностей.

В решателе rhoCentralFoam (Solver CompressibleFlow/rhoCentralFoam) реализована схема центральных разностей Курганова-Тадмора.

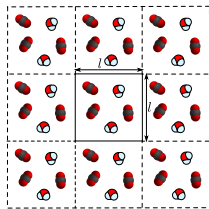
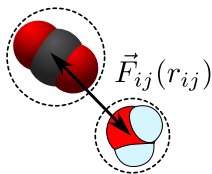
Alexander Kurganov, Eitan Tadmor. New High-Resolution Central Schemes for Nonlinear Conservation Laws and Convection–Diffusion Equations. Journal of Computational Physics 160, 241–282 (2000) doi:10.1006/jcph.2000.6459.

Есть пример вычисления распада разрыва –  
/tutorials/compressible/rhoCentralFoam/shockTube.



Задача: научиться заменять уравнение состояния на необходимое.

## 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:

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

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

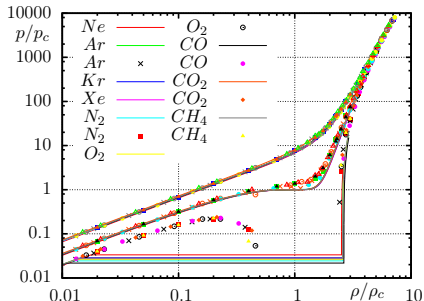
$$c_{sound} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left(\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right)^{1/2},$$

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

# Калибровка потенциалов. Критическая точка

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

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

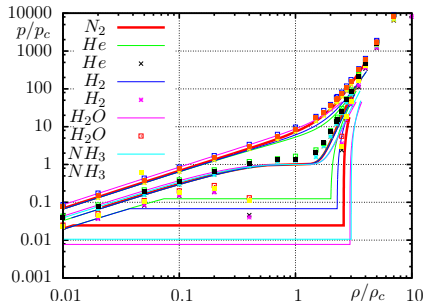


"Хорошие" вещества.

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

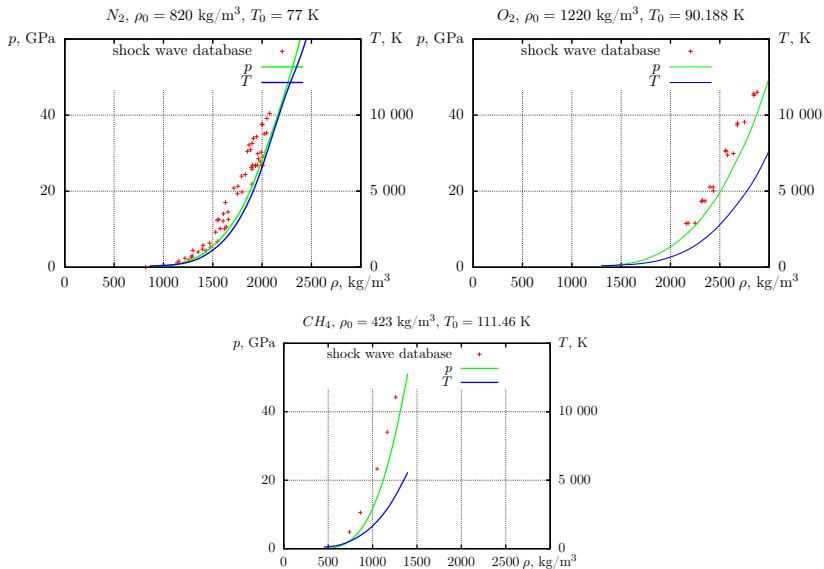
Диапазон калибровки: давление от "0" до 1 ГПа, температура 100 – 10 000 К.

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



"Плохие" вещества.

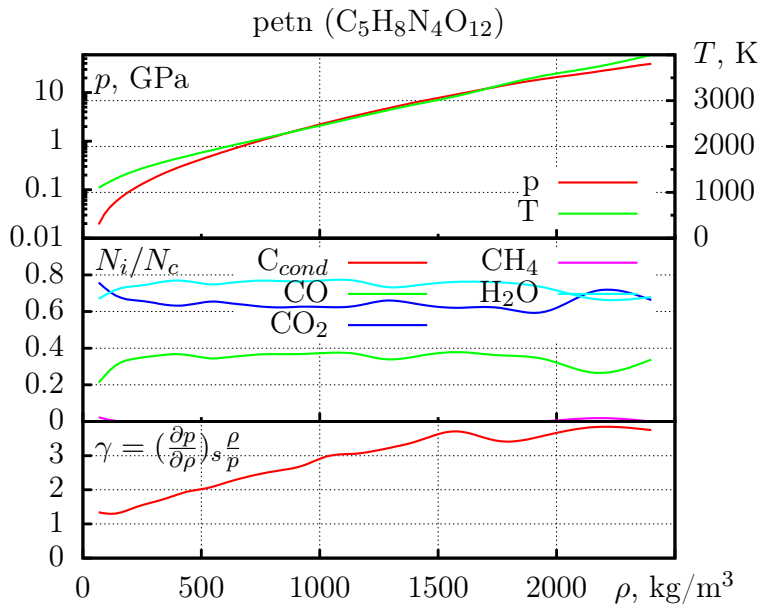
## Калибровка потенциалов. Ударные волны



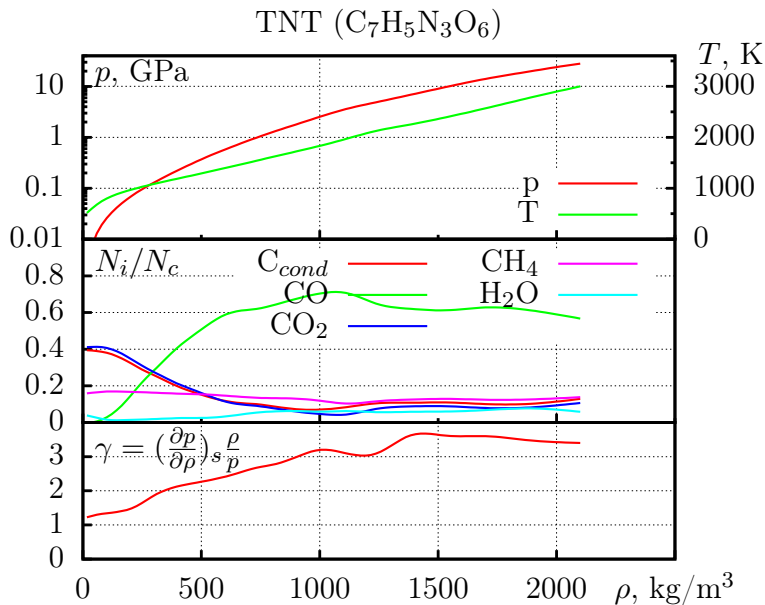
Не удастся одним набором параметров потенциалов хорошо описать весь диапазон. Для низких давлений Леннард-Джонс, для высоких ехр-6.



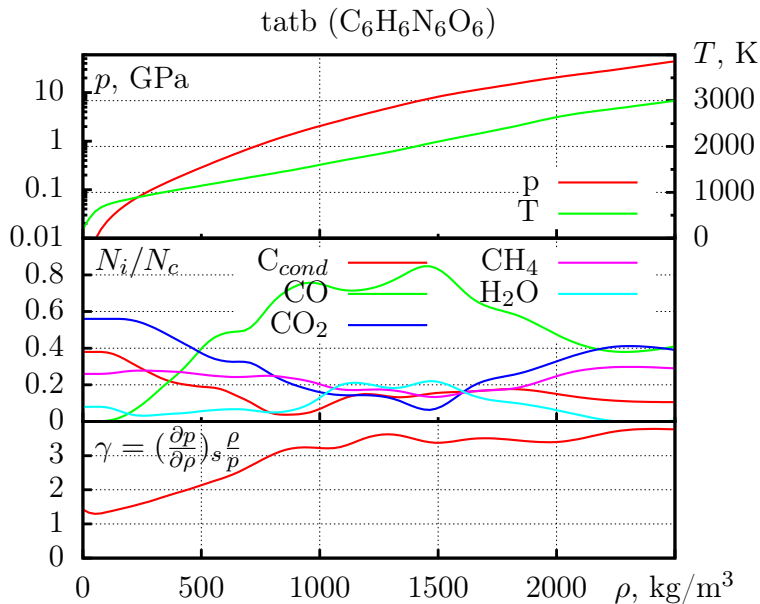
Адиабата разгрузки продуктов детонации (тэн,  $\rho_0 = 1770 \text{ kg/m}^3$ )



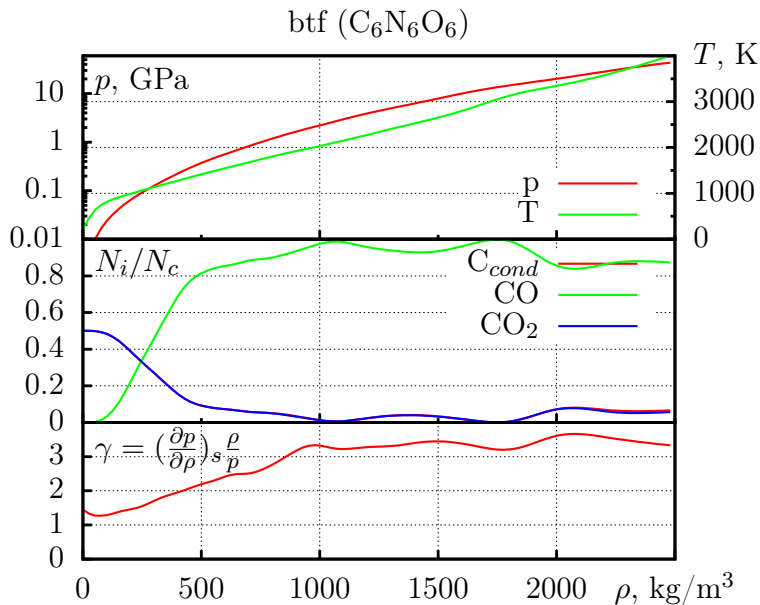
Адиабата разгрузки продуктов детонации (ТНТ,  $\rho_0 = 1600 \text{ kg/m}^3$ )



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



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



Спасибо за внимание