

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет»
(Новосибирский государственный университет, НГУ)**

Физический факультет

**Квалификационная работа на соискание
степени магистра**

Кафедра физики сплошных сред

Бондаренко Татьяна Андреевна

**УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ, УДАРНЫЕ И ДЕТОНАЦИОННЫЕ
АДИАБАТЫ ГАЗОВ С УЧЕТОМ ДИССОЦИАЦИИ, ИОНИЗАЦИИ И
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

Научный руководитель: к.ф.-м. н. Прууэл Эдуард Рейнович

Новосибирск – 2013 год

Содержание

1.	Введение.....	3
2.	Определение термодинамических параметров.....	6
	2.1 Параметры одной компоненты.....	6
	2.2 Параметры равновесной смеси.....	7
	2.3 Алгоритм поиска минимума свободной энергии.....	12
3.	Стационарные ударные и детонационные волны..	13
	3.1 Ударные волны.....	13
	3.2 Детонационные волны.....	16
4.	Заключение.....	19
5.	Список литературы.....	21
6.	Приложения.....	23

1. Введение

Уравнение состояния веществ вообще и газов, в частности, для широкого диапазона температур и плотностей представляет постоянный как научный, так и практический интерес на протяжении многих лет. В общем случае, это тяжелая задача, содержащая в себе сложные зависимости теплоемкости веществ от температуры, химические реакции и фазовые переходы. Для ее решения адекватные подходы только разрабатываются и являются комбинацией численных расчетов квантовой и классической механики молекул, атомов и электронов; термодинамических соотношений и экспериментальных данных.

Для разреженных газов, когда взаимодействием молекул друг с другом можно пренебречь, ситуация значительно упрощается. Можно рассматривать среду как идеальный газ из смеси невзаимодействующих компонент: молекул, ионов и электронов.

Теплоемкость каждой компоненты, в том числе и конденсированной, зависит только от температуры и может быть затабулирована.

Химический состав смеси может меняться в зависимости от температуры и плотности, в соответствии с процессами диссоциации, ионизации и фазовых переходов. Пренебрегая кинетикой химической реакции и предполагая термодинамическое равновесие между всеми компонентами концентрации последних можно определить, используя затабулированные константы химических реакций или минимизировав соответствующие термодинамические потенциалы. В данной работе использовались термодинамические базы данных [1-4].

При этом термодинамика строится следующим образом:

- Для всех компонент смеси предполагается распределение Больцмана по всем степеням свободы;
- Химический состав определяется из условий равновесия компонент и баланса химических элементов, составляющих газовую смесь;
- Давление является суммой парциальных давлений всех компонент;

- Полная энтальпия является суммой энтальпий всех компонент и зависит, соответственно, только от химического состава и температуры;

Модель позволяет вести учет образования конденсированной фазы ряда веществ. Это важно для моделирования процессов горения с выделением углеродной сажи.

Аналогичные подходы уже неоднократно успешно реализовывались и позволяют успешно рассчитывать, как статические параметры газов, так и некоторые газодинамические течения высокой интенсивности, например, ударно-волновые и детонационные течения в газах. Для этих явлений учет перечисленных процессов принципиально важен, и приближения модели выполняются с хорошей точностью.

Недостатком найденных реализаций является слабая возможность адаптации их под близкие, но немного специфические задачи и полная невозможность использования их кем – либо, кроме авторов. Также не найдено приемлемых решений, учитывающих конденсированные фазы.

В настоящее время существуют подробные таблицы термодинамических функций газов, которые рассчитываются с использованием экспериментальных данных и методов статистической физики. Так, например, в Российском справочнике в таблицах под редакцией В. П. Глушко [1] приведены данные для большого количества химических элементов и их соединений, включая энтальпию и свободную энергию, в диапазоне температур от 100 до 20000 К. В зарубежной работе Д. Сталла [2] приведены аналогичные данные для органических соединений в диапазоне температур от 300 до 1000 К. В базе данных из Национального Института Стандартов и Технологии (NIST) [3] собраны данные из различных работ для большого количества веществ, с указанием первоисточников и методов вычисления в диапазоне температур от 300 до 6000 К. В базе данных Объединенного Института Высоких температур (ОИВТ) [4] представлены данные по ударным адиабатам для ряда конденсированных веществ.

Также существует программа CEA (Chemical Equilibriums with Applications), разработанная NASA, позволяющая вычислять термодинамические и газодинамические параметры смесей, состоящих из более 2000 газовых, жидких и твердых компонент.

Тем не менее, несмотря на большое количество перечисленных выше «инструментов» для вычисления термодинамики, большая часть задач в этой области все еще не закрыта.

Целью данной работы является реализация описанного метода в виде базы данных и ряда компьютерных программ, позволяющих корректно учитывать наличие конденсированных фаз и представляющих удобный инструмент для вычисления параметров в газодинамических течениях с большой интенсивностью.

2. Определение термодинамических параметров

2.1 Параметры одной компоненты

Опишем для начала метод вычисления термодинамических параметров для одной компоненты смеси при фиксированных температуре и плотности. Для этого по табличным данным зависимости энтальпий от температуры для одного моля вещества при стандартном давлении [1, 2] строился кубический сплайн по всему диапазону температур. При этом термодинамические параметры компоненты определяются следующими соотношениями:

$$H(T, p) = \begin{cases} \sum_i \nu_i h_i(T) \\ \sum_i \nu_i h_i(T) + (p - p_0) V_{cond} \end{cases} - \text{энтальпия, где } h_i(T) - \text{энтальпии ком-}$$

понент из [1].

$$E(T) = \sum_i \nu_i E_i(T) = \begin{cases} \sum_i \nu_i (h_i(T) - RT) \\ \sum_i \nu_i (h_i(T) - p_0 V_{cond}) \end{cases} - \text{внутренняя энергия.}$$

$$p = \frac{\nu_{gase} RT}{V_{gase}} - \text{давление, где } V_{gase} = V - \sum_i V_{icond} - \text{газовая часть объема.}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \text{соответствующие теплоемкости.}$$

$$\gamma_f = \frac{C_p}{C_v} - \text{показатель адиабаты.}$$

$$c_f = \sqrt{\gamma_f p / \rho} - \text{замороженная скорость звука.}$$

На графике (рис. 1) приведены зависимости теплоемкостей C_v и показателя адиабаты γ_f , рассчитанные по приведенным выше соотношениям. Видно, что даже при фиксированном химическом составе, теплоемкость имеет сложный вид. Поэтому выбранный подход в виде интерполяции табличных данных представляется разумным.

Для конденсированных компонент выбранный подход позволяет удовлетворительно учитывать фазовые переходы, например плавление (рис. 2), но на зависимости теплоемкости от температуры появляется особенность.

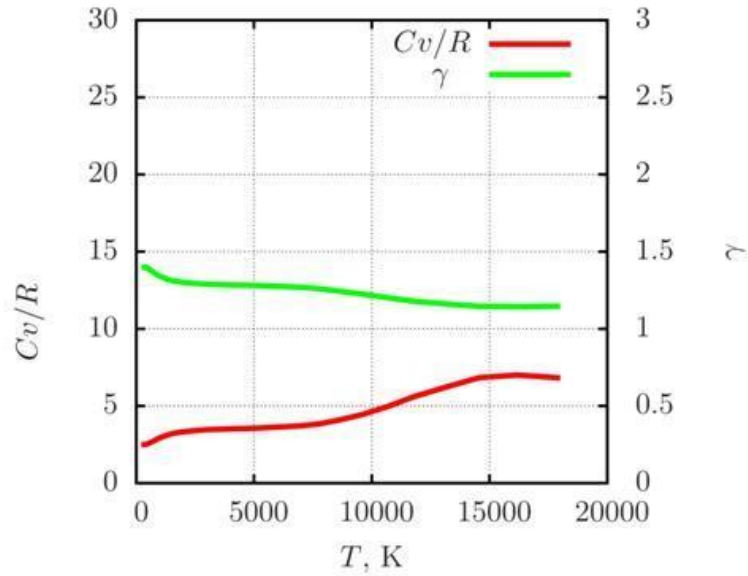


Рис. 1. Теплоемкость и показатель адиабаты при фиксированном химическом составе для N_2 .

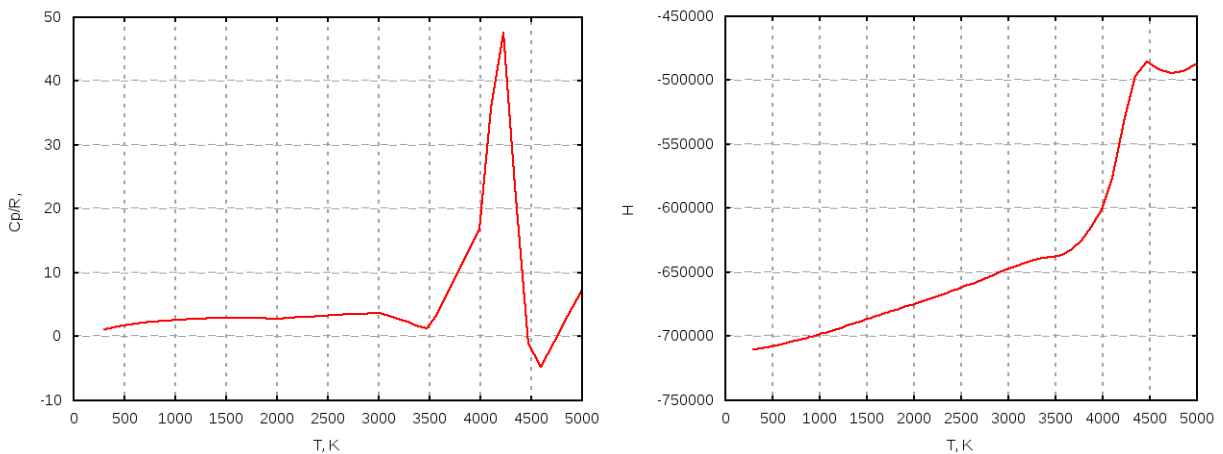


Рис. 2. Теплоемкость и энтальпия при фиксированном химическом составе для конденсированной компоненты углерода.

2.2 Параметры равновесной смеси

Далее перейдем к методу определения равновесного химического состава для многокомпонентной смеси. Свободная энергия одной компоненты записывается в общем виде следующим образом:

$F = -kT \ln(\sum_n e^{E_n/kT})$ - сумма по всем состояниям системы. Используя то,

что молекулы неразличимы, от суммирования по состояниям системы можно перейти к суммированию по уровням энергии одной молекулы

$F = -kT \ln \left(\frac{(\sum_n e^{\varepsilon_k/kT})^N}{N!} \right)$ [5], где ε_k – энергия одной молекулы.

Т.к. $N \gg 1$ и по формуле Стирлинга $N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N$, то $F = -NkT \ln \left(\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon_k/kT} \right)$

Далее записывая полную энергию в виде: $\varepsilon_k = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon'_k + \varepsilon^0$, где $\frac{p^2}{2m}$ – кинетическая энергия поступательного движения;

ε'_k – энергия внутренних степеней свободы;

ε^0 – энергия формирования соединения из базовых компонент при $T=0$ K;

и переходя от суммирования к интегрированию по всем состояниям, получаем:

$$F(N, V, T) = -NkT \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon^0/kT} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/kT} \right).$$

Или переписывая через давление:

$$F = -NkT \ln \left(\frac{ekT}{p} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon^0}{kT}} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{kT}} \right).$$

$F(N, V, T) = -NkT \left[\ln \left(f(T) \frac{p_a}{p} \right) + 1 - \frac{\varepsilon^0}{kT} \right]$ – для газовой компоненты.

$F(N, T) = -NkT \left[\ln f(T) + 1 - \frac{\varepsilon^0}{kT} \right]$ – для конденсированной компоненты.

Где $f(T)$ – табулированная функция, зависящая только от температуры для большого количества компонент из [1], вычисленная при стандартном давлении p_a (см. приложение 1).

Полная свободная энергия смеси из газовых и конденсированных компонент вычислялась в виде общей суммы:

$$F(N_1, \dots, N_k, V, T) = \sum_i F_i(N_i, V, T)$$

Равновесный состав определяется при фиксированных температуре, объеме и количестве вещества. Этому условию соответствует минимум свободной энергии.

Рассмотрим алгоритм определения химического состава на примере двухкомпонентной смеси водорода. Предполагая химическое равновесие между этими компонентами, можно записать следующие соотношения:

$$\begin{cases} F(N_{H_2}, N_H, V, T) = F_{H_2}(N_{H_2}, V, T) + F_H(N_H, V, T) & \text{— свободная энергия смеси.} \\ 2N_{H_2} + N_H = N_{H_0} & \text{— баланс компонент.} \end{cases}$$

Где N_{H_0} - полное количество атомов водорода. Далее производится минимизация $F(N_{H_2}, N_H, V, T)$ по N_{H_2}, N_H при фиксированных T и V (см. пункт 2.3).

После того, как был вычислен химический состав, определяются термодинамические параметры смеси:

$$H(T, p) = \sum_i v_i H_i(T, p),$$

$$E(T, p) = \sum_i v_i E_i(T, p),$$

$$p(T, V) = \frac{\sum_i v_i g_{i, \text{gase}} RT}{V_{\text{gase}}},$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V,$$

$$\gamma_{eq} = \frac{p}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{S, \Delta G=0} \quad \text{— равновесный показатель адиабаты,}$$

$$\begin{aligned} c_{eq}^2 &= \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{S, \Delta G=0} \\ &= \left(\frac{p(\rho + \Delta\rho, T + \Delta T) - p(\rho - \Delta\rho, T - \Delta T)}{2\Delta\rho} \right) \\ &\quad \text{— равновесная скорость звука.} \end{aligned}$$

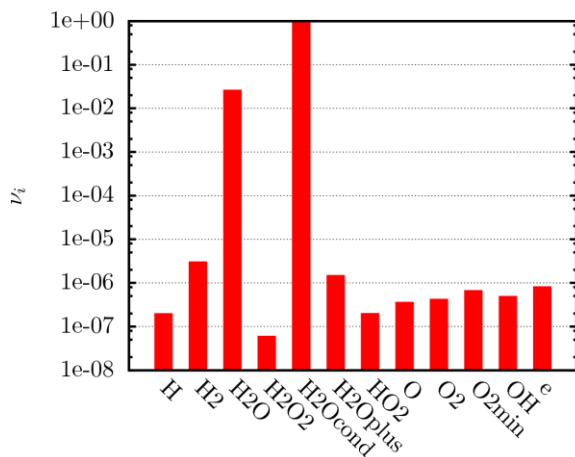
Для вычисления равновесной скорости звука необходимо знать значение производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$. Из первого закона термодинамики при адиабатическом процессе:

$$C_v dT = -p dV, \quad V = \frac{m}{\rho}, \quad dV = -\frac{m}{\rho^2} d\rho.$$

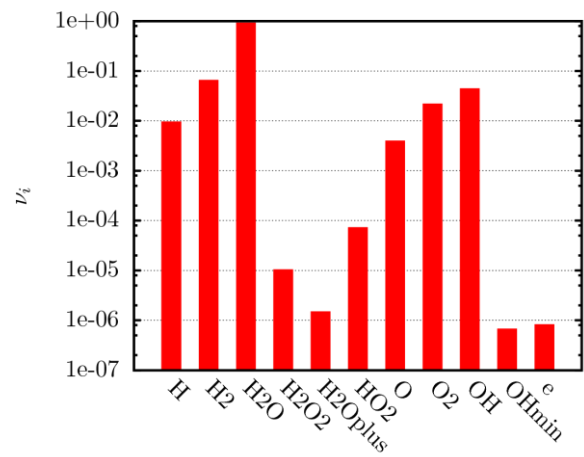
Используя эти выражения, получаем: $C_v dT = \frac{m}{\rho^2} p d\rho$, откуда $(\partial\rho/\partial T)_S = \frac{C_v \rho^2}{p m}$.

В качестве примера вычисления химического состава рассмотрим изохорный нагрев воды. На графиках (рис. 3) представлены равновесные химические составы для ряда температур, вычисленные с относительной точностью 10^{-6} . Компоненты с концентрацией порядка 10^{-6} и менее находятся на грани точности и, вероятно, не присутствуют в реальной смеси.

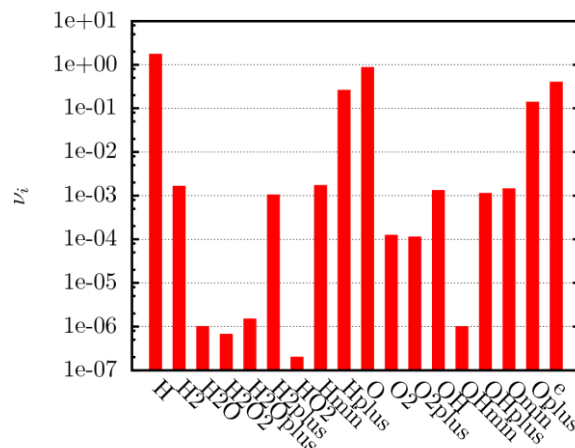
При температуре 300 K вода присутствует в конденсированном состоянии, доля насыщенных паров намного меньше. При 3000 K происходит диссоциация, и появляются отдельные атомы и радикалы. При температуре 20000 K наблюдается ионизация, и в смеси присутствуют ионы и электроны.



$T=300\text{ K.}$



$T=3000\text{ K.}$



$T=20000\text{ K.}$

Рис.3. Изохорный нагрев “воды” ($2\text{H}+\text{O}$).

Методика вычисления равновесного химического состава и приведенные выше соотношения позволяют численно определить многие термодинамические параметры смеси. На графиках (рис. 4) представлены равновесный химический состав для изохорного нагрева смеси на основе кислорода и ее термодинамические параметры.

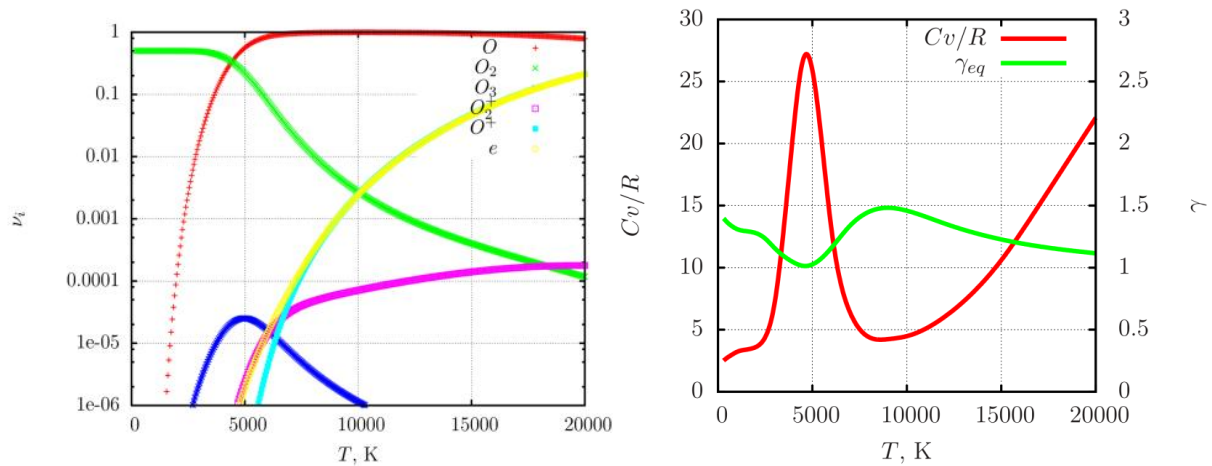


Рис. 4. Равновесный химический состав и термодинамические параметры для смеси на основе кислорода.

Вычисление равновесного химического состава путем минимизации свободной энергии позволяет естественным образом учесть фазовые переходы (испарение, конденсация). Для этого, при минимизации потенциала добавлялась «реакция» между газообразным и конденсированным состояниями.

Например, для углерода:

$$\delta C_{gr} - \delta C_{gase} = 0.$$

Такой подход, в отличие от констант химического равновесия, позволяет естественным образом отслеживать появление и исчезновение конденсированной фазы в смеси. На графике (рис. 5) приведено сравнение рассчитанного давления насыщенных паров углерода с табличными данными [1].

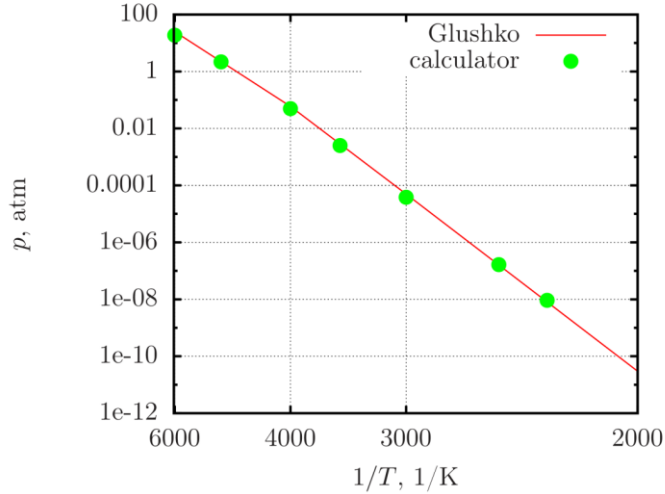


Рис. 5. Давление насыщенных паров углерода, полученное расчетами в данной работе и сравнение с табличными данными [1].

2.3 Алгоритм поиска минимума свободной энергии

Используя уравнение на баланс компонент, ищется минимум полной свободной энергии. При этом тестируются ее изменения вдоль линий ряда реакций. Рассмотрим смесь из двух компонент водорода (H_2 , H) и реакцию:

$$\frac{1}{2} \delta N_{H_2} - \delta N_H = 0.$$

По каждой из компонент делается шаг вправо и влево на Δ :

$$\hat{N}_{H_2} = N_{H_2} + \frac{\Delta}{2}, \quad \hat{N}_H = N_H - \Delta$$

Далее записывается полная свободная энергия в начале и в точке, сдвинутой вправо:

$$F_0 = F_{H_2}(N_{H_2}, V, T) + F_H(N_H, V, T),$$

$$F_+ = F_{H_2}(\hat{N}_{H_2}, V, T) + F_H(\hat{N}_H, V, T),$$

Если $F_+ < F_0$, то $N_{H_2} = \hat{N}_{H_2}$, $N_H = \hat{N}_H$, иначе концентрации сохраняются.

Те же самые вычисления повторяются для точки, сдвинутой влево на Δ :

$$\hat{N}_{H_2} = N_{H_2} - \frac{\Delta}{2}, \quad \hat{N}_H = N_H + \Delta,$$

$$F_- = F_{H_2}(\hat{N}_{H_2}, V, T) + F_H(\hat{N}_H, V, T).$$

Если $F_- < F_0$, то $N_{H_2} = \hat{N}_{H_2}$, $N_H = \hat{N}_H$.

Если же ни одно из этих условий не выполняется, то на следующем этапе шаг уменьшается. Такое варьирование свободной энергии производится для каждой реакции, пока шаг Δ не уменьшится до заданного. Реальные точности, достигаемые в расчетах, составляют не хуже 10^{-6} , этого вполне достаточно для описания газодинамических течений.

3 Стационарные ударные и детонационные волны

3.1 Ударные волны

Описанная методика позволяет восстановить уравнение состояния газовой смеси и применить его для описания газодинамических течений, где учет процессов диссоциации и ионизации, а также фазовых переходов является принципиально важным. Одним из таких течений являются ударные волны в газах большой интенсивности.

Для построения ударной адиабаты рассмотрим традиционные законы сохранения в газовой динамике:

$$\begin{cases} \rho_0 D = \rho(D - u) & \text{(закон сохранения массы)} \\ p_0 + \rho_0 D^2 = p + \rho(D - u)^2 & \text{(закон сохранения импульса)} \\ \left(h_0 + \frac{\rho_0 D^2}{2}\right) D = \left(h + \frac{\rho(D - u)^2}{2}\right) (D - u) & \text{(закон сохранения энергии)} \end{cases}$$

Где h - энтальпия на единицу массы.

Из этих уравнений следует, что

$$h - h_0 = \frac{p - p_0}{2} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_0} \right)$$

или с учетом зависимостей h и p от температуры и плотности:

$$h(\rho, T) - h_0 = \frac{p(\rho, T) - p_0}{2} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) представляет собой нелинейное уравнение на температуру или плотность. Учитывая тот факт, что при зафиксированной плотности его разрешение относительно температуры вызывает сложности, связанные с

аномальным ходом ударной адиабаты, когда одному значению плотности соответствуют две интенсивности волны и два значения температуры за ее фронтом (рис. 6), уравнение (3.1) решалось численно относительно плотности при фиксированной температуре. При этом использовались ресурсы на языке программирования C [6]. После определения плотности и температуры за фронтом ударной волны все остальные параметры определяются описанным выше методом.

В качестве примера и теста была построена ударная адиабата воздуха с учетом диссоциации и ионизации (рис. 6) при $T = 300 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Па}$.

Таблица 1. Состав атмосферы.

<i>Газ</i>	<i>Мольная доля, %</i>
<i>Азот</i>	78,084
<i>Кислород</i>	20,946
<i>Аргон</i>	0,932

Атмосфера моделировалась смесью газов, состоящей из азота, кислорода и аргона, доля остальных компонент, в связи с их малостью, не учитывалась (табл. 1). Ударная адиабата рассчитана до предельных интенсивностей с температурой за фронтом 20000 К.

На графике (рис. 6) представлены результаты расчетов и сравнение с данными [7]. Наблюдается хорошее их соответствие во всем диапазоне интенсивностей ударной волны.

На графике (рис. 7) представлены аналогичные результаты расчетов для метана. Видно, что ударная адиабата вещества выглядит значительно сложнее, что объясняется разложением метана на соединения водорода и конденсированный углерод.

Тем не менее, «расчетная» ударная адиабата воздуха демонстрирует хорошее согласие с литературой, что говорит о правильности выбора модели и

ее реализации для описания ударных волн в широком диапазоне интенсивностей.

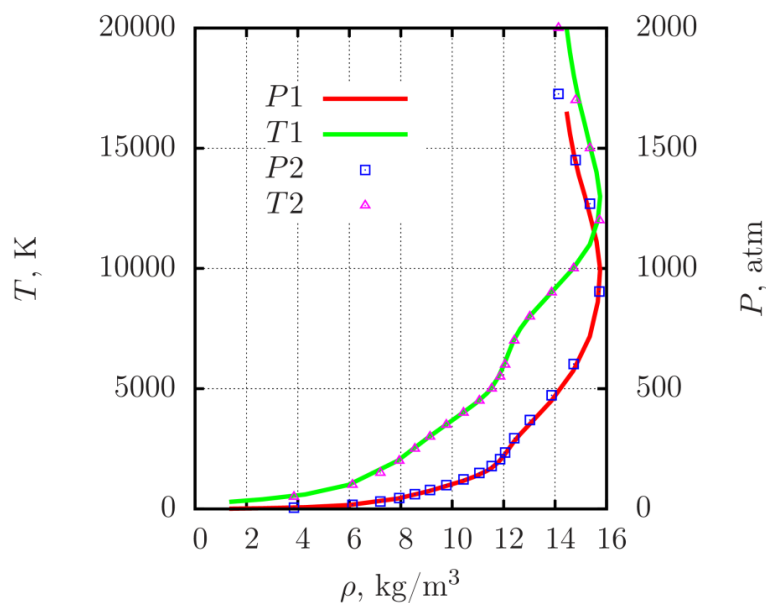


Рис.6. Ударная адиабата воздуха с учетом диссоциации и ионизации (линиями ($P1$, $T1$) обозначены данные [7], квадратиками и треугольниками ($P2$, $T2$) обозначены расчеты).

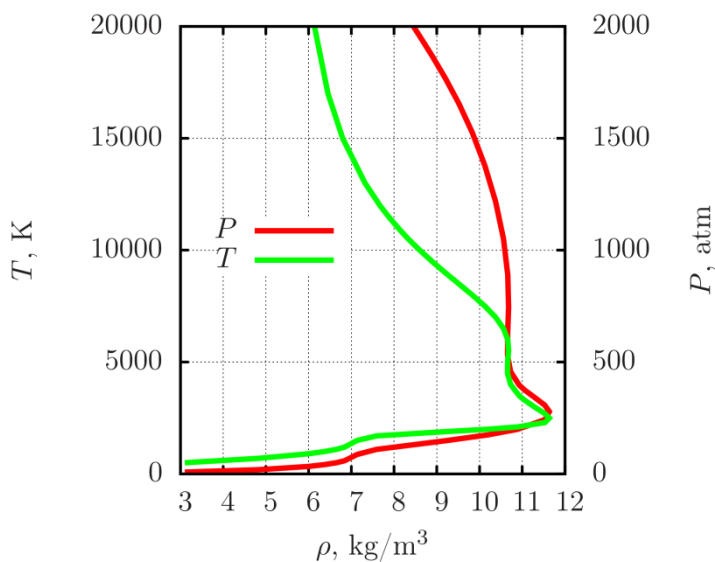


Рис. 7. Ударная адиабата метана.

3.2 Детонационные волны

Другим важным приложением и одновременно тестом для метода является определение параметров стационарной детонационной волны в газе. Опишем метод определения параметров стационарных детонационных волн. Используются те же законы сохранения, что и для ударных волн (см. пункт 3.1), но из всех адиабат выбирается одна, на которой

$$D = u + c_{\text{eq}}.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_0 D = \rho(D - u) \\ p_0 + \rho_0 D^2 = p + \rho(D - u)^2 \\ \left(h_0 + \frac{\rho_0 D^2}{2} \right) D = \left(h + \frac{\rho(D - u)^2}{2} \right) (D - u) \end{array} \right.$$

⇓

$$h - h_0 = \frac{p - p_0}{2} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_0} \right)$$

$$D(\rho) = (u(\rho) + c_{\text{eq}}(\rho)) \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) нелинейно относительно плотности.

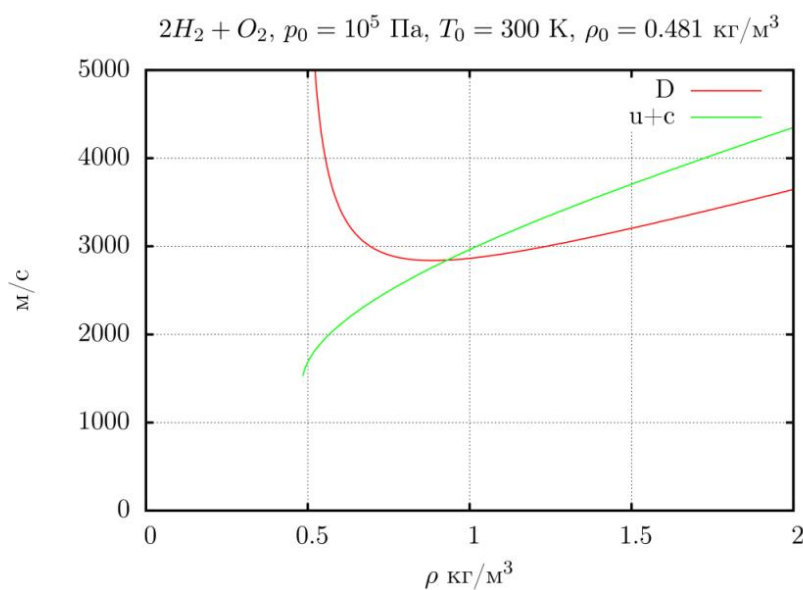


Рис. 8. Параметры детонационной волны.

На графике (рис. 8) представлены зависимости скорости ударной волны D и суммы $(u + c_{eq})$ от плотности за фронтом волны химически реагирующей смеси O_2 и H_2 при начальных условиях $T = 300\text{ K}$, $p = 10^5\text{ Па}$. Пересечение этих зависимостей дает значение, соответствующее скорости стационарной детонационной волны.

Для тестирования построенной модели и алгоритма ее реализации были вычислены параметры детонации некоторых газовых смесей. В таблицах приведены результаты по расчету скоростей детонации для «гремучего» газа и для смеси ацетилена с кислородом. Представлено сравнение с экспериментальными данными, вычислена погрешность.

Начальное давление $p = 10^5\text{ Па}$

Таблица 2. Скорости детонации для «гремучего» газа

Взрывчатая смесь	D_p , м/с	D_3 , м/с [8]	$\frac{\Delta D}{D_3}$
$2H_2 + O_2$ (стех.)	2843	2819	0.008
$(2H_2 + O_2) + 5O_2$	1735	1710	0.01
$(2H_2 + O_2) + O_2$	2323	2314	0.004
$(2H_2 + O_2) + 4H_2$	3664	3527	0.04
$(2H_2 + O_2) + 3O_2$	1933	1922	0.005
$(2H_2 + O_2) + 2H_2$	3406	3273	0.04

Таблица 3. Скорости детонации для смеси ацетилен - кислород

Концентрация ацетилена, %	D_p , м/с	D_3 , м/с [9]	$\frac{\Delta D}{D_3}$
10	1879	1862	0.009
15	2049	2011	0.019
20	2196	2163	0.015

35	2599	2374	0.09
40	2725	2702	0.008
50	2938	2960	0.007
60	2659	2575	0.03
70	2454	-	-
80	2281	-	-
90	2128	-	-
100	1990	-	-

Из таблиц (2, 3) видно, что рассчитанные скорости детонации хорошо соответствуют эксперименту для разных газовых смесей (расхождение не более 4%), в том числе и для составов с богатым содержанием углерода в продуктах взрыва, где расхождение с экспериментом составляет не более 9% (табл. 3). Кроме того, на графиках (рис. 9, рис. 10) видно, что диапазон расчетных данных по сравнению с экспериментальными, гораздо шире.

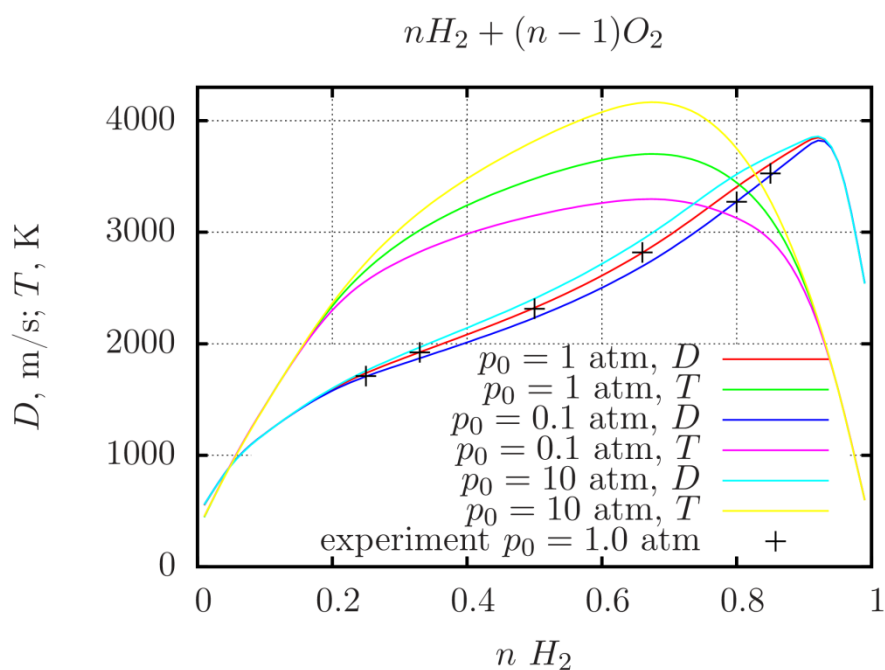


Рис. 9. Скорости детонации и температуры для «гремучего» газа в зависимости от концентрации водорода при разных начальных давлениях.

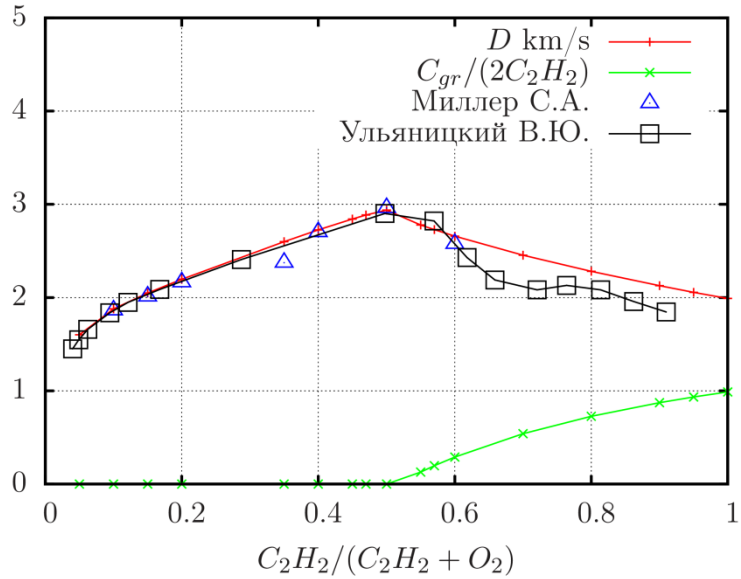


Рис. 10. Скорости детонации для смеси ацетилен - кислород в зависимости от концентрации ацетилена при $T = 300$ К, $p = 10^5$ Па.

В расчетах использовалась «грубая» модель мгновенной конденсации углерода.

Результатом данного раздела является реализация алгоритма построения ударных и детонационных адиабат. Приведенное сравнение с экспериментальными данными, указывает на то, что начальные предположения о химическом равновесии компонент были сделаны правильно. Предположение о равновесии углеродный пар – конденсированный углерод требует дополнительных исследований.

4. Заключение

Проделанная работа показала «жизнеспособность» и устойчивость реализованного численного алгоритма с использованием интерполяции табличных данных для вычисления термодинамических параметров газов с учетом фазовых переходов, процессов диссоциации, ионизации и реальных теплоемкостей в диапазоне температур от 200-20000 К.

Удобная структура реализации численного алгоритма на языке программирования C++ позволяет легко расширять его на другие газовые смеси, адаптировать его для других близких задач и проводить термодинамические

и газодинамические расчеты, не вникая в технические подробности реализации.

В проделанной работе можно выделить следующие основные результаты:

- Реализован численный алгоритм, позволяющий вычислять химический состав около 50 относительно простых химических соединений на основе элементов - *C, O, H, N, Ar, Si, He* и некоторых более сложных веществ — CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} .

- В реализованном алгоритме учтена возможность добавления и возникновения конденсированных фаз углерода (графит), кремния, оксида кремния (SiO_2) и воды.

- Разработанный «калькулятор» позволяет, в рамках модели, вычислять параметры ударных и детонационных волн для широкого набора смесей (см. приложение 2).

- Создан удобный Web – интерфейс для расчетов термодинамических и газодинамических параметров, доступный на сайте <http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>.

- Полученная библиотека функций и классов на языке программирования C++ и база данных с параметрами веществ, могут быть использованы в дальнейшем для проведения термодинамических и газодинамических расчетов с учетом «реального» уравнения состояния.

Результаты дипломной работы докладывались на ряде конференций:

- Международная конференция XV Харитоновские научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны» г. Саров 2013г. [10];

- 49-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно – технический прогресс» г. Новосибирск 2011 г. [11].

- 51-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно – технический прогресс» г. Новосибирск 2013 г. [12].

5. Список литературы

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
2. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. - М.: Мир, 1971.
3. NIST Chemistry WebBook <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
4. Shock wave database <http://www.ihed.ras.ru/rusbank>.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика т.5 ч.1. - М.: Наука, 1976, С.140-143.
6. GNU Scientific Library. www.gnu.org/gsl.
7. Кузнецов Н. М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. - М.: Машиностроение, 1965.
8. A. A. Vasilev, A. I. Valishev, V. A. Vasilev, et al. Detonation hazards of hydrogen mixtures // Proc. of the colloq. on gas, vapor, hybrid and fuel – air explosions, 1998 P. 392 - 395.
9. Миллер С. А. Ацетилен, его свойства, применение и получение, Л.: Химия, 1969, С.565-566.
10. Сборник тезисов докладов Международной конференции XV Харитоновские научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны», С.:2013, С.171.
11. Материалы XLIX Международной Научной Студенческой Конференции «Студент и научно – технический прогресс», Н.: 2011, С. 21.
12. Материалы 51-й Международной Научной Студенческой Конференции «Студент и научно – технический прогресс», Н.: 2013, С. 40.
13. Николаев Ю. А., Топчиян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва, 1977. Т.13, №3. С. 393 – 404.
14. Физика взрыва / Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер, М.: ФИЗМАТЛИТ, 1959.

15. Митрофанов В. В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем, Н.: Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 2003.
16. Орленко Л. П. Физика взрыва, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, Т1.
17. Щелкин К. И. Быстрое горение и спиновая детонация газов, М.: Военное издательство министерства вооруженных сил союза ССР, 1949, С. 6-7.
18. Васильев А. А., Детонационные свойства синтез - газа // Физика горения и взрыва, 2007. Т.43, №6, С. 90 – 92.

Приложение 1

Используемые константы:

$$R = 8.31441 \text{ Дж}/(\text{моль} * K);$$

$$N_A = 6.022 \ 14179 * 10^{23} \text{ моль}^{-1};$$

$$1 \text{ кал} = 4.1840 \text{ Дж};$$

Стандартные условия:

$$T=298.15 \text{ К}, p_a=101325 \text{ Па}.$$

Используемые молярные массы веществ:

$$m_e = 0.00055 \text{ кг}/\text{моль};$$

$$m_C = 0.0120107 \text{ кг}/\text{моль};$$

$$m_O = 0.015994 \text{ кг}/\text{моль};$$

$$m_H = 0.00100794 \text{ кг}/\text{моль};$$

$$m_N = 0.0140067 \text{ кг}/\text{моль};$$

$$m_{Ar} = 0.039948 \text{ кг}/\text{моль};$$

$$m_{Si} = 0.0280855 \text{ кг}/\text{моль};$$

Приложение 2

Для реализации численной модели, была разработана база данных и ряд компьютерных программ, разработанных на языке программирования C++. База состоит из ряда файлов, каждый из которых содержит термодинамические параметры одного вещества. Это позволяет легко добавлять новые компоненты и расширять базу данных.

С использованием вышеописанных алгоритмов была написана программа - «калькулятор» с удобным Web – интерфейсом (<http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>), позволяющая в рамках модели, вычислять равновесный химический состав, параметры ударных и детонационных волн для следующих газовых компонент:

$H, H_2, H^+, H_2^+, H_3^+, H^-,$
 $O, O_2, O_3, O^+, O^-, O_2^+, O_2^-,$
 $H_2O, H_2O_2, H_2O^+, OH, OH^-, HO_2^-, OH^+,$
 $H_3O^+, HO_2, H_2O_{cond},$
 $N, N_2, N^+, N_2^+, N_3,$
 $NO, NO^+, NO_2, N_2O, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5,$
 $NO_2^-, NO_3^-, NH_3, NH_4,$
 $C, C_2, C_3, C_4, C_5, C_{cond}, C_2^-, C_2^+, C^-, C^+, CH, C_2H_2, C_2H_4, CH_4, C_3H_8, C_4H_{10},$
 $CO, CO_2, CO_2^+, CO^+, CN, C_2N_2,$
 $Si, Si_2, Si_3, Si_{cond}, Si^+,$
 $SiO_2, SiO, SiO_{2cond}, Si_2C, SiC, SiC_2, SiC_{cond},$
 $SiH, SiH_2, SiH_3, SiH_4, SiN,$
 $Ar, Ar^+, He, He^+, e.$

- «Калькулятор» параметров одной компоненты. Позволяет вычислять свободную энергию, энтальпию и теплоемкость при постоянном давлении;
- «Калькулятор» химического состава. Позволяет вычислять равновесный химический состав и термодинамические параметры смеси;
- «Калькулятор» горения. Позволяет вычислять параметры адиабатического горения при постоянном объеме;
- «Калькулятор» ударных волн. Позволяет вычислять параметры ударных волн;
- Детонационный «калькулятор». Позволяет вычислять параметры детонационных волн.

Пример ввода данных для расчета параметров детонации Чепмена – Жуге и результат выдачи программы.

Chapman-Jouguet gase detonation calculator

Initial mixture parameters

H2 =

O2 =

CO =

CO2 =

CH4 =

C3H8 =

C4H10 =

C2H2 =

C2N2 =

N2 =

N2O =

Ar =

Cgr =

SiH4 =

P0 =

T0 =

nuprecision =

Ch-J detonation parameters

D [m/s] = 2843.33
 u [m/s] = 1374.58
 c_eq [m/s] = 1469.15
 c_fr [m/s] = 1604.1
 T [K] = 3701.39
 p [Pa] = 2.02628e+06
 rho [kg/m3] = 0.954112
 gamma d ln(p)/d ln(rho) = 1.01488
 gamma_fr = 1.21161

Compound name	mu	p[Pa]
H	0.202578	165138
H2	0.403309	328771
H2O	1.32702	1.08177e+06
H2O2	5.19792e-05	42.3726
H2plus	8.66949e-07	0.706722
HO2	0.000666102	542.996
Hmin	8.64053e-06	7.04361
Hplus	6.0446e-06	4.92745
O	0.096506	78670.1
O2	0.119512	97423.9
O2plus	1.27407e-05	10.386
OH	0.335958	273867
OHmin	5.20165e-06	4.2403
OHplus	1.00914e-05	8.22633
Omin	8.21194e-06	6.69424
Oplus	5.56368e-06	4.53542
e	1.32532e-05	10.8038