

# Тестирование модели уравнения состояния плотных, реагирующих газов

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН  
Прууэл Э.Р.

25 февраля 2022 г.

## Аннотация

Программный комплекс позволяет проводить расчеты равновесных термодинамических параметров плотных газов и флюидов с учетом межмолекулярных взаимодействий. Протестированный диапазон параметров составляет по температуре – от 100 до 10 000 К и до давления 100 ГПа. Базовыми параметрами для задания условий являются плотность, температура и химический элементный состав исследуемой смеси. Для этих условий вычисляется равновесный химический состав, внутренняя энергия, теплоемкости, показатель адиабаты и скорость звука. В расчетах учтена возможность образования следующих химических компонент:  $Ar$ ,  $Ne$ ,  $He$ ,  $Kr$ ,  $N_2$ ,  $N$ ,  $O_2$ ,  $O$ ,  $H_2$ ,  $H$ ,  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $NO$  и конденсированной фазы углерода.

Для построения уравнения состояния используются методы молекулярной динамики и статистической физики. При этом, вещество рассматривается как набор точечных объектов (молекул) взаимодействующих с центральным парным потенциалом в форме  $\text{exp}(-r/\sigma)$ . Дополнительно молекулы обладают внутренними степенями свободы, энергия которых зависит только от температуры. Для определения давления и полной энергии системы численно решается задача движения небольшого ансамбля частиц (NVT ансамбль из 50-100 молекул), при этом внутренняя энергия системы вычисляется как суммы кинетических энергий молекул и потенциальной энергии взаимодействия, давление вычисляется по Теореме о вириале. Подбор параметров парных потенциалов взаимодействия осуществлялся из условий наилучшего соответствия экспериментальным данным: таблицам термодинамическим величин Американского института стандартов, ударным адиабатам сжиженных газов и параметрам детонационным конденсированных взрывчатых материалов.

Программный комплекс позволяет определять равновесные термодинамические параметры смесей газов при заданной плотности и температуре, рассчитывать ударные и детонационные адиабаты. Для построения ударной адиабаты, численно решается нелинейное уравнение Гюгонио в переменных плотность и температура, при этом, все необходимые параметры (давление и удельная внутренняя энергия) вычисляются описанным выше методом. Параметры детонации определяются из условий Чепмена-Жуге - на ударной адиабате с энерговыделением находится точка с условиями  $D=u+c$ , где  $D$  - скорость фронта,  $u$  - массовая скорость,  $c$  - равновесная скорость звука.

Программный комплекс позволяет проводить удаленные вычисления в сети интернет по адресу <http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>.

# Содержание

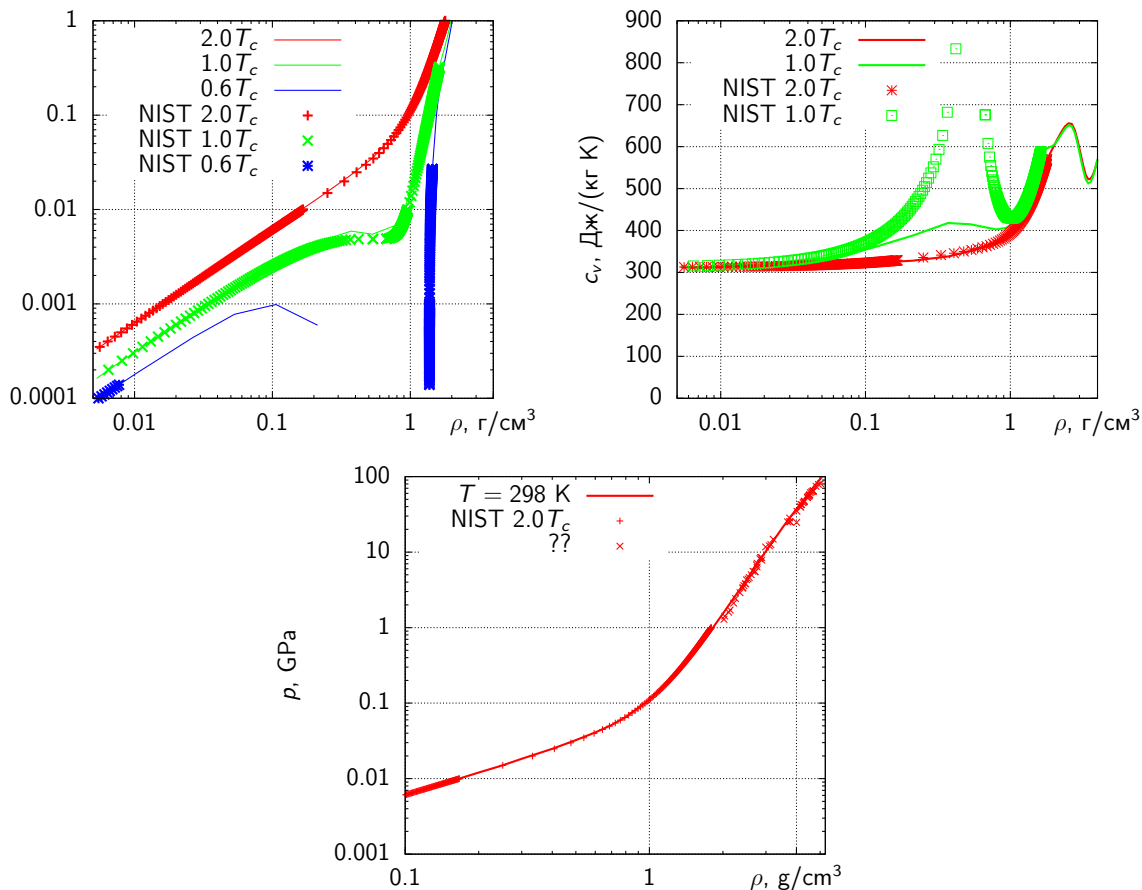
<b>1</b>	<b>Выбор параметров потенциала</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Однокомпонентные смеси</b>	<b>3</b>
2.1	Ar	3
2.2	Kr	4
2.3	Xe	5
2.4	H <sub>2</sub>	6
2.5	N <sub>2</sub>	7
2.6	O <sub>2</sub>	8
2.7	CO	9
2.8	CO <sub>2</sub>	10
2.9	H <sub>2</sub> O	11
2.10	CH <sub>4</sub>	11
2.11	NH <sub>3</sub>	12
2.12	Al	13
2.13	Mg	14
2.14	Sn	14
2.15	Fe	15
<b>3</b>	<b>Продукты детонации конденсированных вв</b>	<b>17</b>
3.1	Аммиачная селитра	17
3.2	Эмульсионное вв	19
3.3	Тэн	21
3.4	Гексоген	23
3.5	Октоген	25
3.6	Тротил	27
3.7	Тетрил	29
3.8	Тротил/гексоген	31
3.9	Гексонитростильбент	33
3.10	Татб	35
3.11	Нм	37
3.12	Тнм	39
3.13	Бтф	41
3.14	ДНТФ	43
3.15	CL-20, ГНИВ, HNIW	45
	<b>Список литературы</b>	<b>46</b>

# 1 Выбор параметров потенциала

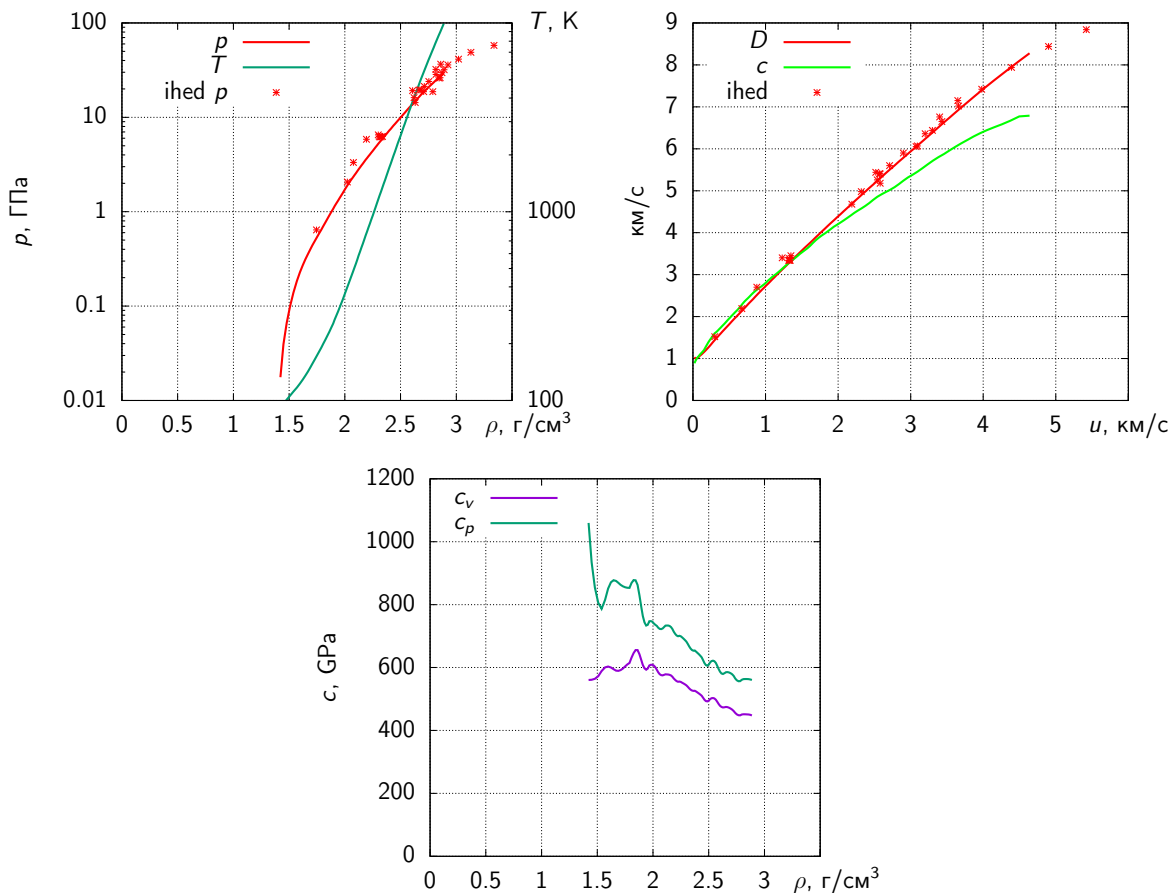
	Критическая точка					Кипение	
	Ткр, К	Ркр, МПа	дм <sup>3</sup> /моль	моль/дм <sup>3</sup>	кг/м <sup>3</sup>	Тпл	кг/м <sup>3</sup>
He	5.19	0.2274	0.05747	17.4	69.6		
Ne	44.4	2.654	0.0417	23.98	479		
Ar							
Kr							
Xe							
H <sub>2</sub>	33	1.3	0.065	15.38	30.8		
N <sub>2</sub>							
O <sub>2</sub>	154.576	5.043	0.0734	13.624	436	90.19	1141
CO	132.91	3.499	0.0931	10.7411	300.8		
CO <sub>2</sub>	304.20	7.383	0.0940	10.6383	468.1		
CH <sub>4</sub>	190.555	4.595	0.0989	10.1112	162.2		
H <sub>2</sub> O	647.13	22.06	0.0559	17.89	322		
C	6810	223	0.0188	53.1915	638.9		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	308.33	6.138	0.1197	8.35422	217.5		

## 2 Однокомпонентные смеси

### 2.1 Ar

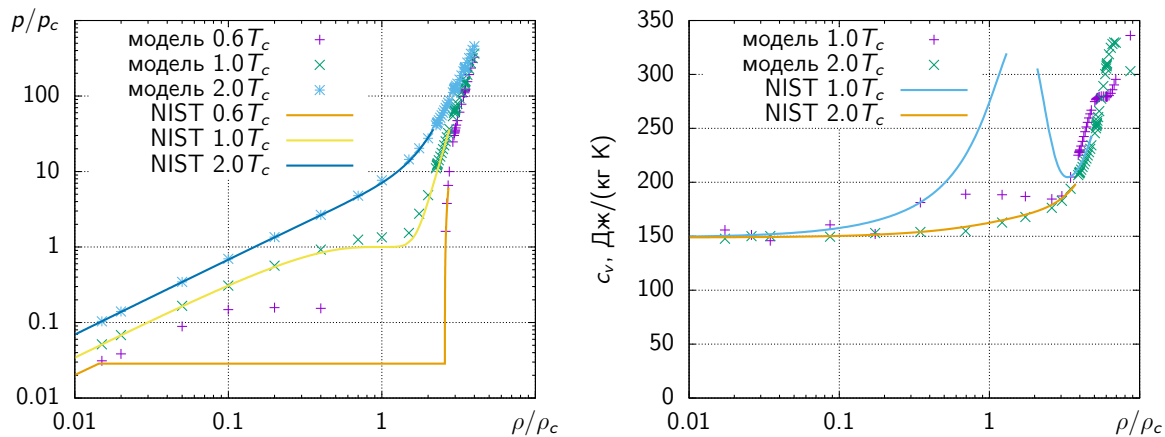


Изотермы Ar.  $T_c = 150.6$  К,  $p_c = 4.86$  МПа,  $\rho_c = 531$  кг/м<sup>3</sup>.

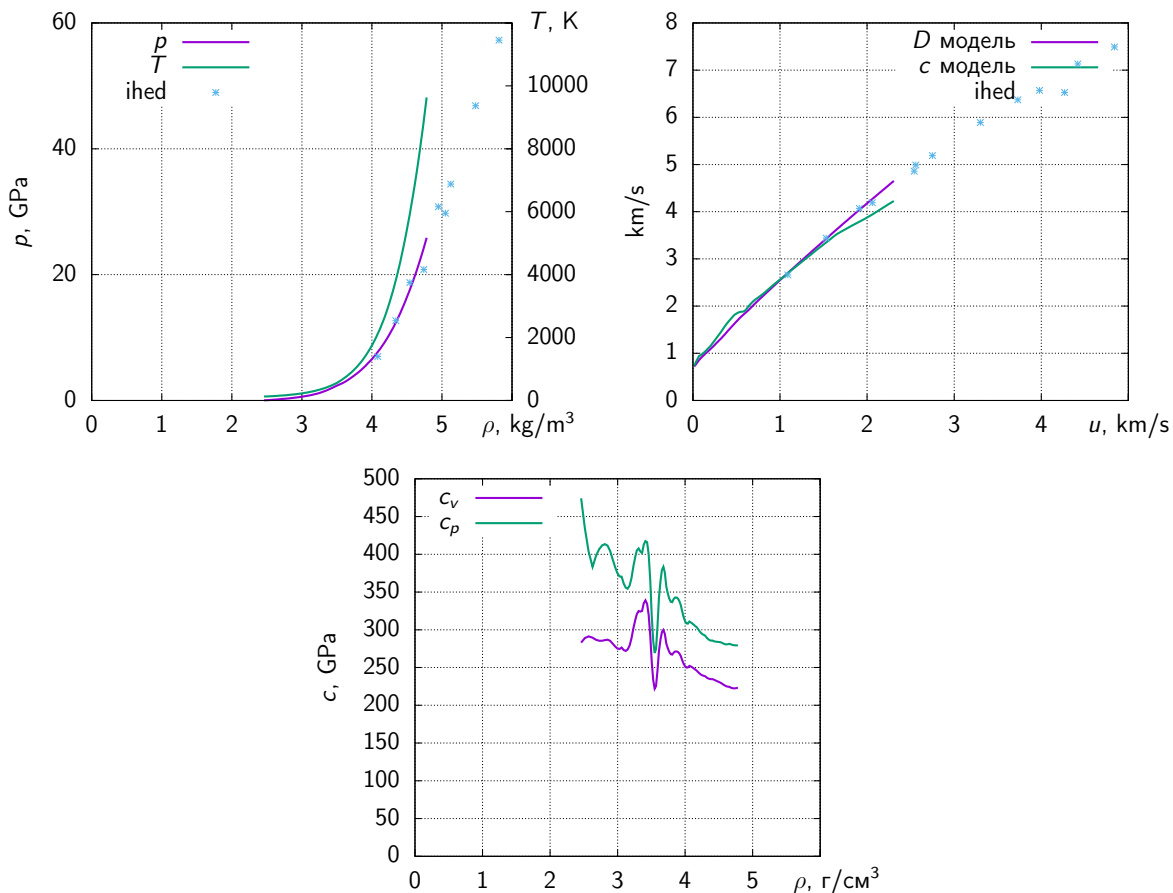


Ударная адиабата *Ar*.  $\rho_0 = 1395$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_0 = 83.8$  К.

## 2.2 Kr

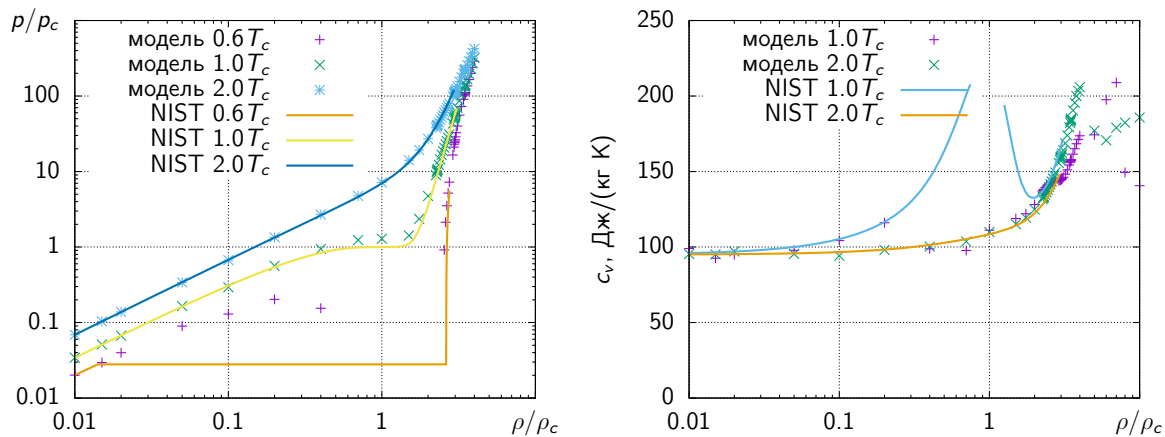


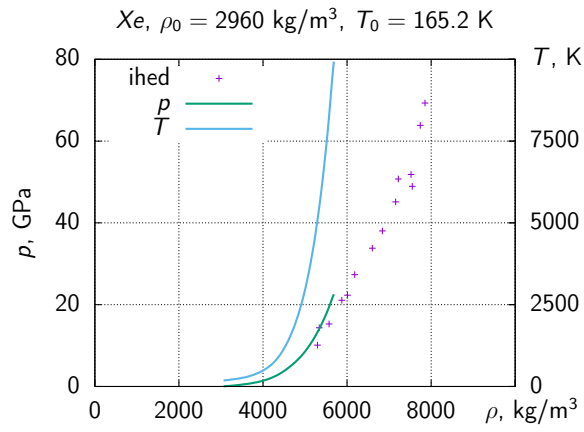
Изотермы *Kr*.  $T_c = 209.46$  К,  $p_c = 5.52019$  МПа,  $\rho_c = 921.8$  кг/м<sup>3</sup>.



Ударная адиабата  $Kr$ .  $\rho_0 = 2410 \text{ кг/м}^3$ ,  $T_0 = 119 \text{ К}$ .

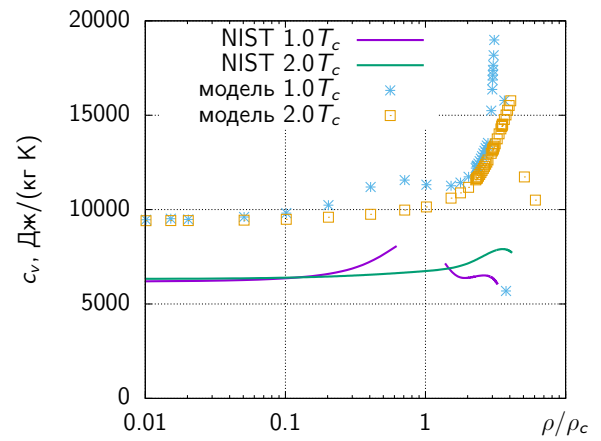
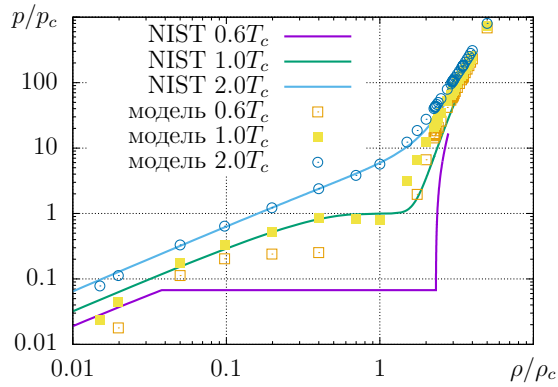
### 2.3 Хе



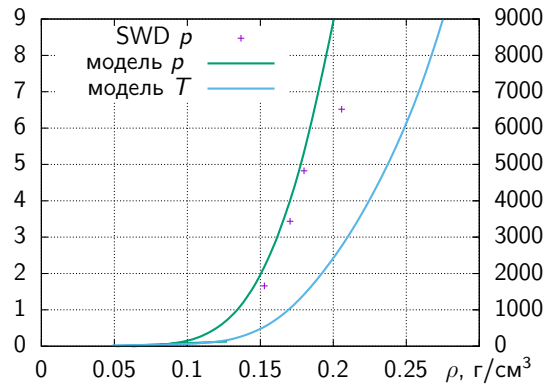


## 2.4 H<sub>2</sub>

$H_2, T_c = 33 \text{ K}, p_c = 0.0013 \text{ ГПа}, \rho_c = 30.8 \text{ кг/м}^3$



$H_2, \rho_0 = 0.072 \text{ г/см}^3, T_0 = 20 \text{ K}$



## 2.5 N<sub>2</sub>

Экспериментальные данные по уравнению состояния N<sub>2</sub>: сжатие до давления 2 ГПа [1], сжатие в алмазных наковальнях [2, 3], ударные адиабаты [4, 5]. Модели уравнения состояния [6].

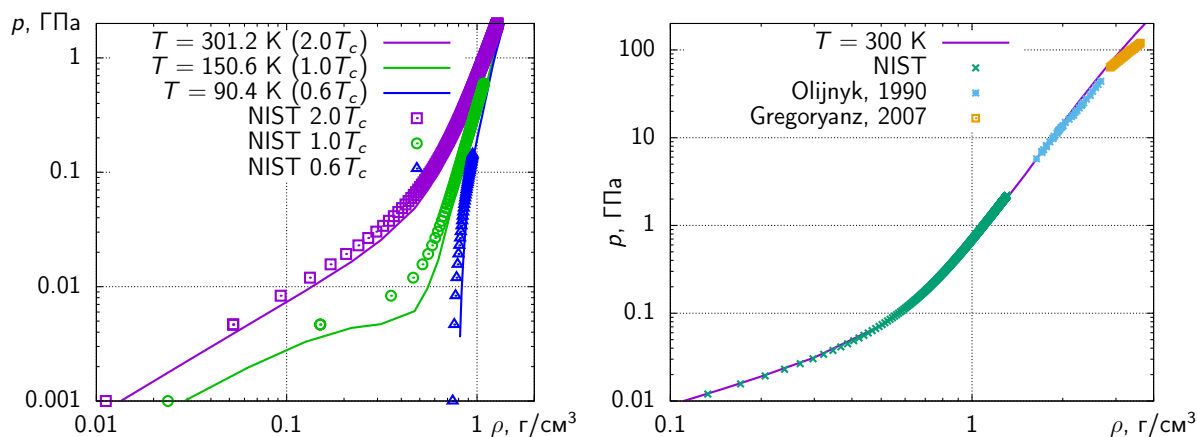


Рис. 1: Зависимости давления от плотности флюида N<sub>2</sub> вдоль изотерм: NIST – [1], Olijnyk – [2], Gregoryanz – [3].

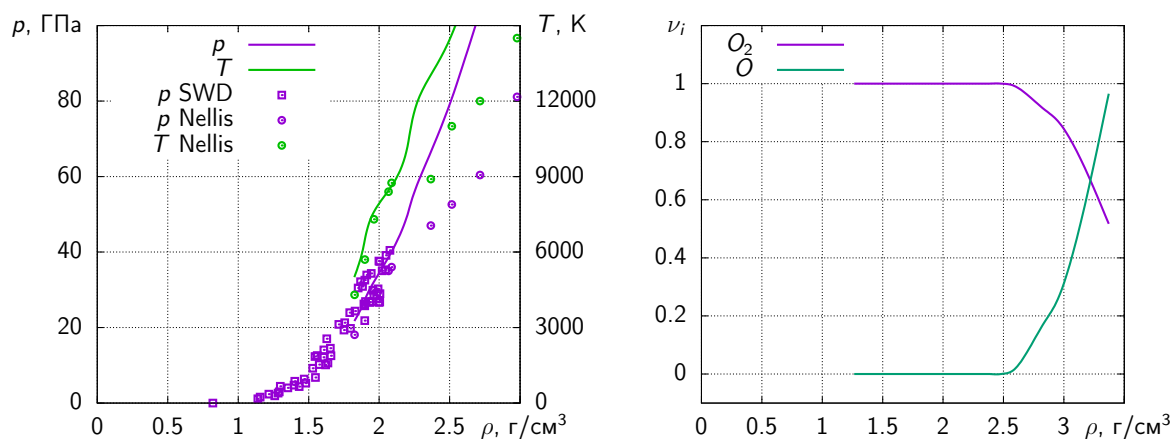


Рис. 2: Ударная адиабата сжиженного азота: SWD – [4], Nellis – [5]. Начальное состояние:  $\rho_0 = 0.808$  г/см<sup>3</sup>,  $T_0 = 77.4$  К.

## 2.6 O<sub>2</sub>

Экспериментальные данные по уравнению состояния O<sub>2</sub>: [1, 4]. Модели уравнения состояния [7, 8].

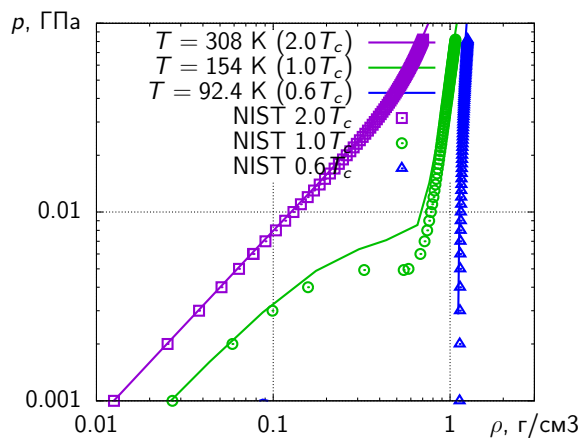


Рис. 3: Зависимости давления от плотности флюида O<sub>2</sub> вдоль изотерм: NIST – [1].

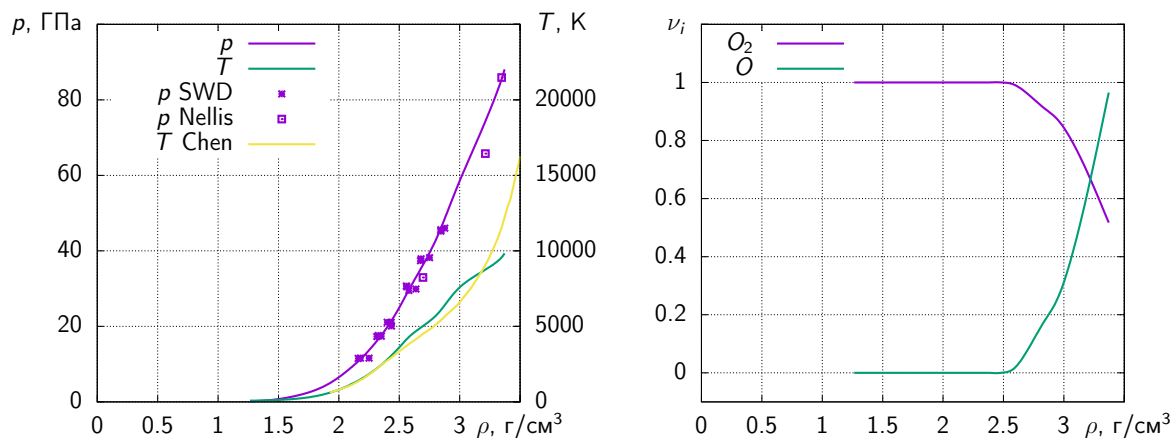


Рис. 4: Ударная адиабата сжиженного азота: SWD – [4], Chen – [8], Ree – [7]. Начальное состояние:  $\rho_0 = 1.202 \text{ г/см}^3$ ,  $T_0 = 77 \text{ К}$ .



## 2.7 CO

Экспериментальные данные по уравнению состояния  $CO$ : [1, 4].

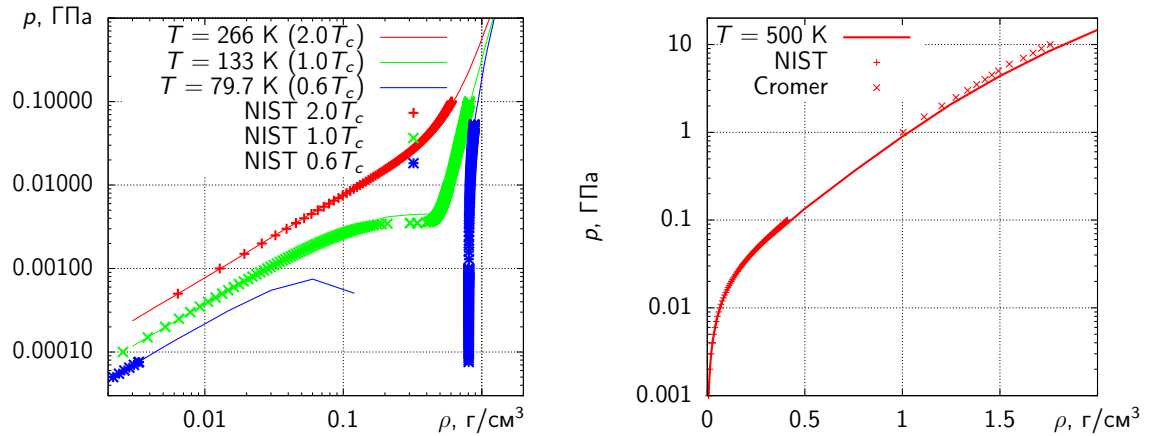


Рис. 5: Зависимости давления от плотности флюида  $CO$  вдоль изотерм: NIST – [1].

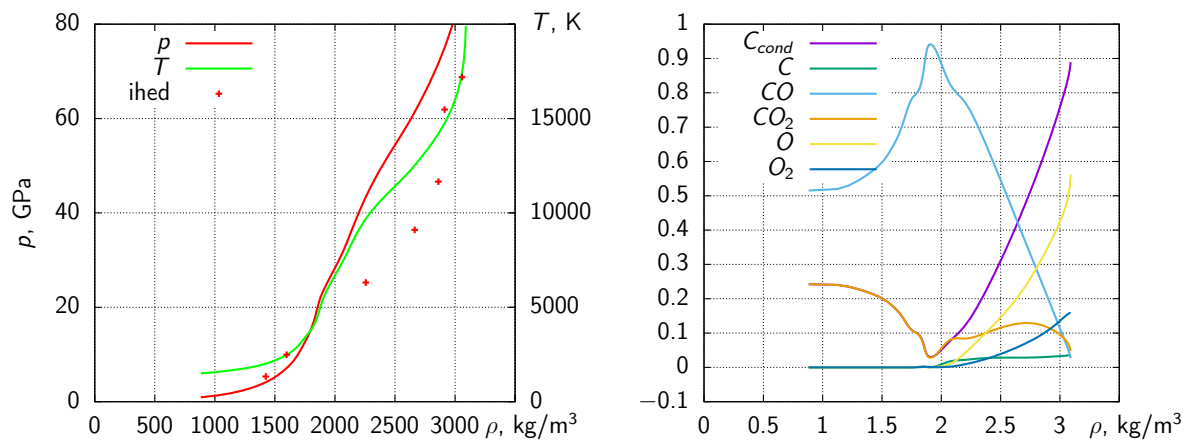


Рис. 6: Ударная адиабата сжиженного  $CO$ : Nellis – [eq\_co\_nellis\_1981], Chen – [8], Ree – [7]. Начальное состояние:  $\rho_0 = 1.202$  г/см<sup>3</sup>,  $T_0 = 77$  К.

## 2.8 CO<sub>2</sub>

Экспериментальные данные по уравнению состояния CO<sub>2</sub>: [1, 9, 10, 11].

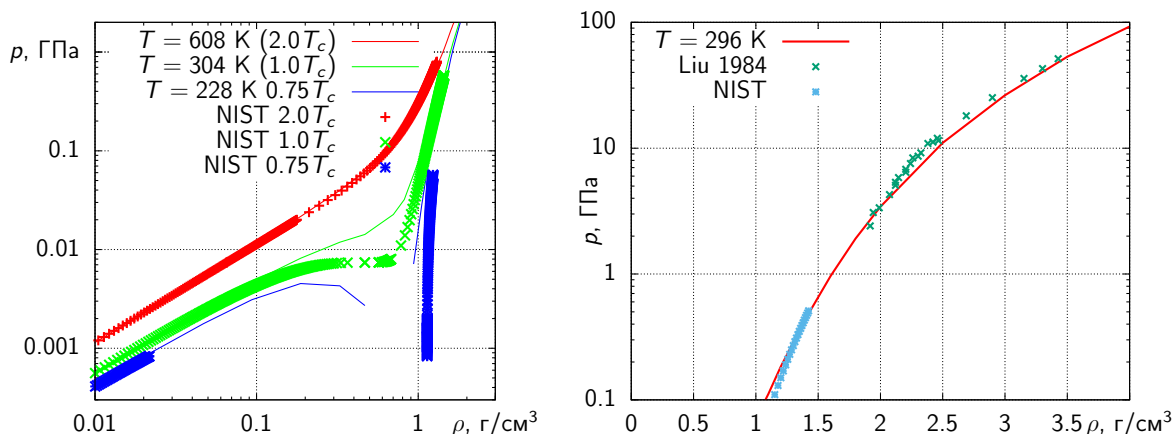


Рис. 7: Зависимости давления от плотности флюида CO<sub>2</sub> вдоль изотерм: NIST – [1], Liu – [10].

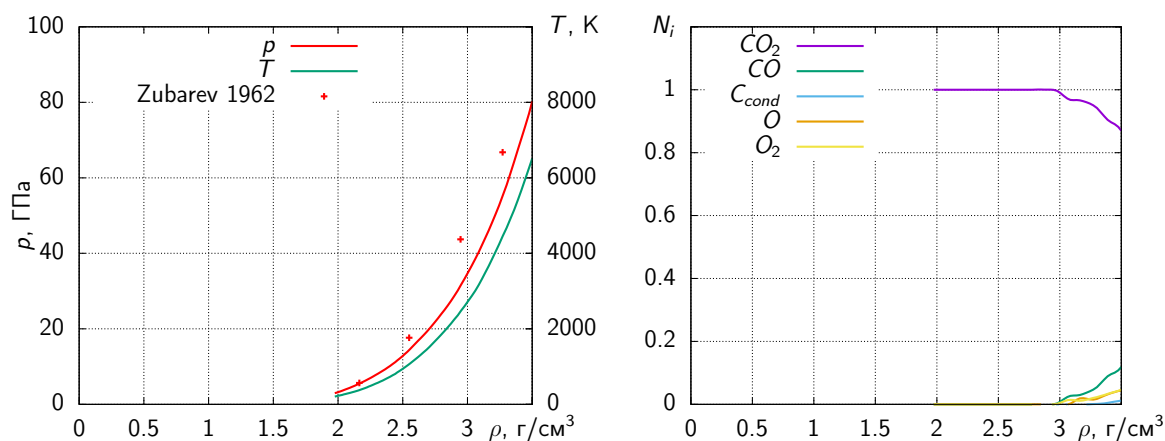


Рис. 8: Ударная адиабата твердого CO<sub>2</sub>: Zubarev – [9]. Начальное состояние:  $\rho_0 = 1.54 \text{ г/см}^3$ ,  $T_0 = 196 \text{ К}$ .

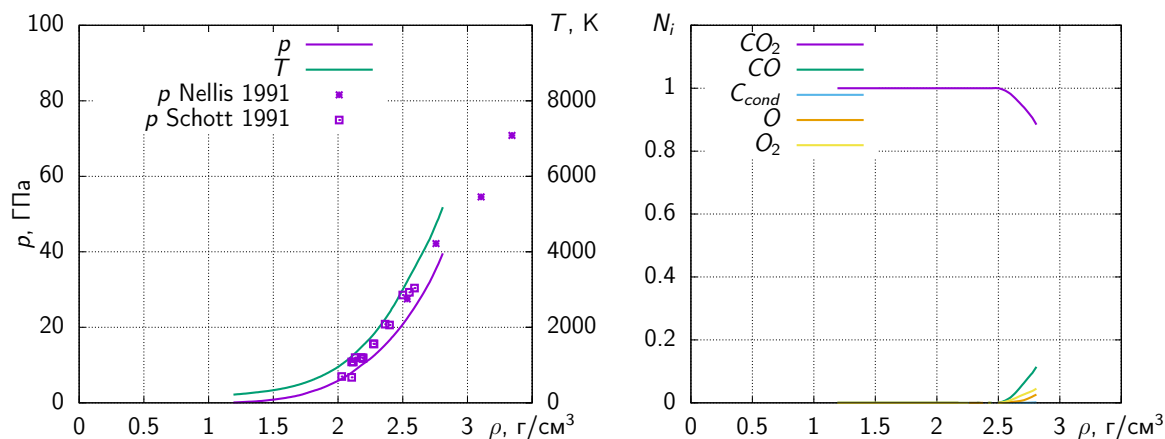


Рис. 9: Ударная адиабата жидкого CO<sub>2</sub>: Nellis – [11], Schott – [12]. Начальное состояние:  $\rho_0 = 1.172 \text{ г/см}^3$ ,  $T_0 = 218 \text{ К}$ ,  $p_0 = 7e5 \text{ Па}$ .

## 2.9 H<sub>2</sub>O

Экспериментальные данные по уравнению состояния H<sub>2</sub>O: [1, 4].

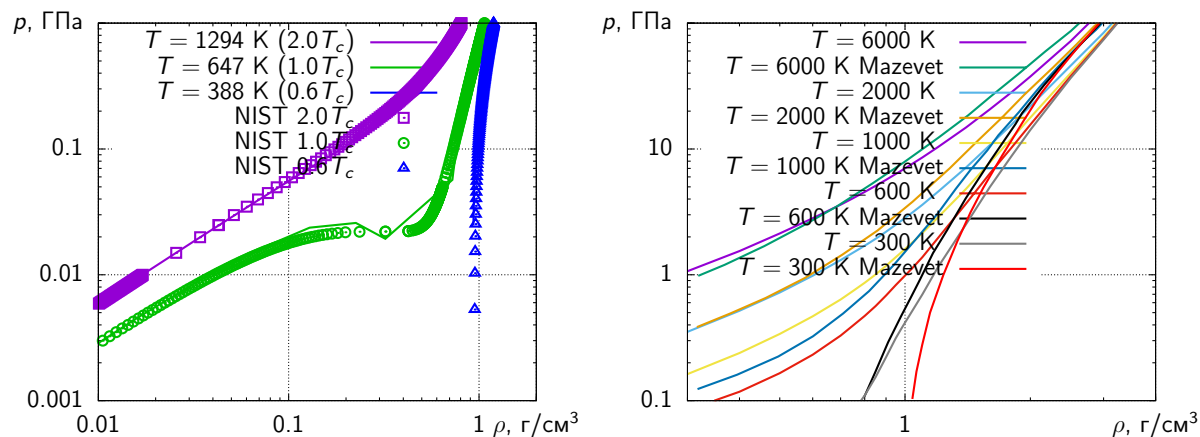


Рис. 10: Зависимости давления от плотности флюида H<sub>2</sub>O вдоль изотерм: NIST – [1], Mazevet – [13].

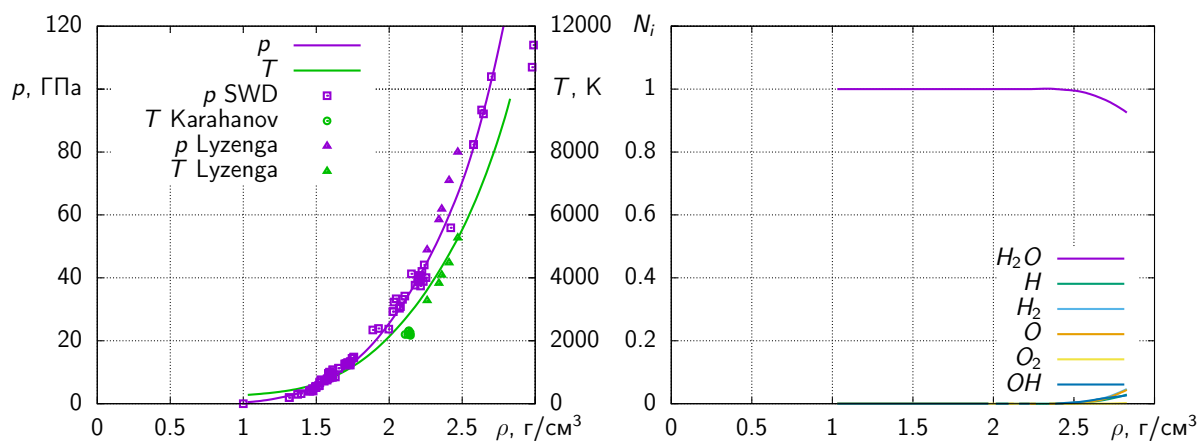
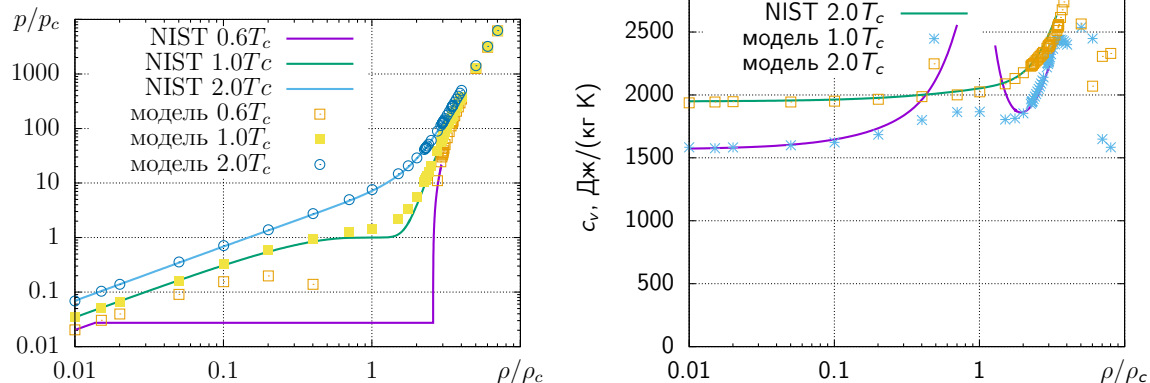


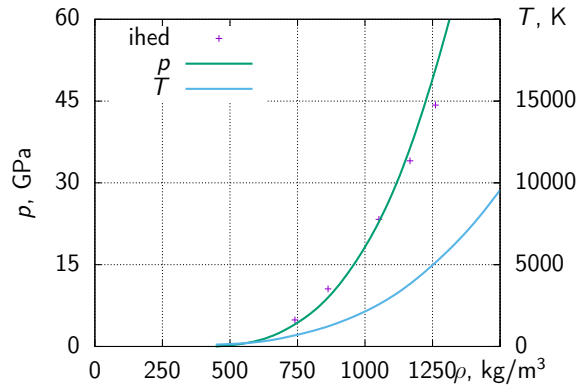
Рис. 11: Ударная адиабата H<sub>2</sub>O: SWD – [4], Karahanov – [14], Lyzenga – [15]. Начальное состояние:  $\rho_0 = 0.994$  г/см<sup>3</sup>,  $T_0 = 300$  К.

## 2.10 CH<sub>4</sub>

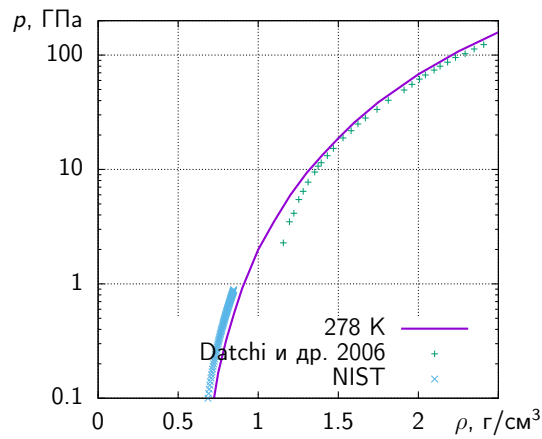
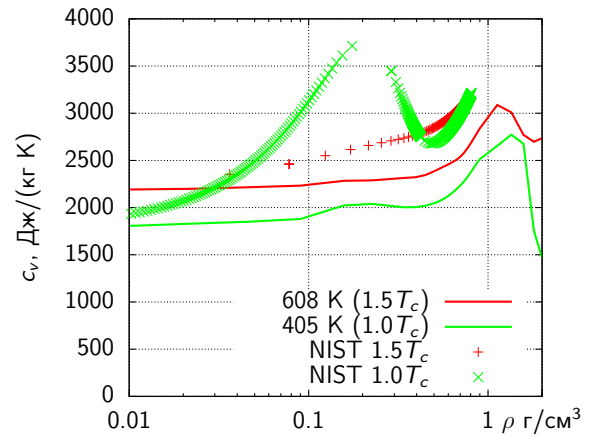
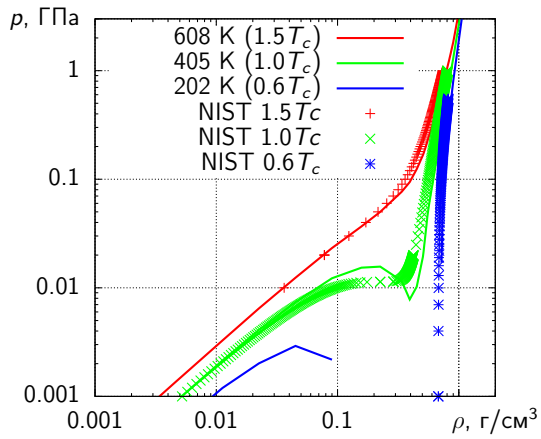
CH<sub>4</sub>,  $T_c = 191$  К,  $p_c = 0.0046$  ГПа,  $\rho_c = 162$  кг/м<sup>3</sup>

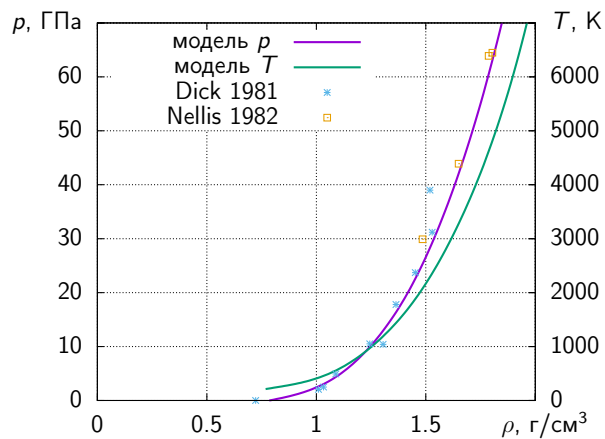


$CH_4, \rho_0 = 423 \text{ кг/м}^3, T_0 = 111.46 \text{ К}$

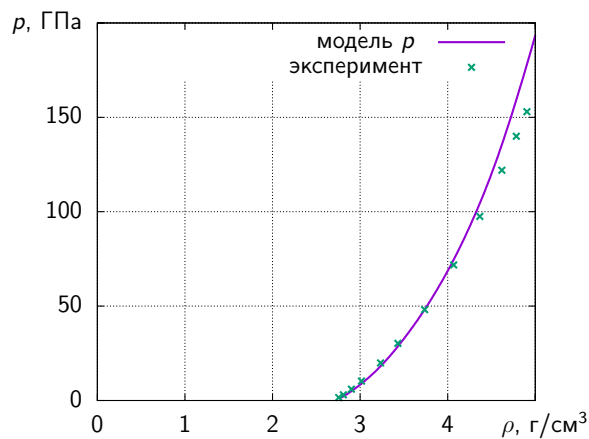


## 2.11 NH<sub>3</sub>

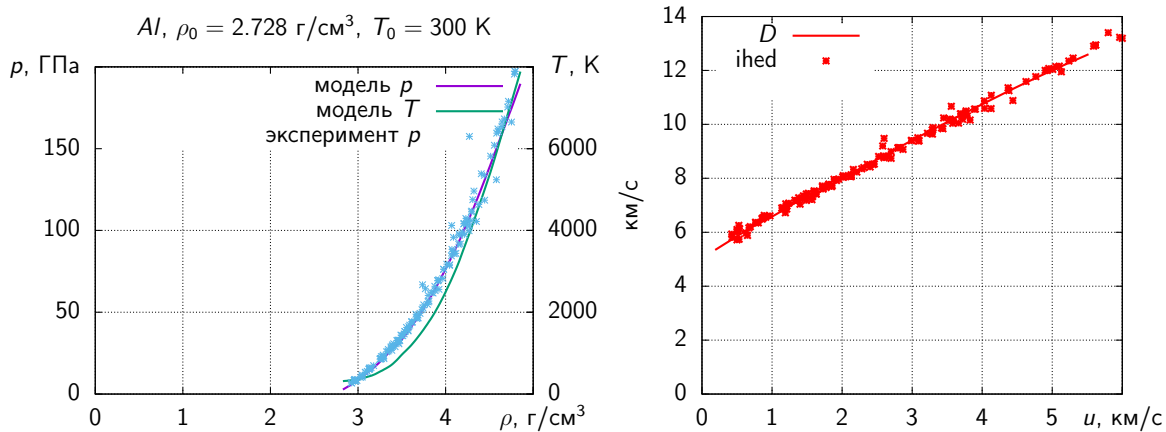




## 2.12 Al

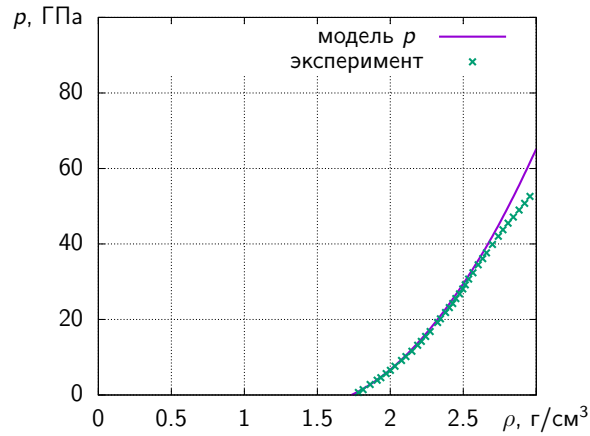


Изотерма Al (300 K) с фиксированным химическим составом.

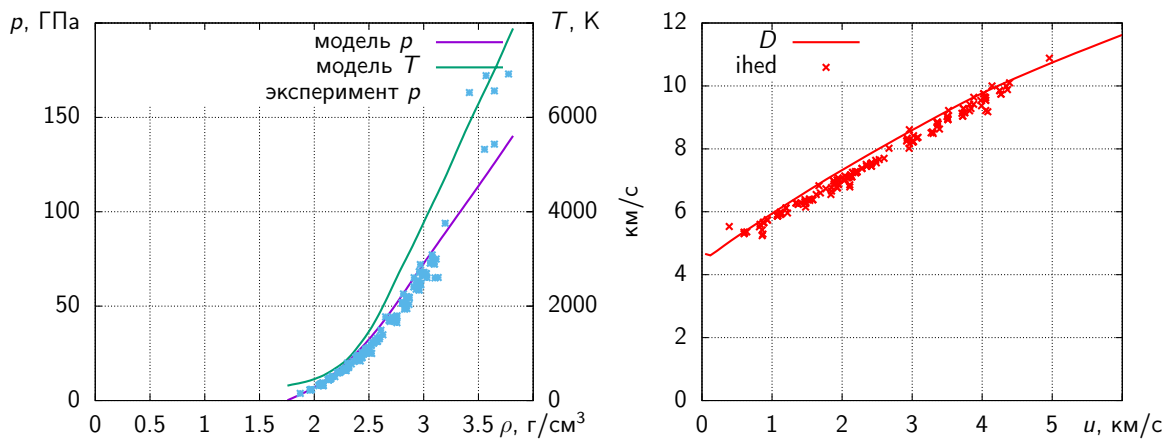


Ударная адиабата Al с фиксированным химическим составом.

## 2.13 Mg

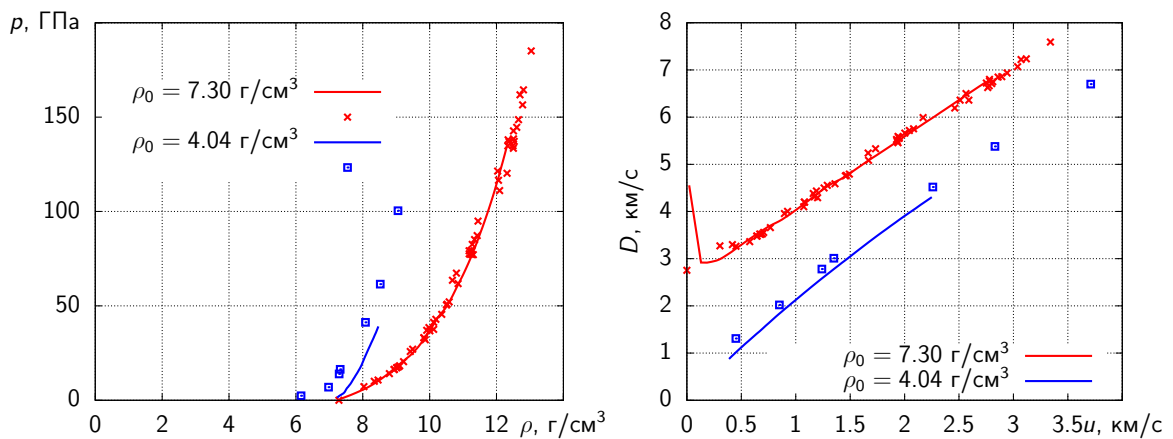


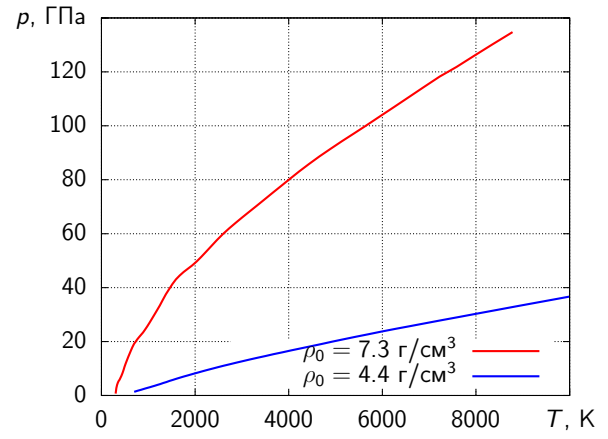
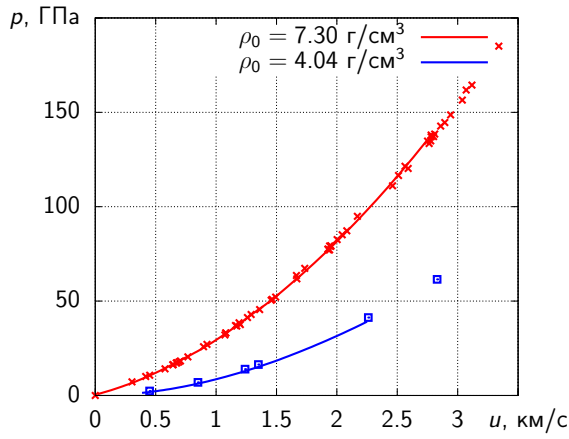
Изотерма  $Mg$  (300 К) с фиксированным химическим составом.



Ударная адиабата  $Mg$  с фиксированным химическим составом.

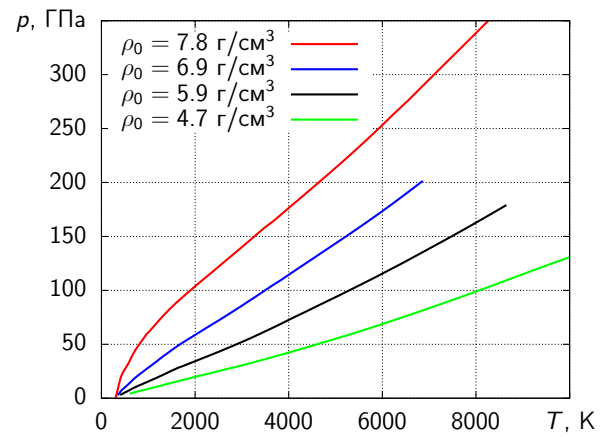
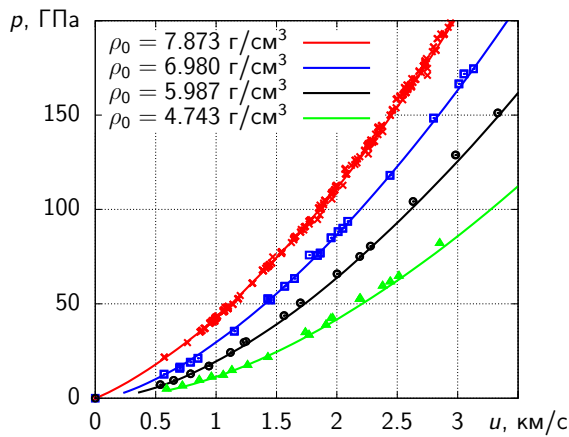
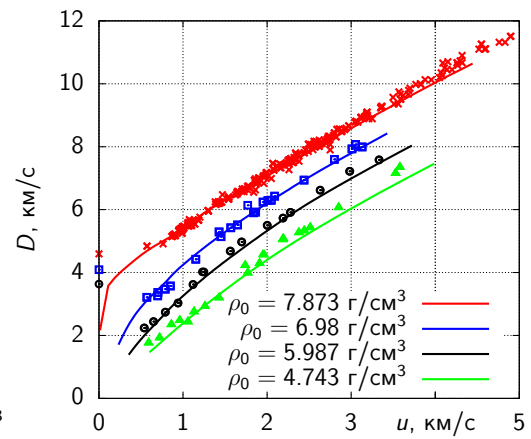
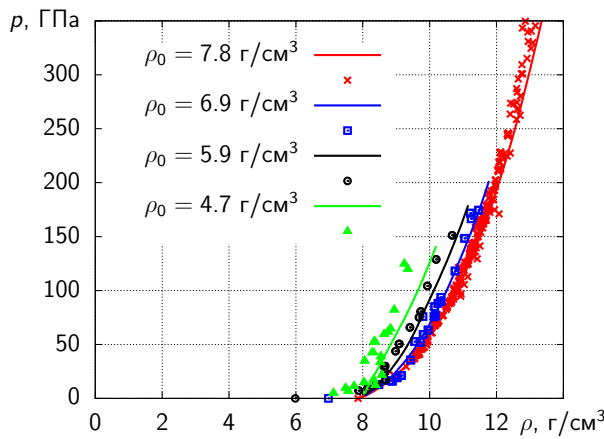
## 2.14 Sn



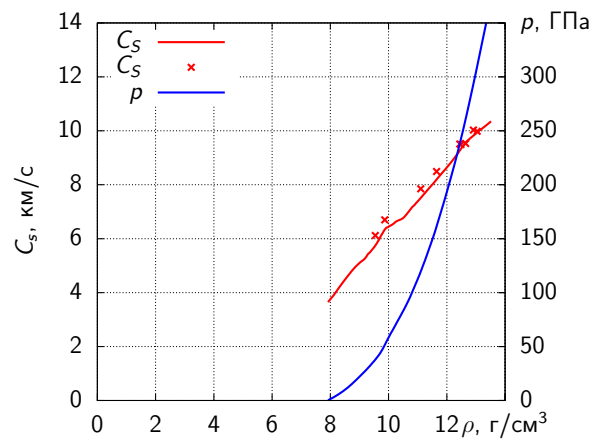


Ударные адиабаты *Sn* с фиксированным химическим составом для разных начальных плотностей.

## 2.15 Fe



Ударные адиабаты *Fe* с фиксированным химическим составом для разных начальных плотностей.



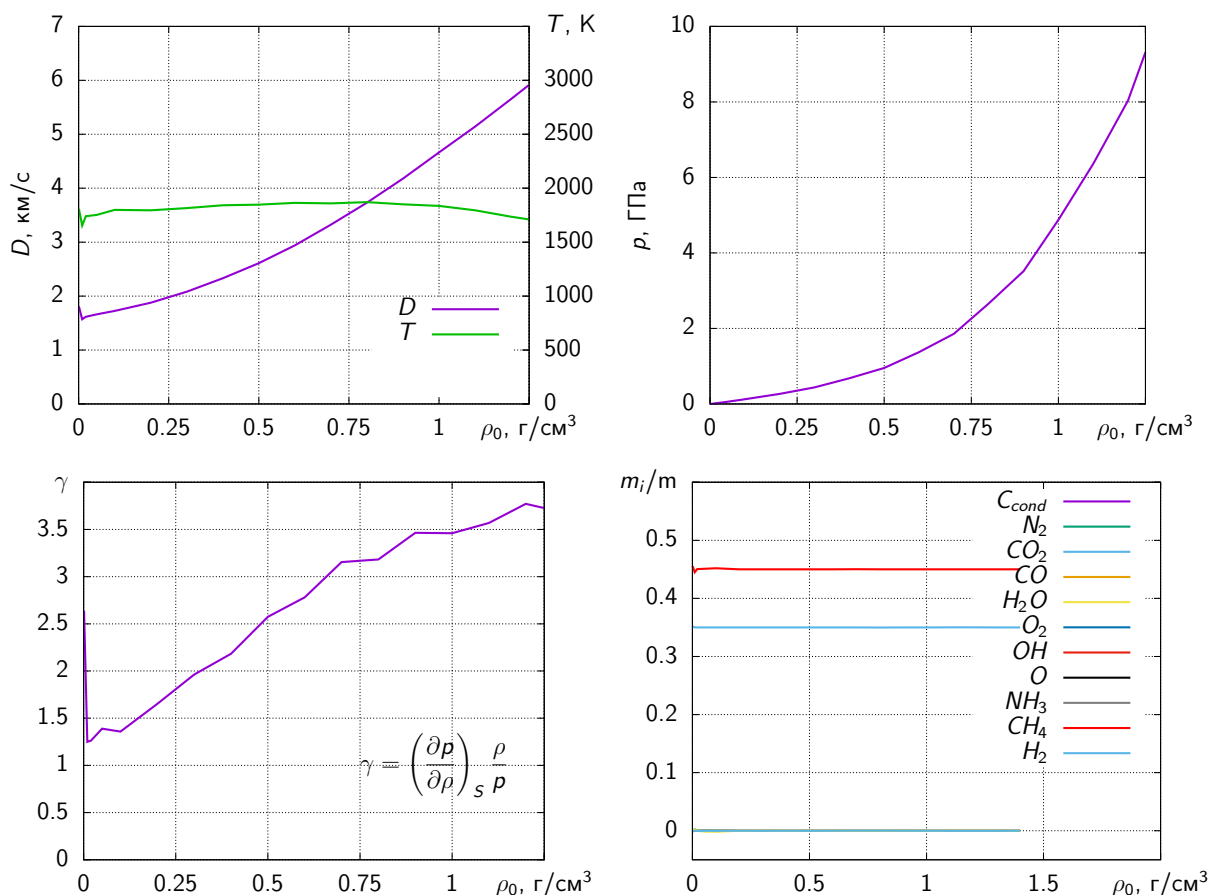
Объемная скорость звука и давление от плотности вдоль ударной адиабаты железа.



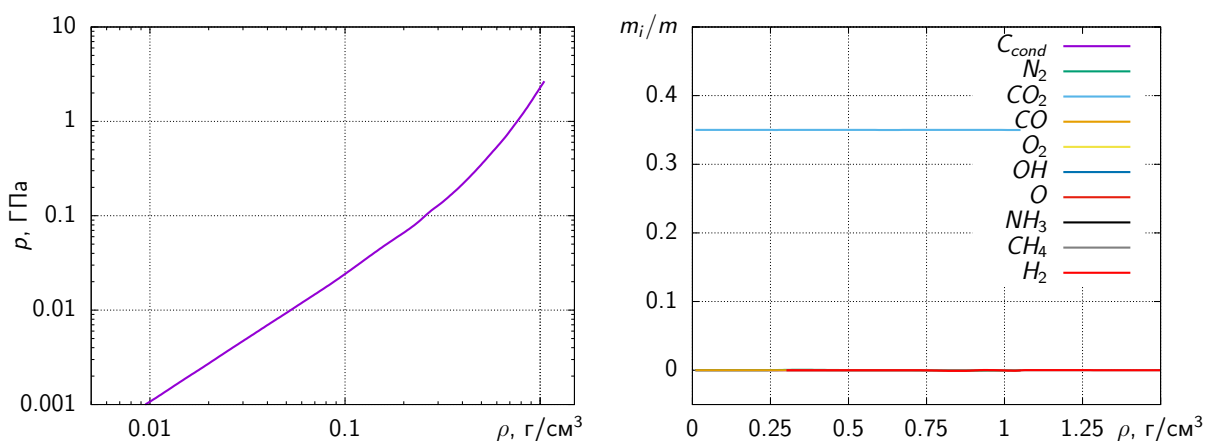
### 3 Продукты детонации конденсированных вв

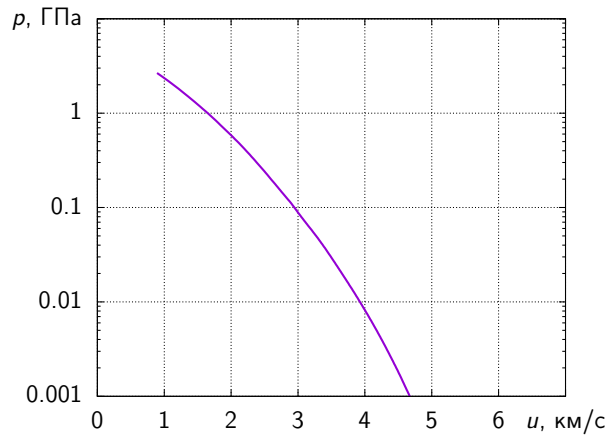
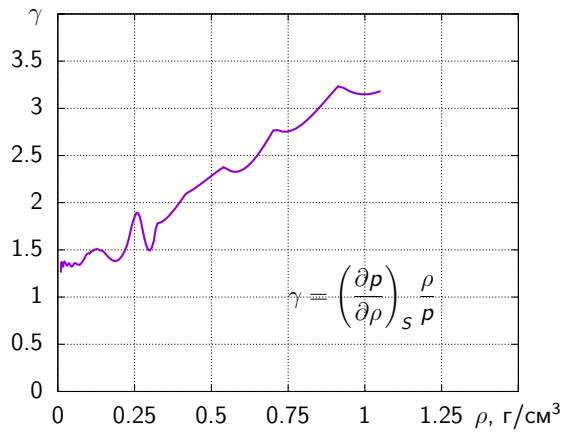
#### 3.1 Аммиачная селитра

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда аммиачной селитры ( $[NH_4][NO_3]$ ).



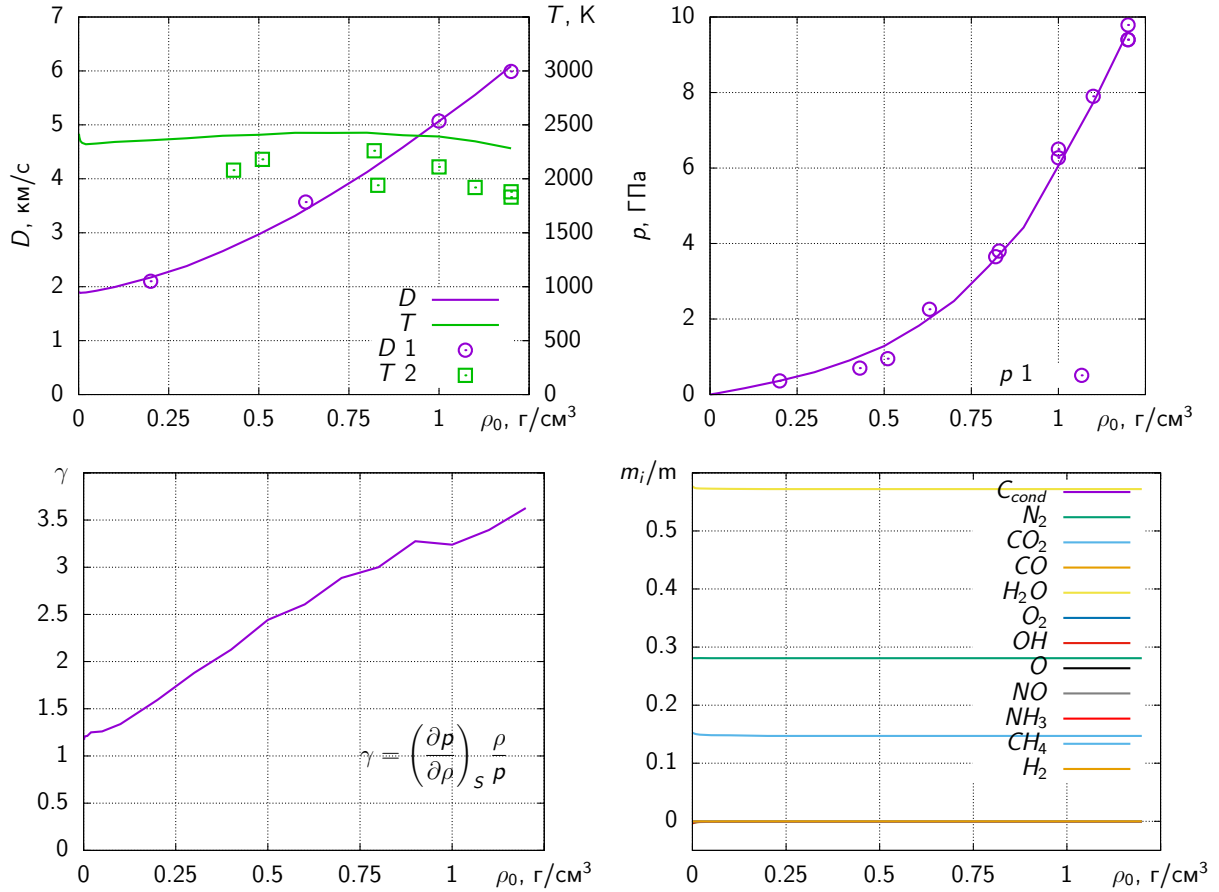
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации аммиачной селитры с начальной плотностью  $0.8 g/cm^3$ .



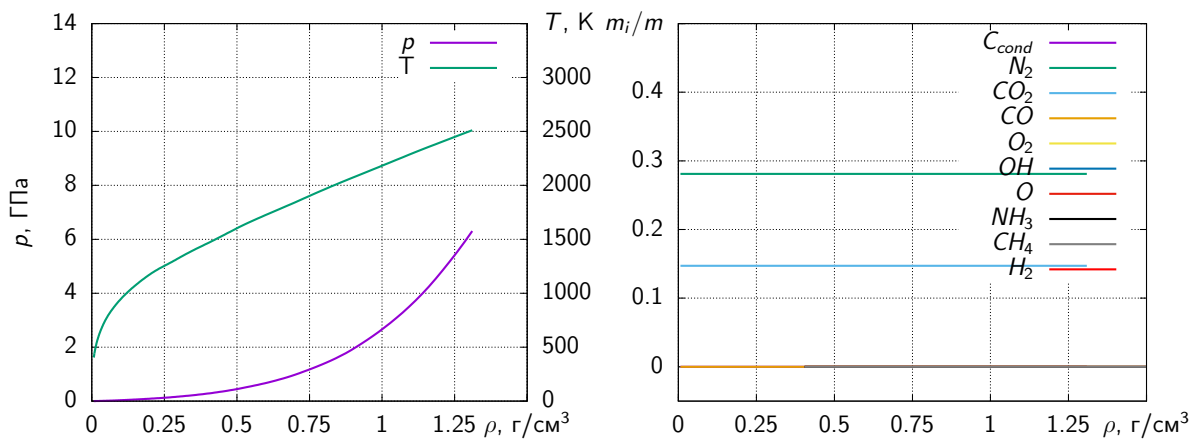


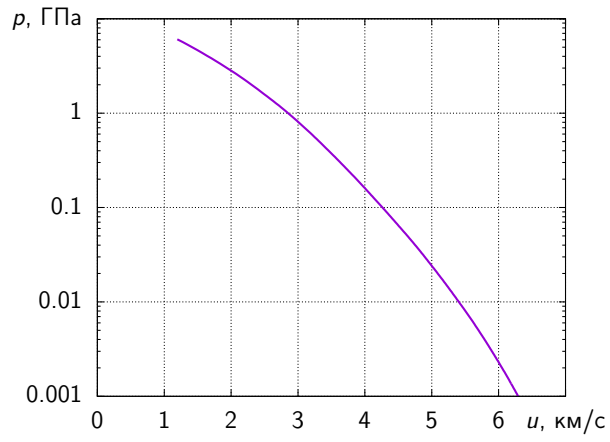
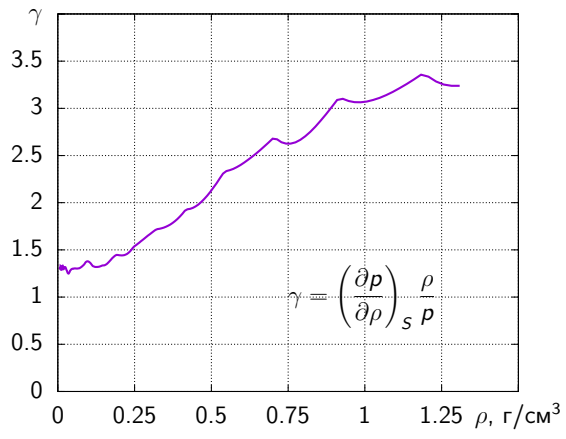
## 3.2 Эмульсионное ВВ

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда. 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 –  $1H_4N_2O_3 + 1/3CH_2 + 2/3H_2O = 1N_2 + 3H_2O + 1/3CO_2$ .



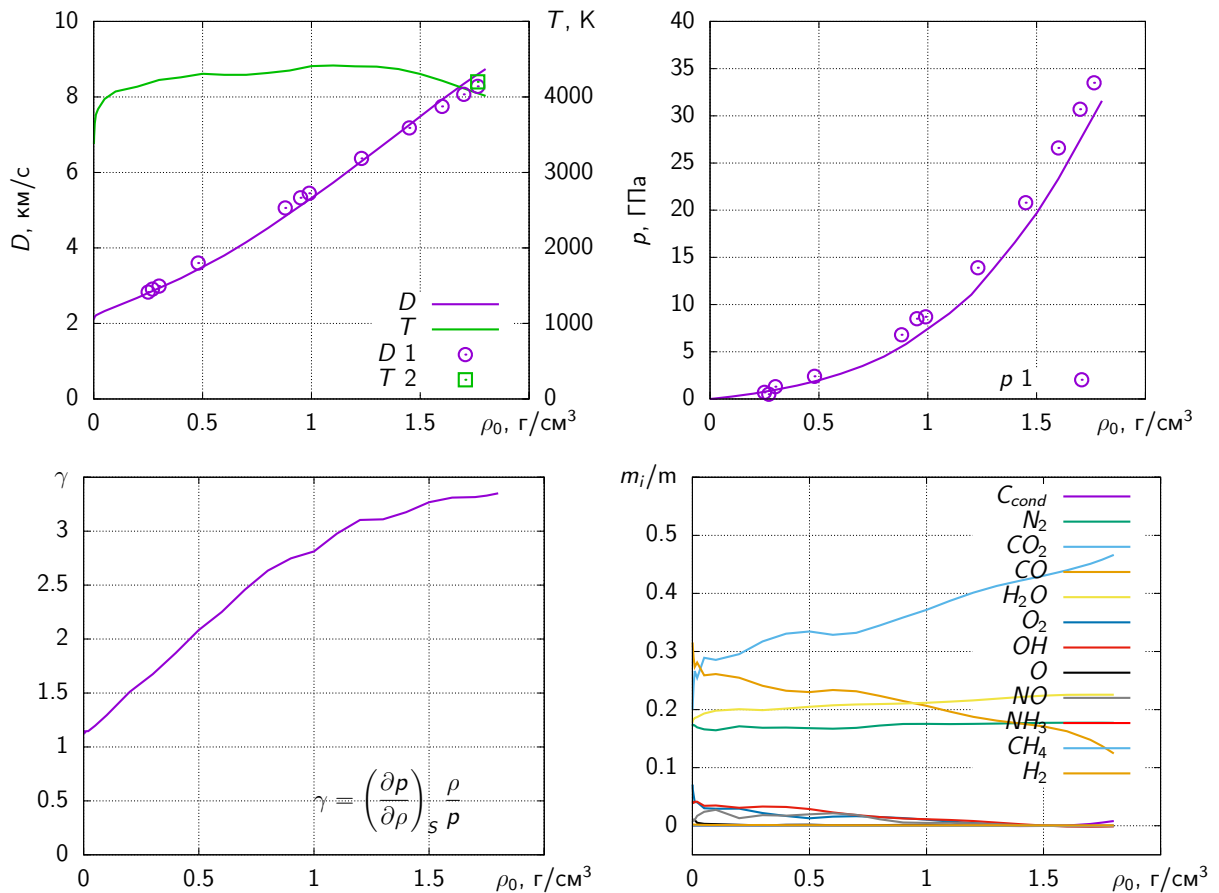
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации ВВ с начальной плотностью  $1.0 \text{ г/см}^3$ .



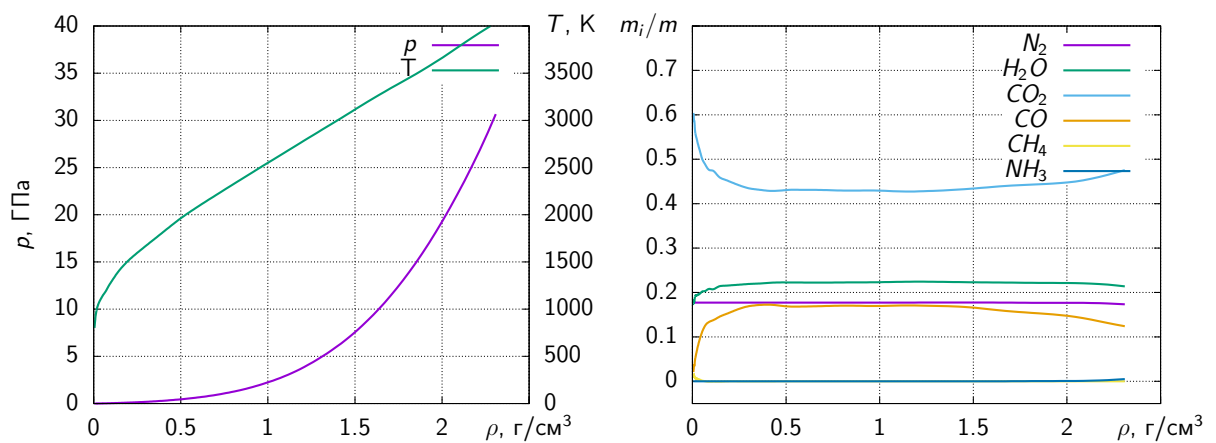


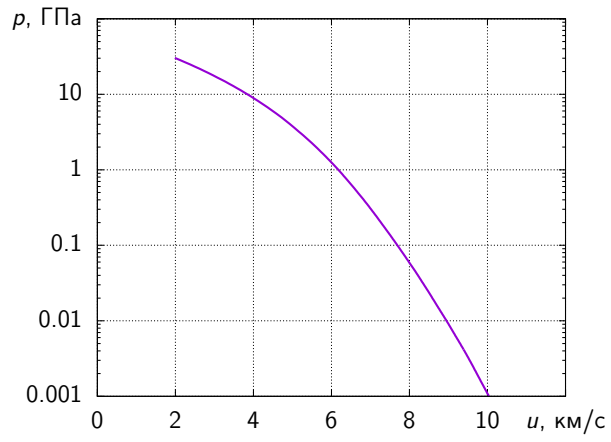
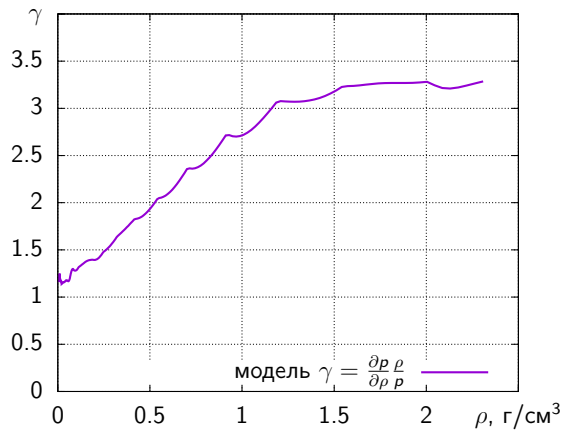
### 3.3 ТЭН

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда тэна ( $C_5H_8N_4O_{12}$ ).



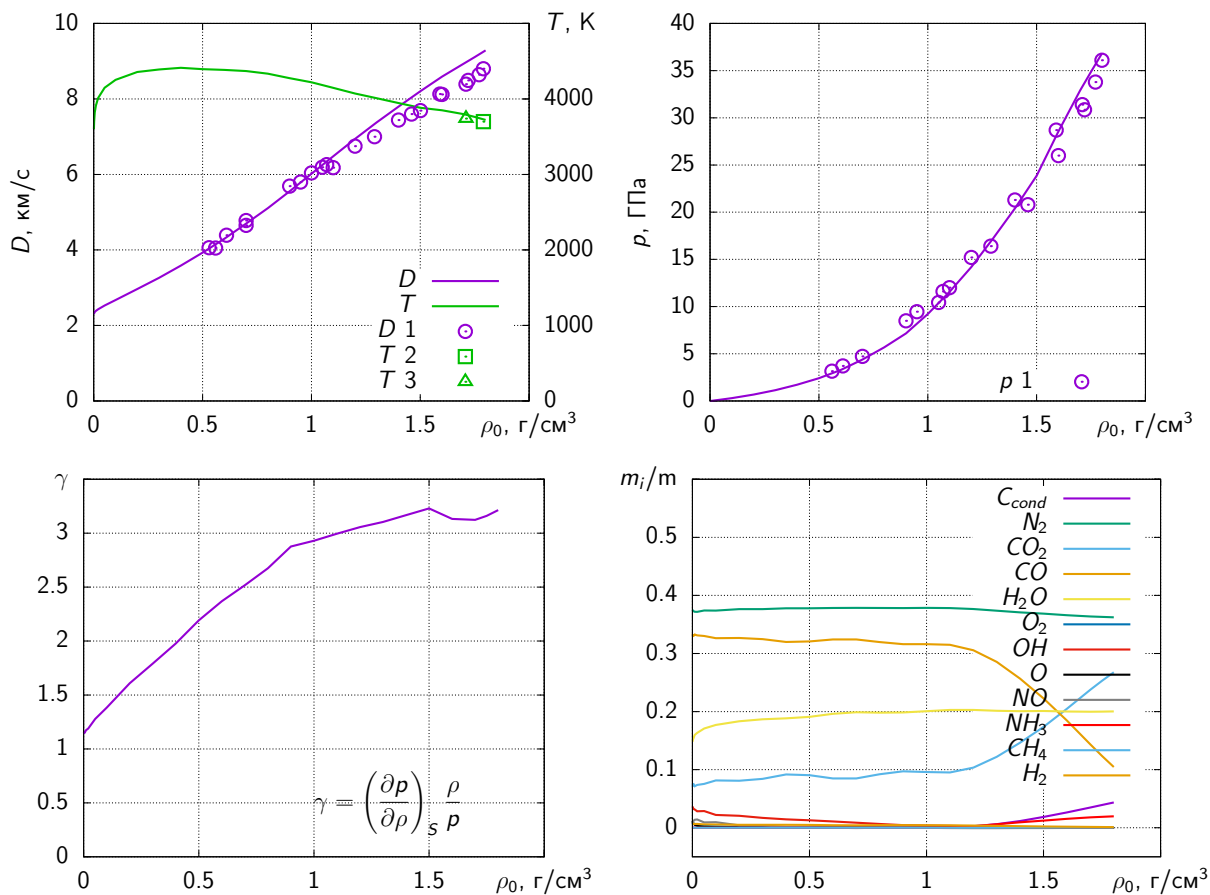
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации тэна с начальной плотностью 1.77 г/см<sup>3</sup>.



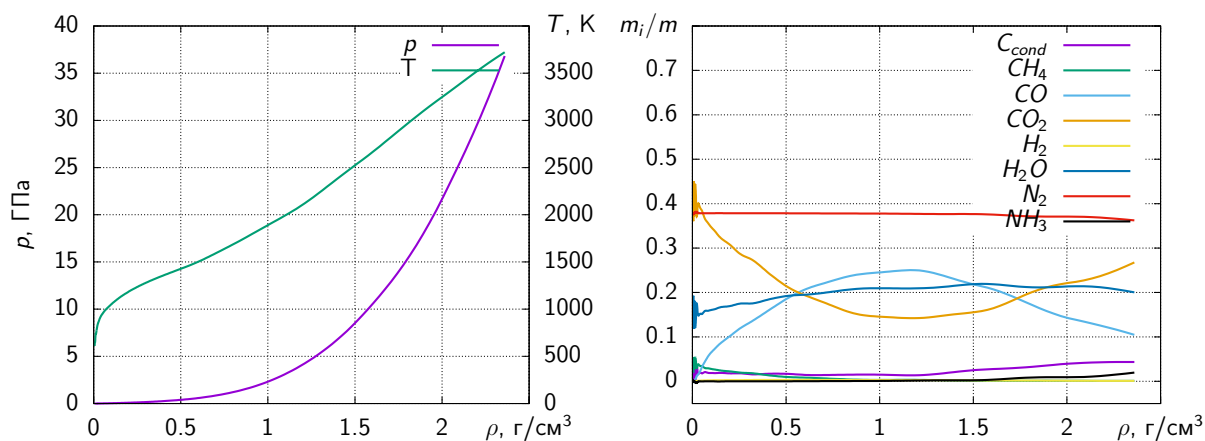


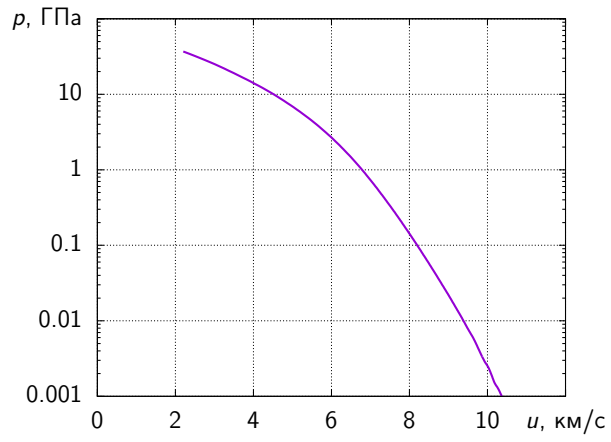
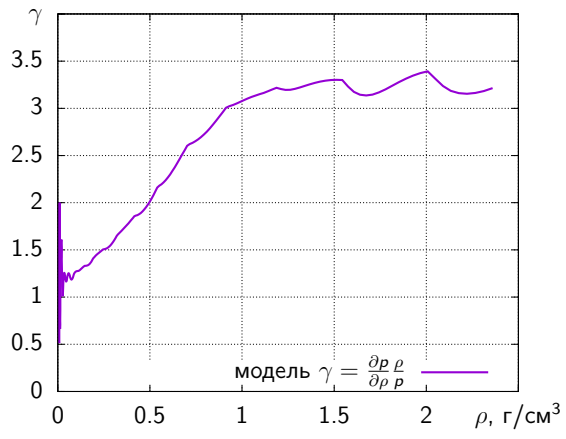
### 3.4 Гексоген

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда гексогена ( $C_3H_6N_6O_6$ ).



Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации гексогена с начальной плотностью  $1.80 g/cm^3$ .

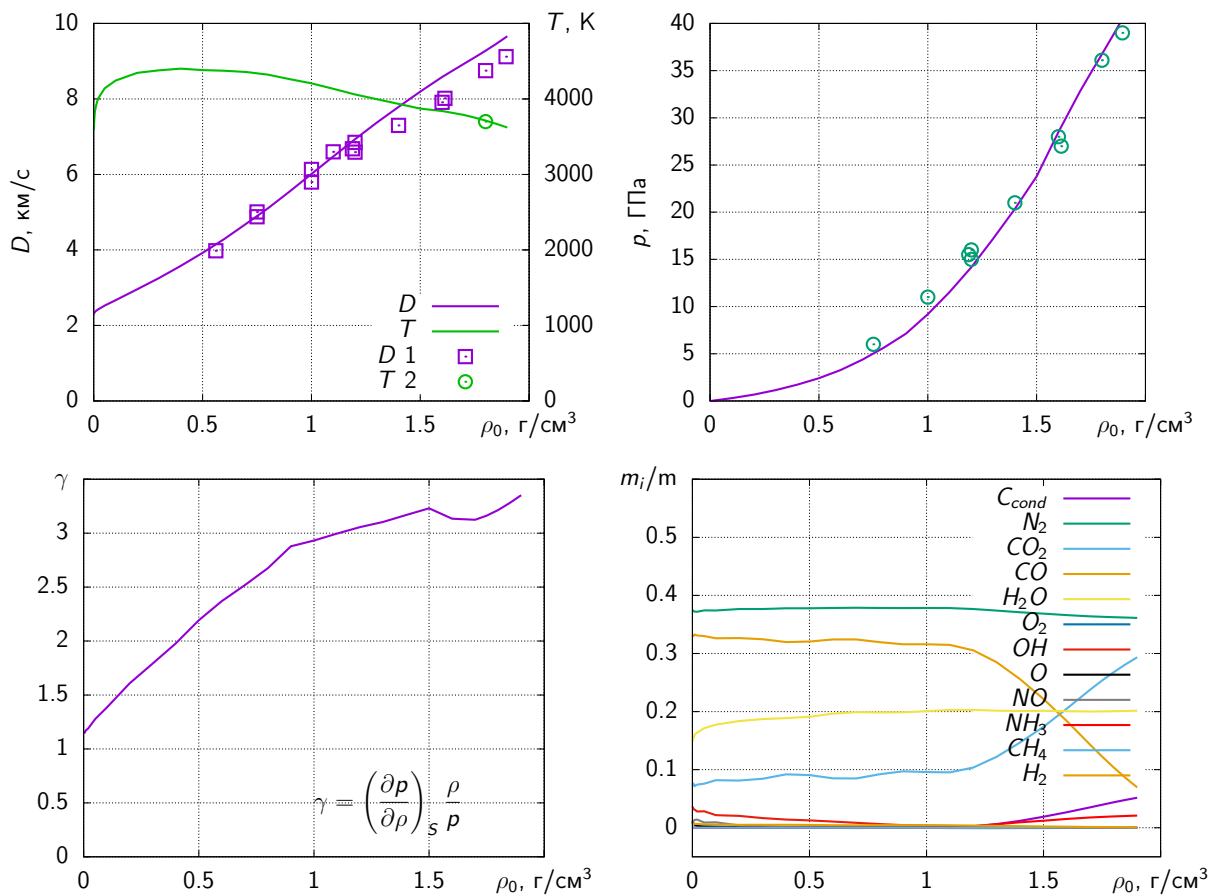




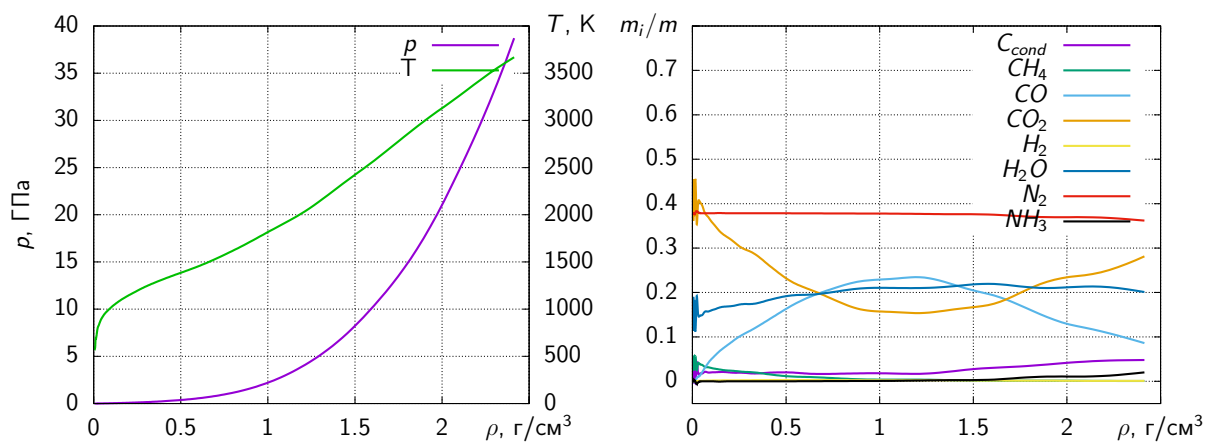


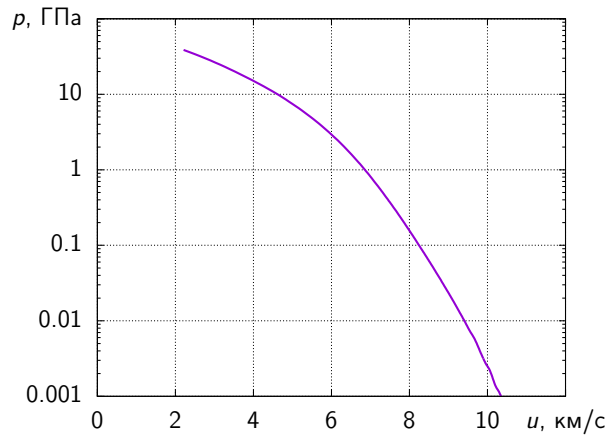
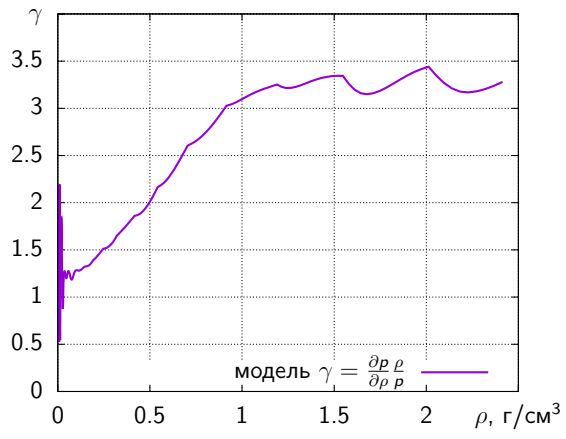
### 3.5 Октоген

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_4H_8N_8O_8$ ).



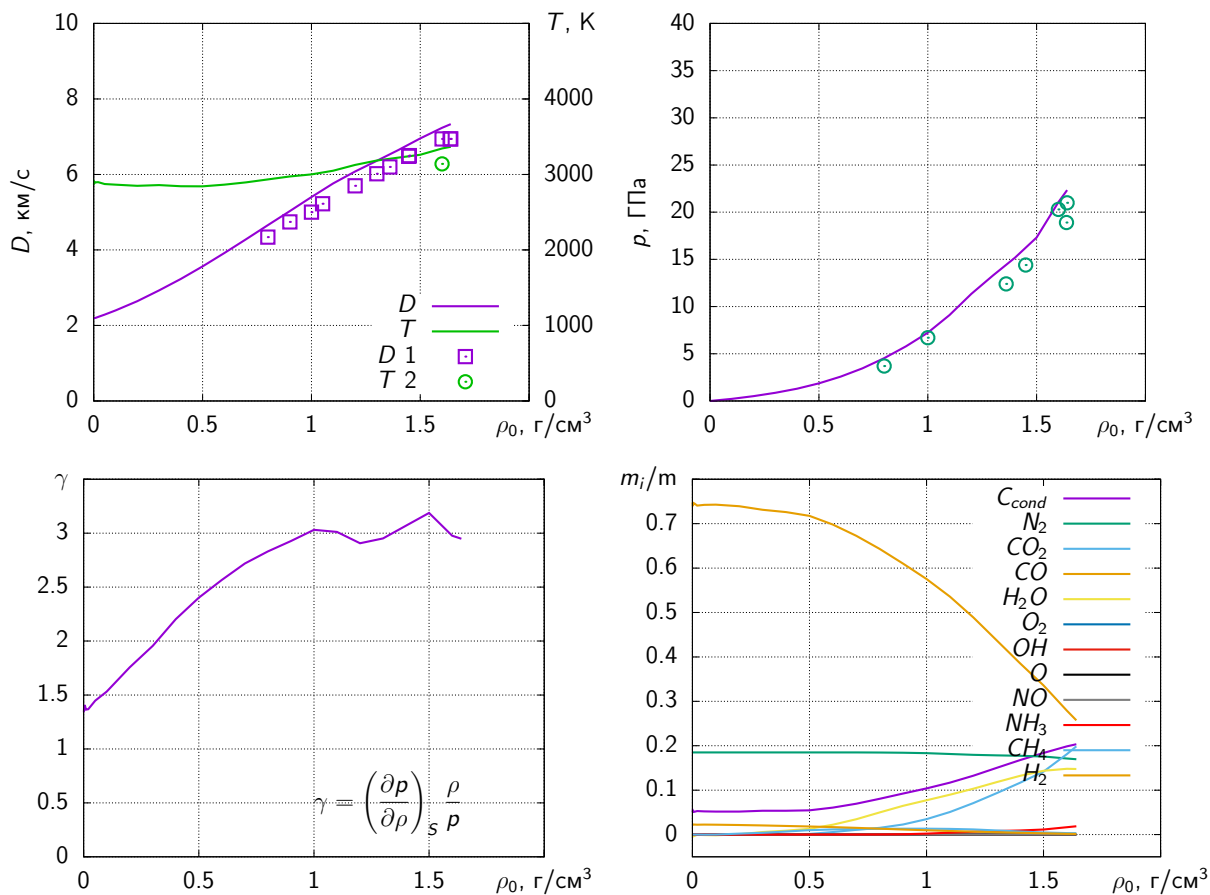
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации октогена с начальной плотностью 1.90 г/см<sup>3</sup>.



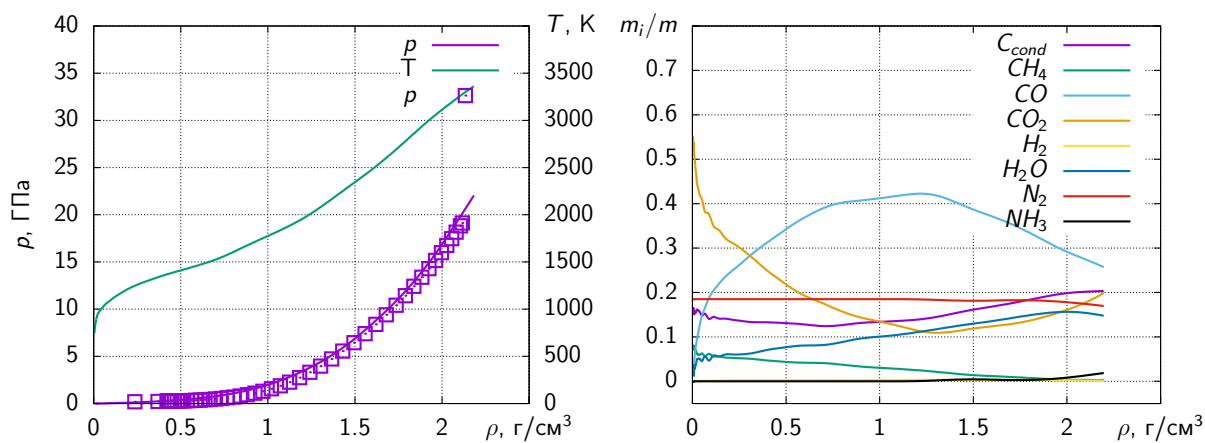


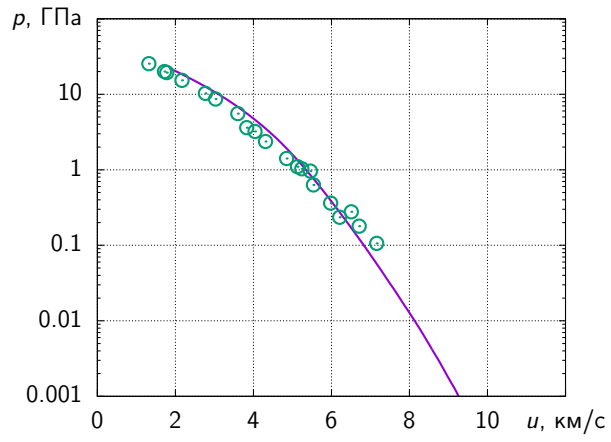
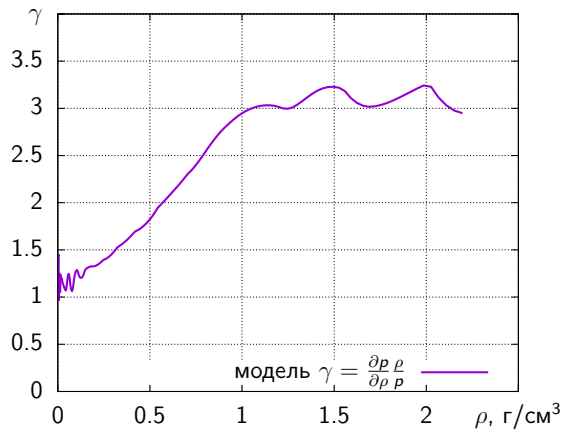
### 3.6 Тротил

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_7H_5N_3O_6$ ).



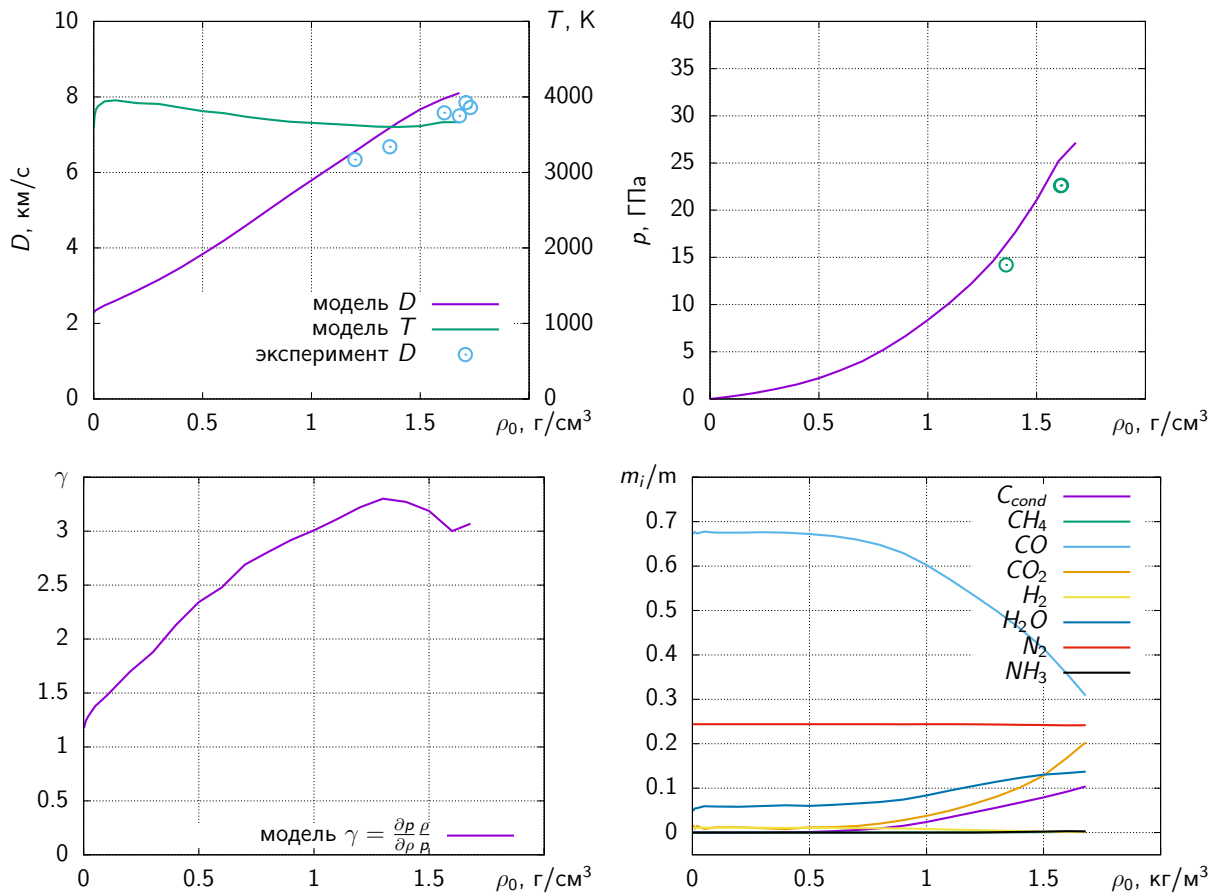
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации тротила с начальной плотностью 1.640 г/см<sup>3</sup>.



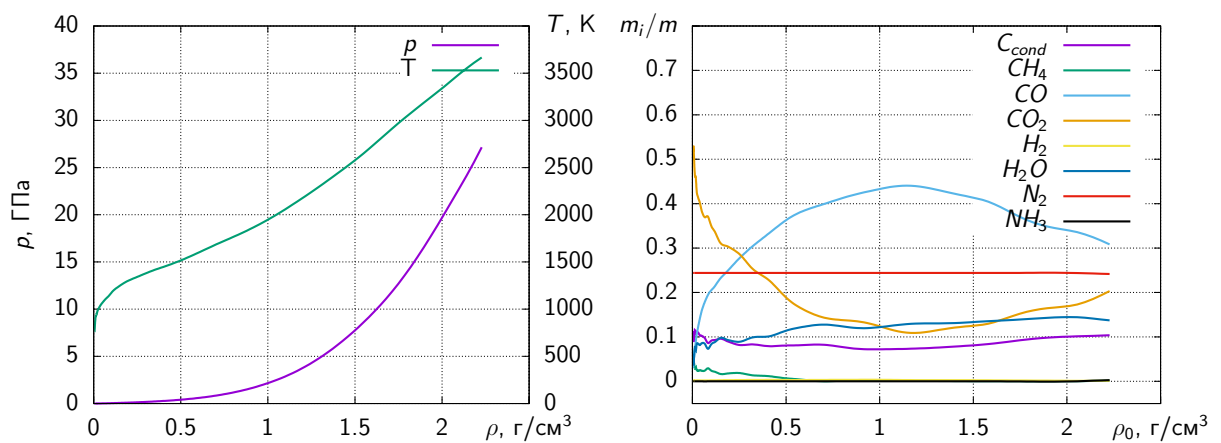


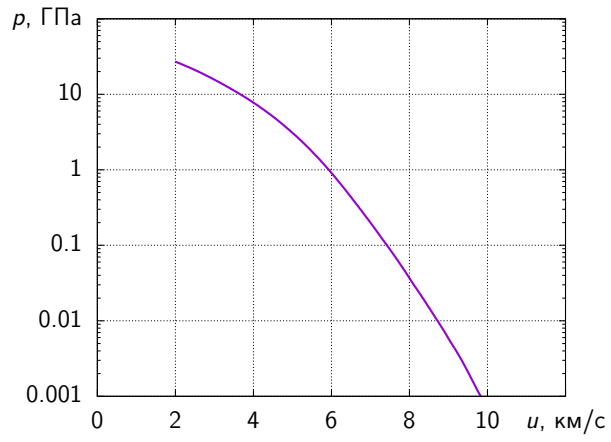
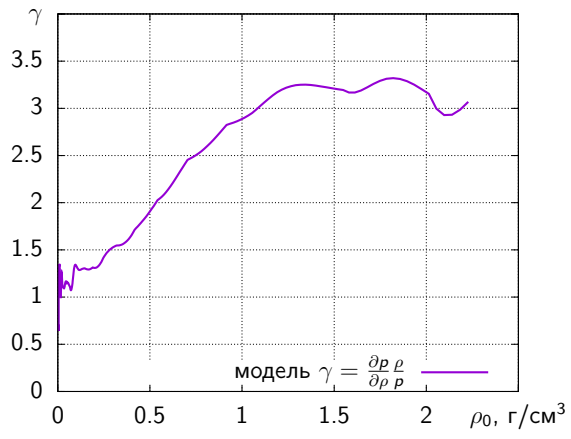
### 3.7 Тетрил

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_7H_5N_5O_8$ ).



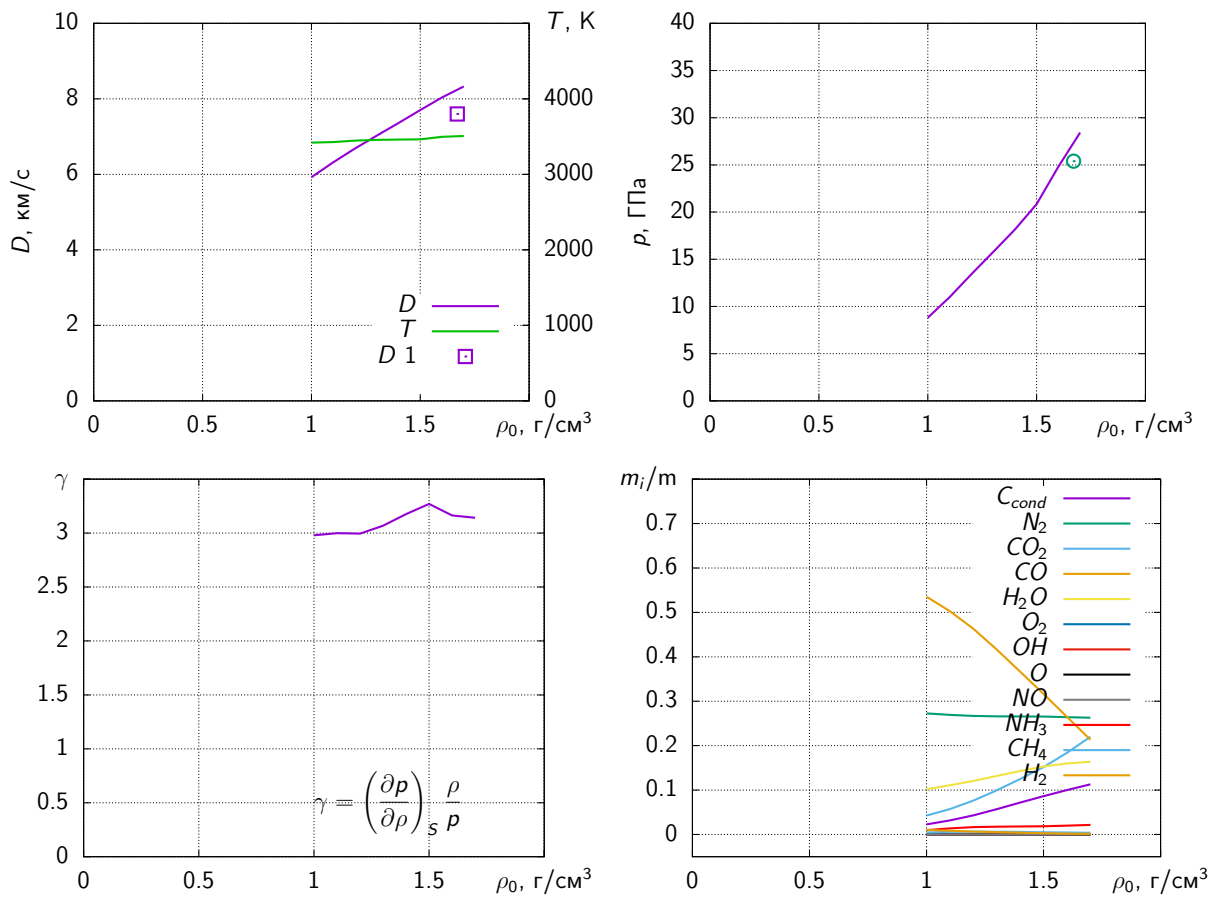
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации тетрила с начальной плотностью 1.640 г/см<sup>3</sup>.



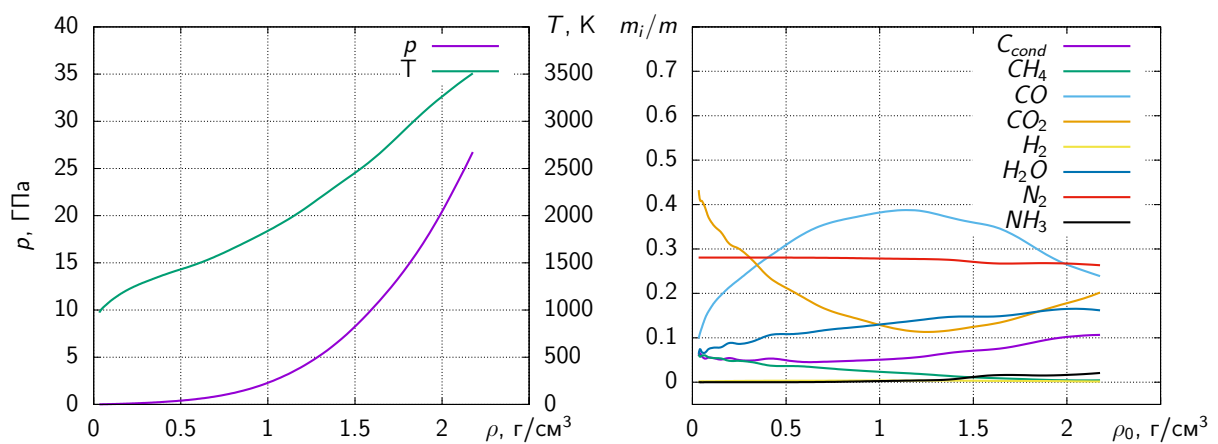


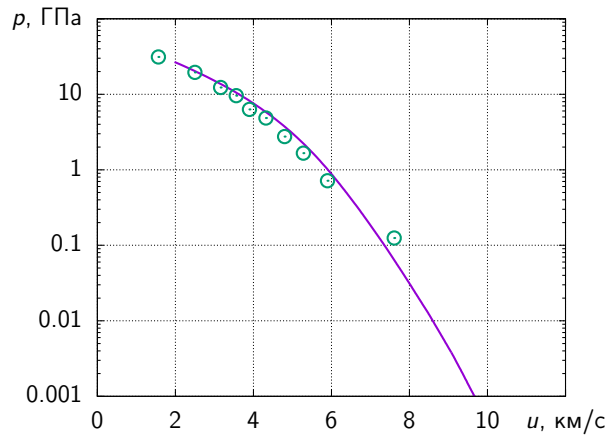
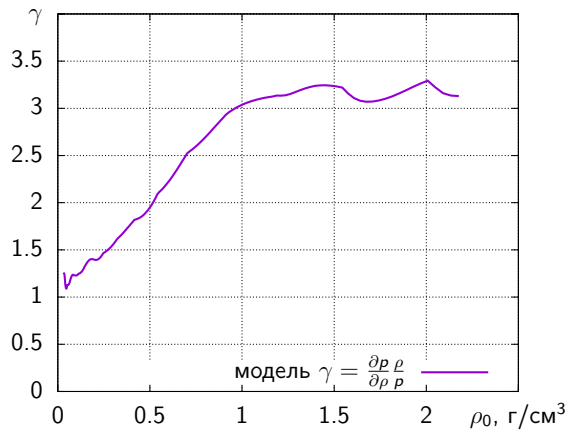
### 3.8 Тротил/гексоген

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда из смеси 50%ТНТ + 50%гексоген.



Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации вв с начальной плотностью 1.65  $\text{г/см}^3$ .

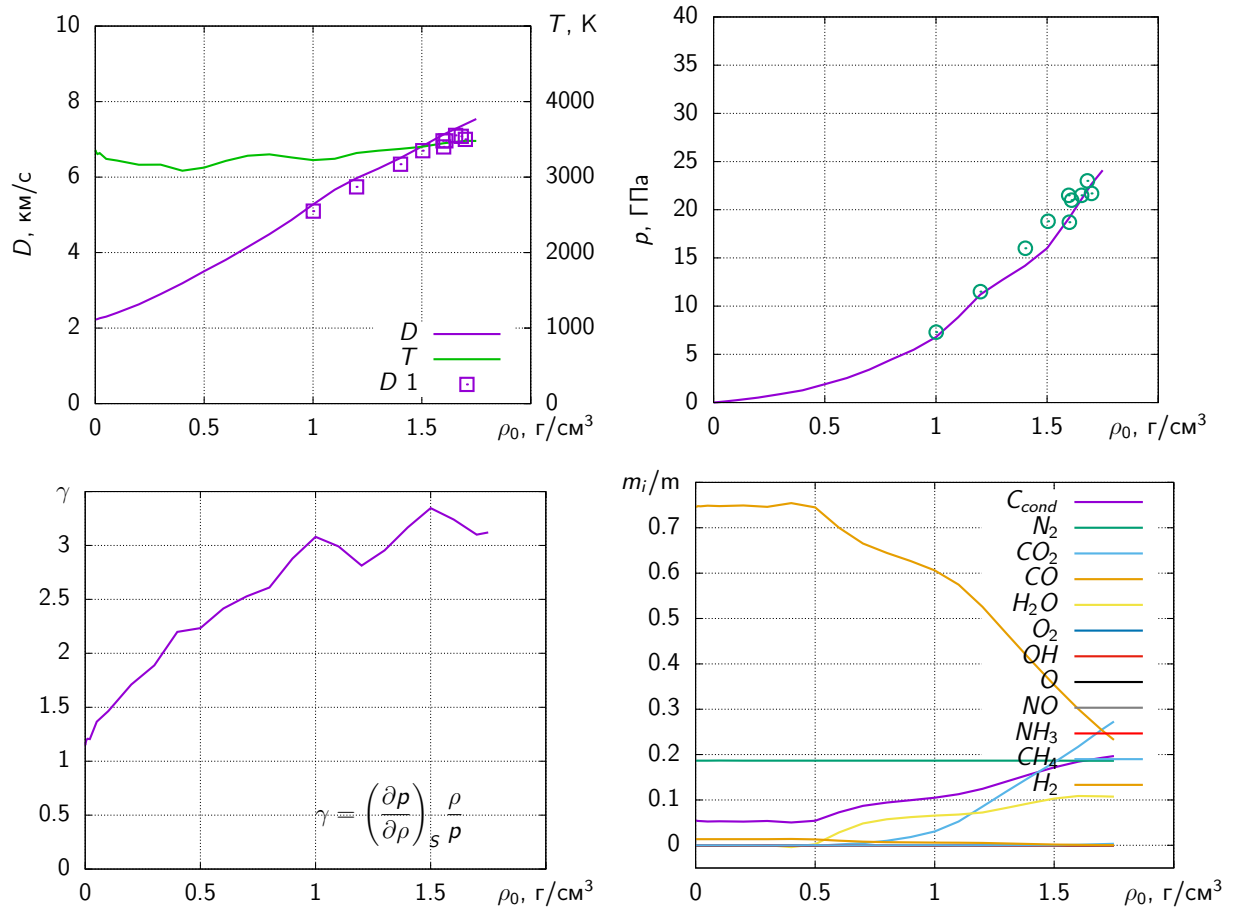




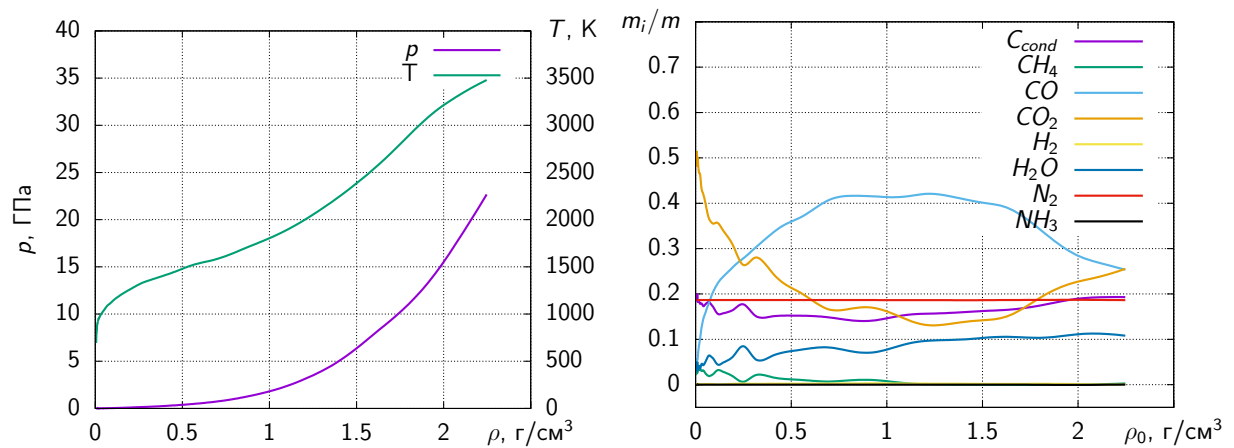


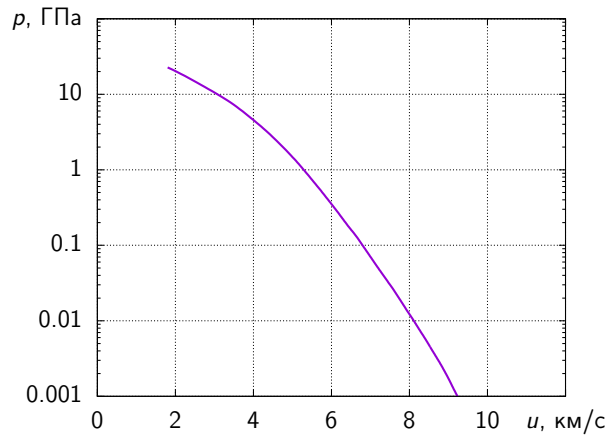
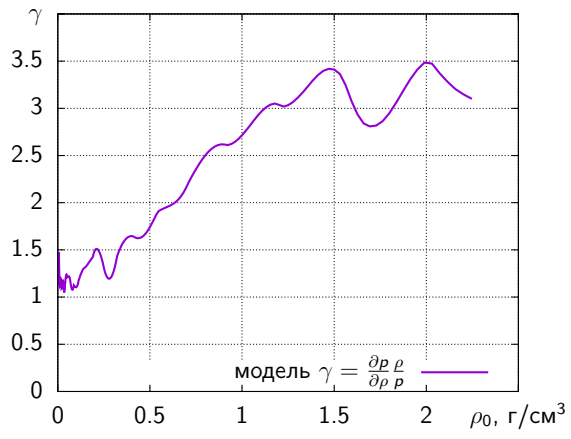
### 3.9 Гексонитростильбент

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_{14}H_6N_6O_{12}$ ).



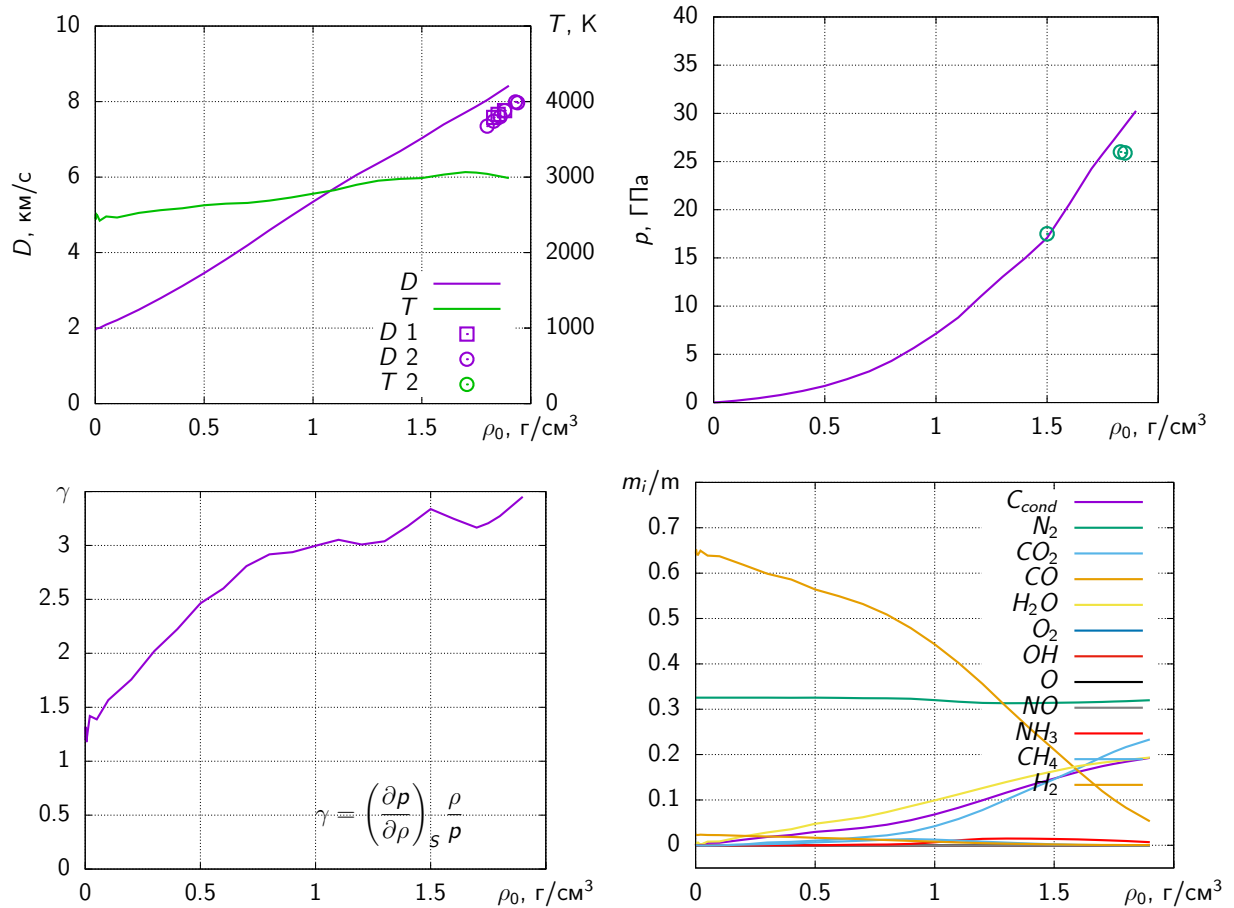
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации вв с начальной плотностью 1.7 г/см<sup>3</sup>.



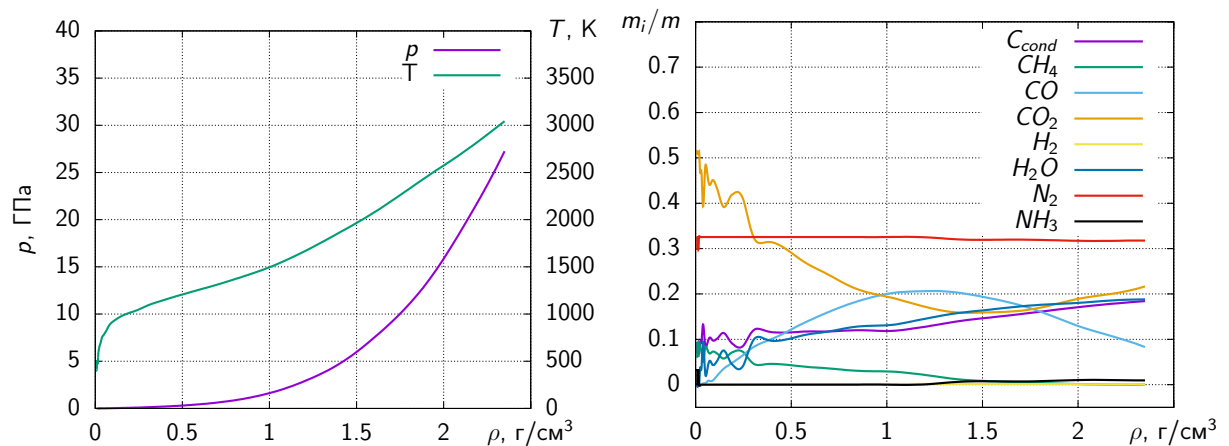


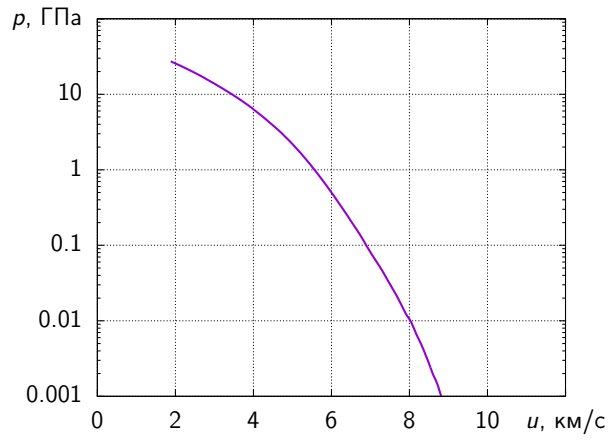
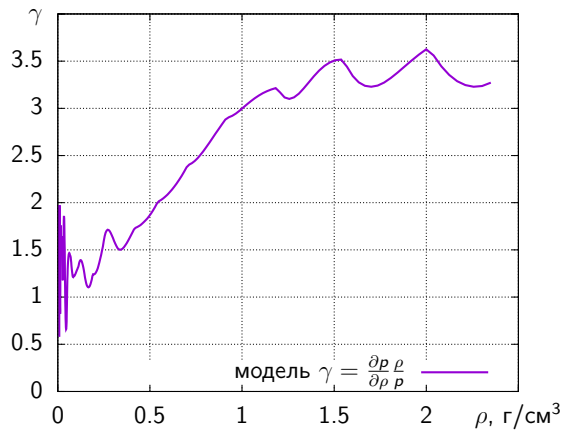
### 3.10 Татб

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_6H_6N_6O_6$ ).



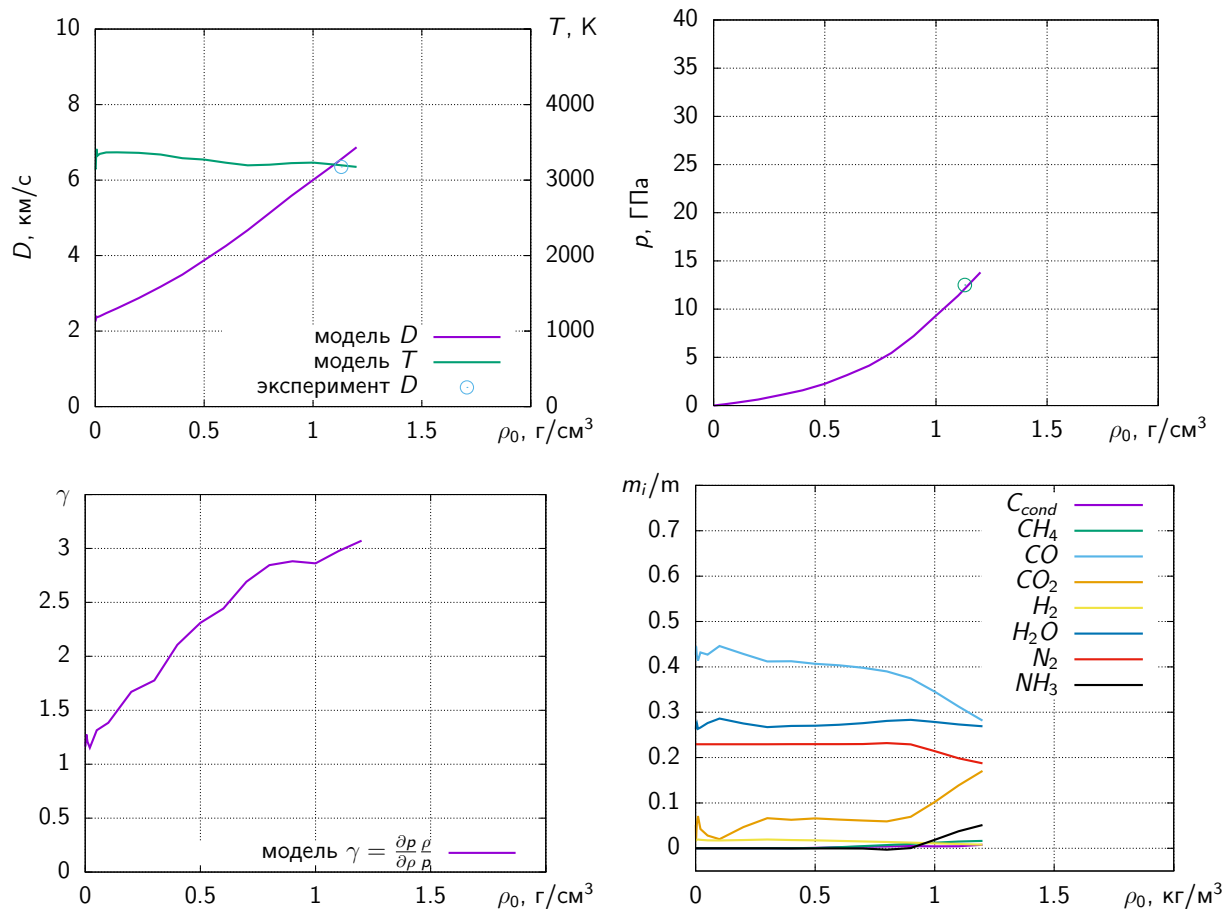
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации татб с начальной плотностью 1.80 г/см<sup>3</sup>.



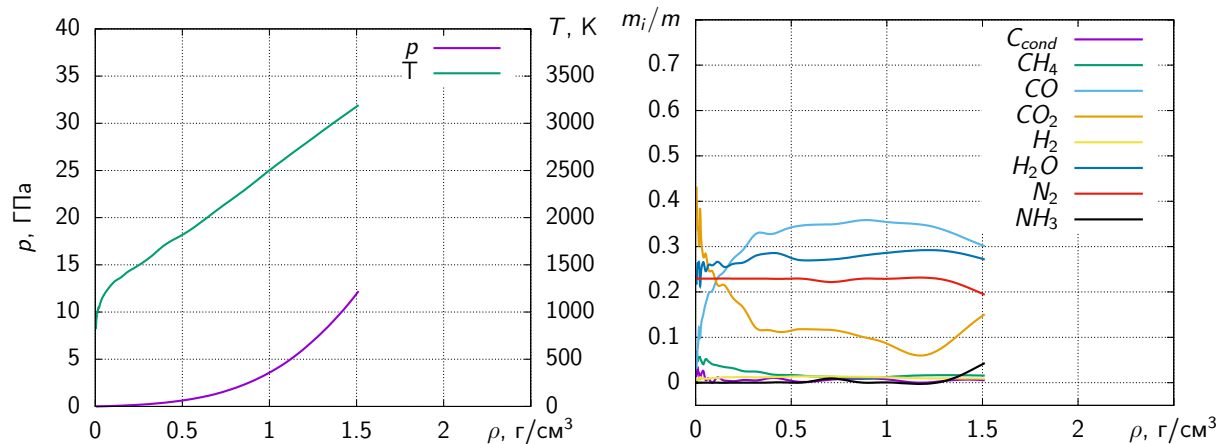


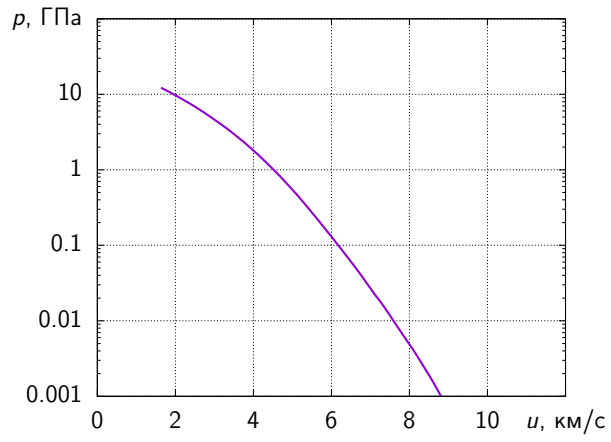
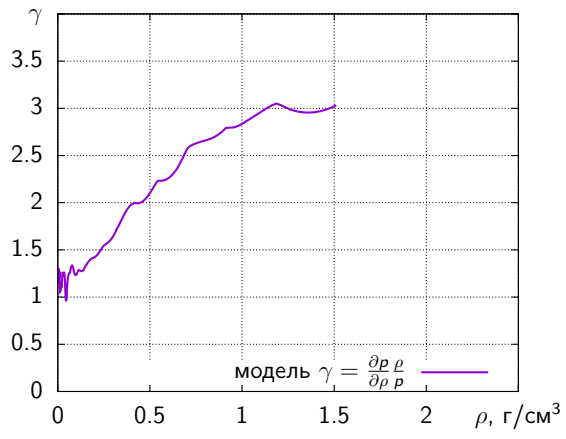
### 3.11 Нм

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда нитрометана ( $CH_3NO_2$ ).



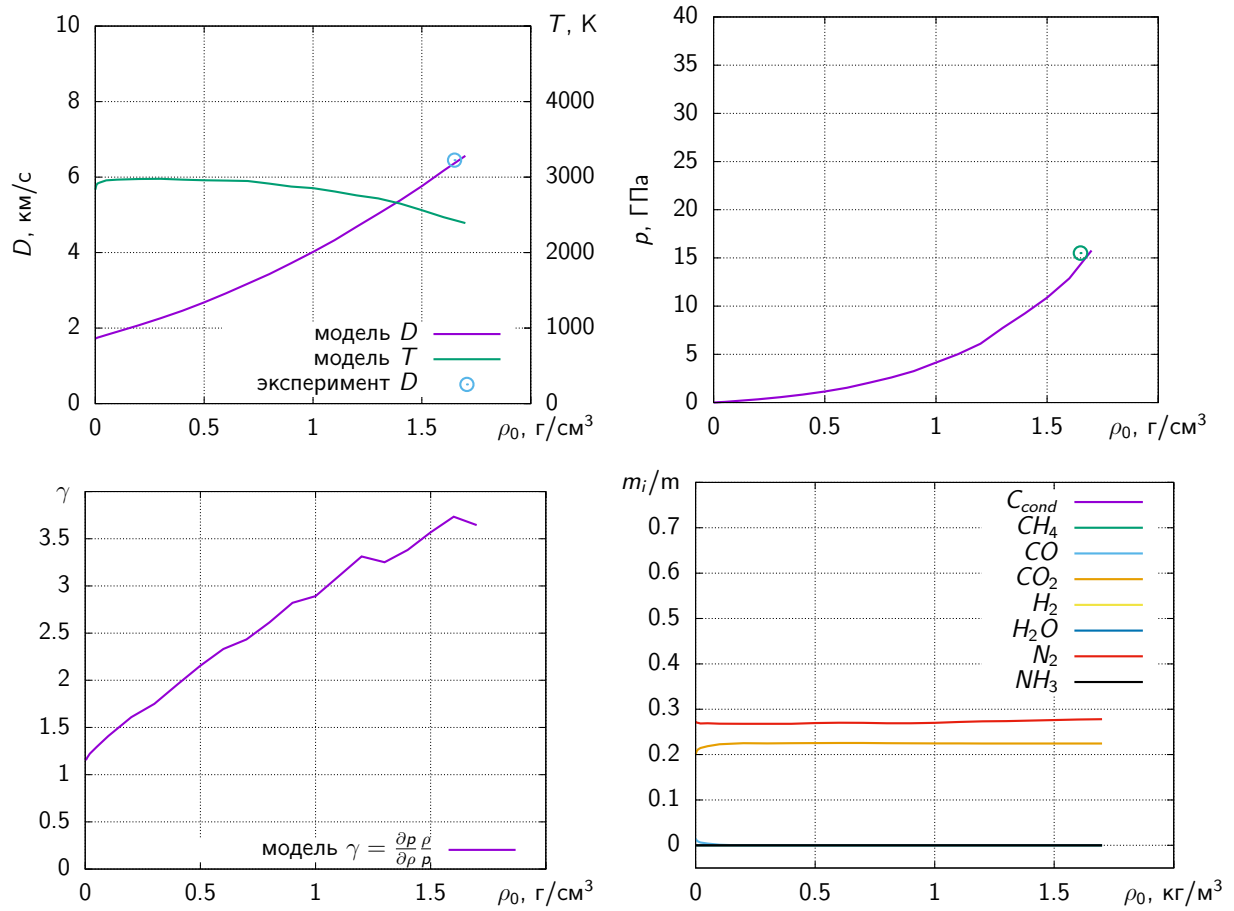
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации нм с начальной плотностью 1.137 г/см<sup>3</sup>.



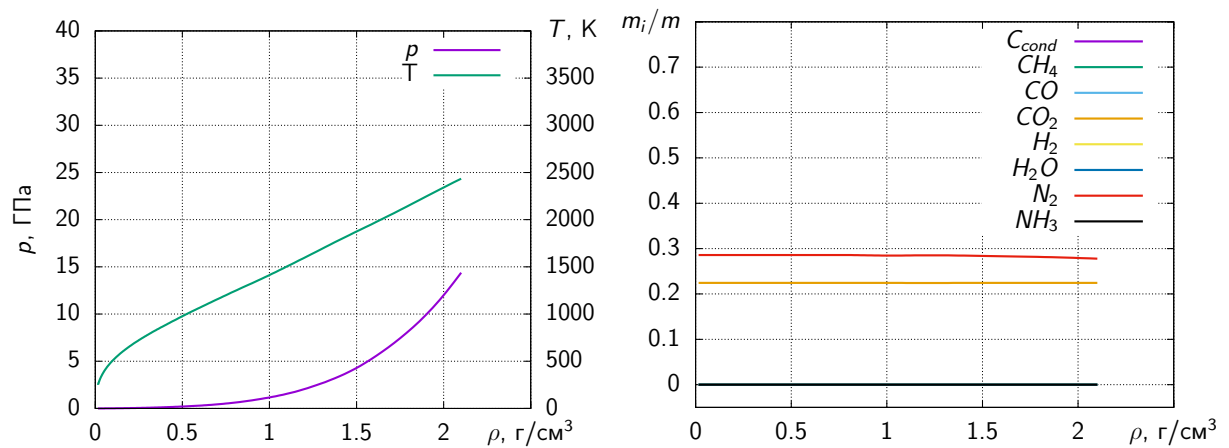


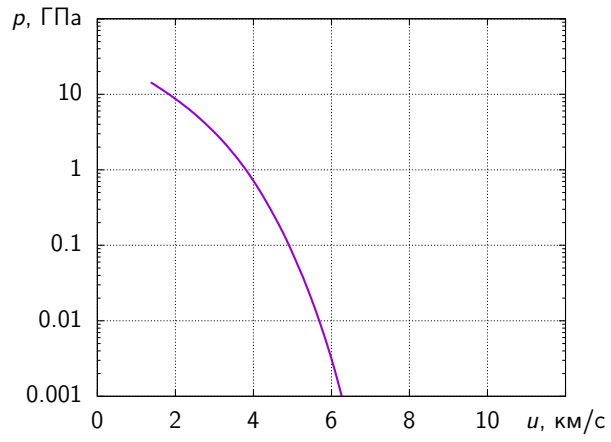
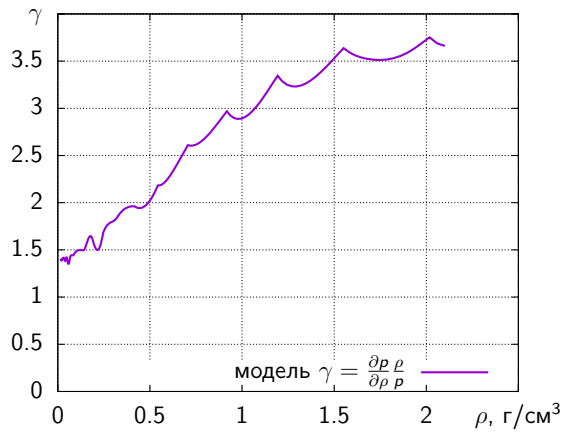
### 3.12 ТНМ

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $CN_4O_8$ ).



Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации тнм с начальной плотностью 1.65 г/см<sup>3</sup>.

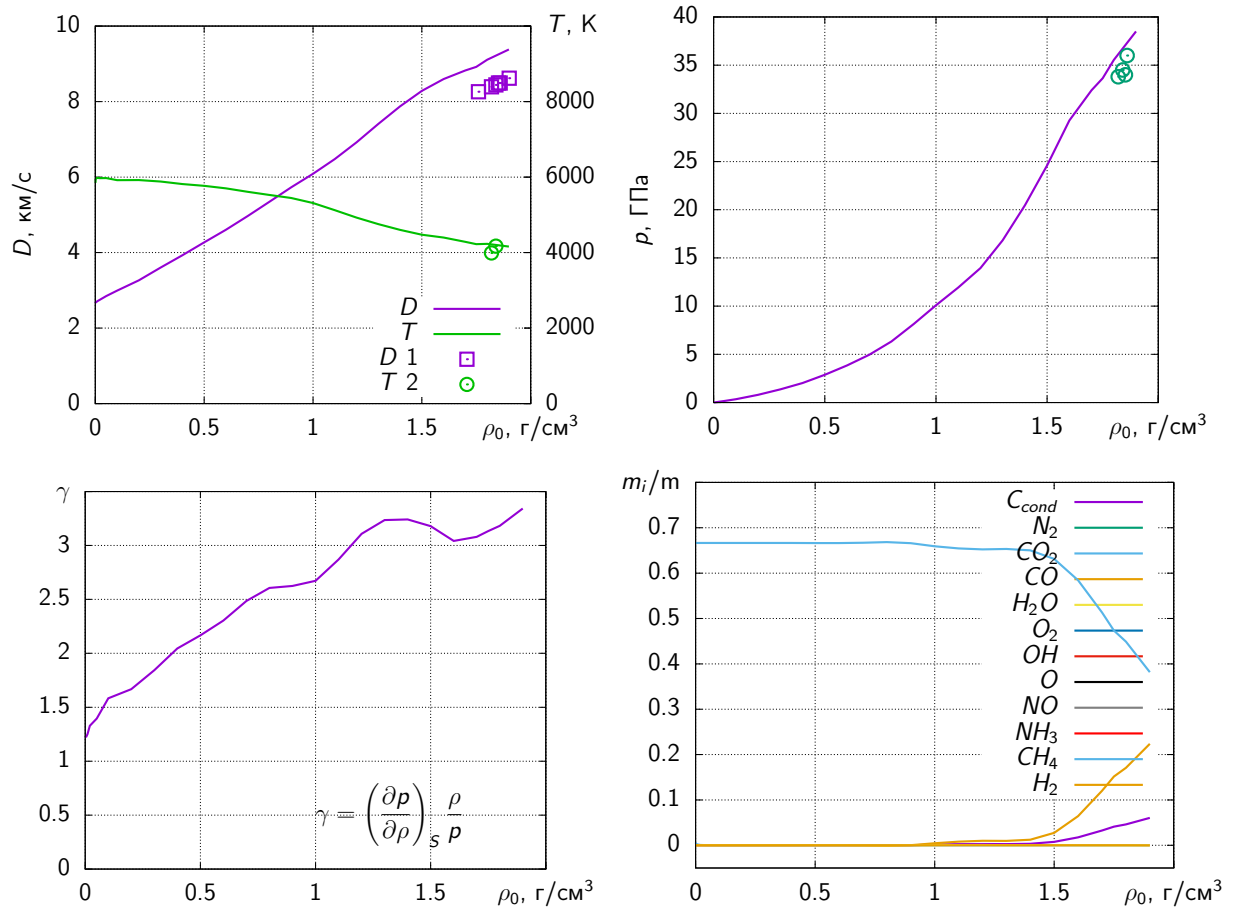




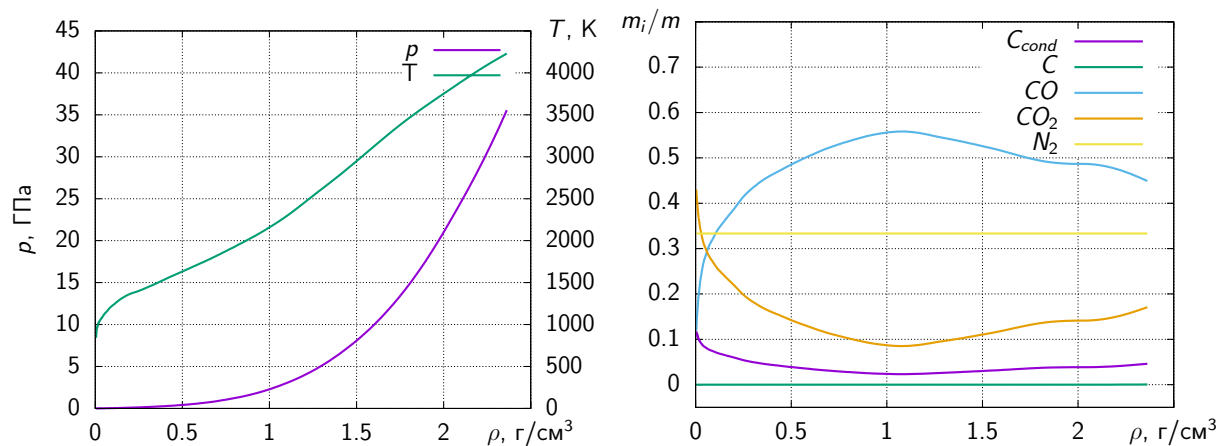


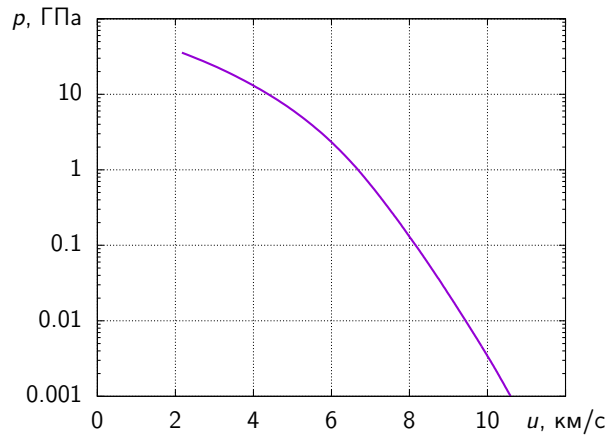
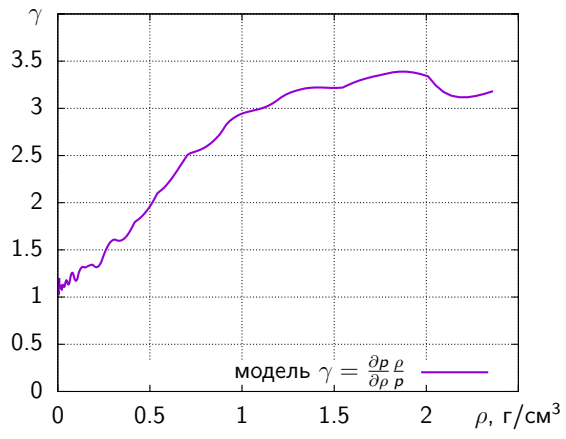
### 3.13 Бтф

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_6N_6O_6$ ).



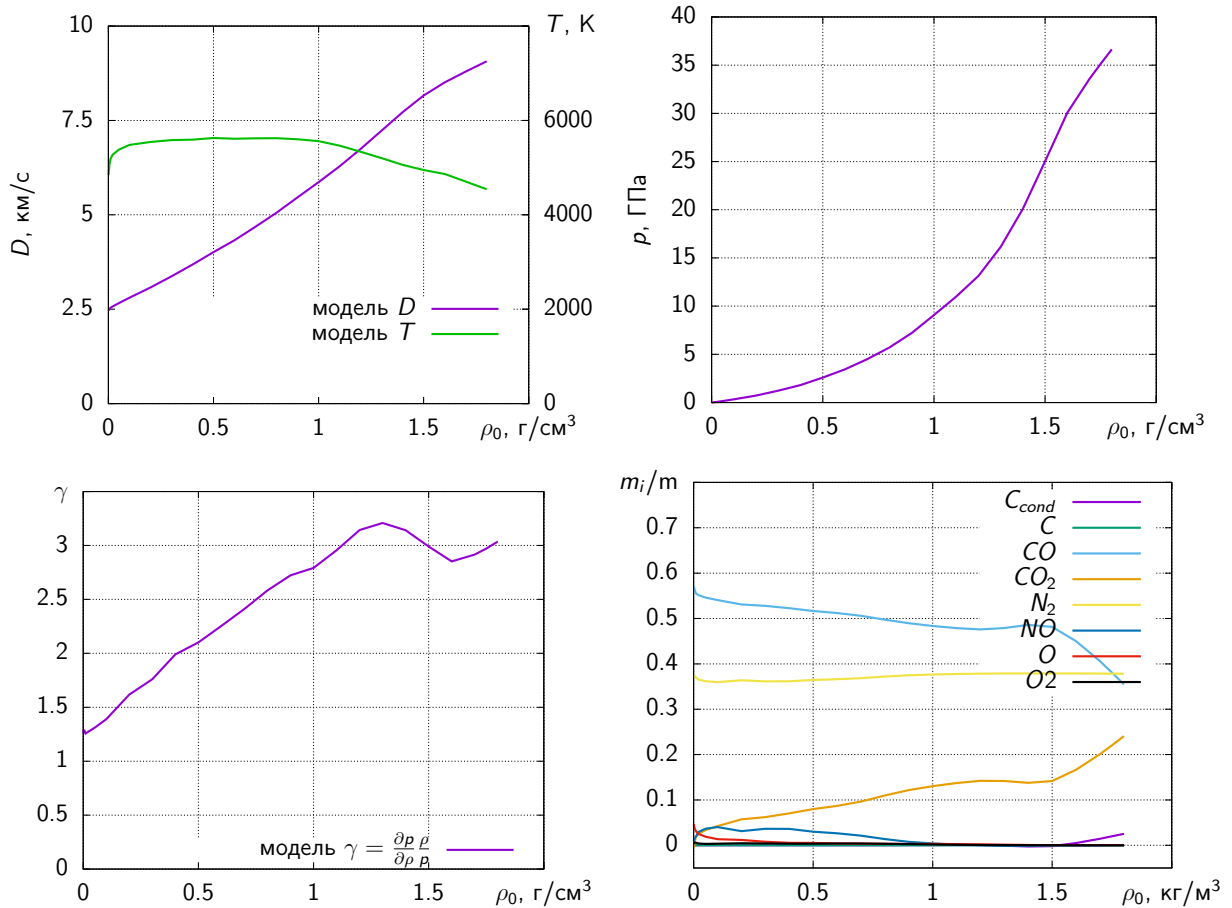
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации бтф с начальной плотностью 1.8 г/см<sup>3</sup>.



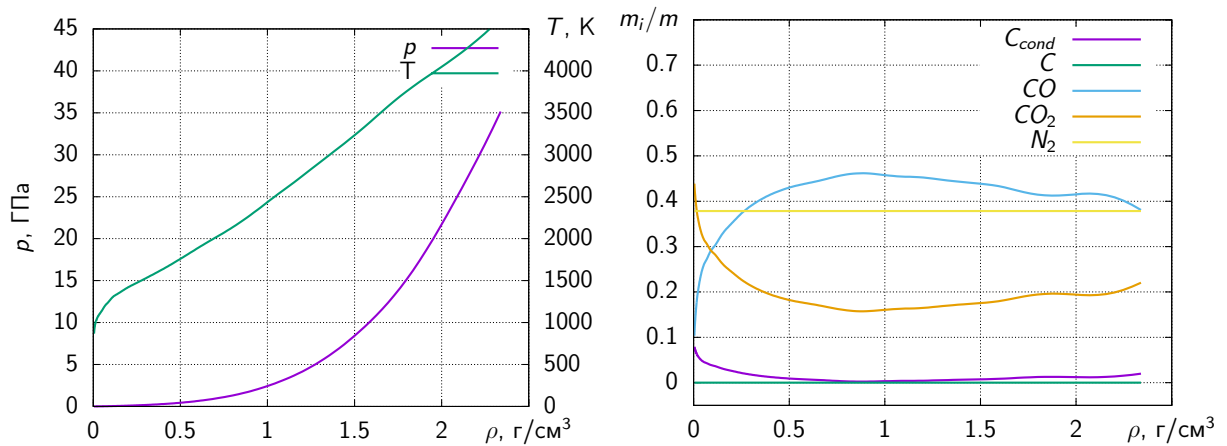


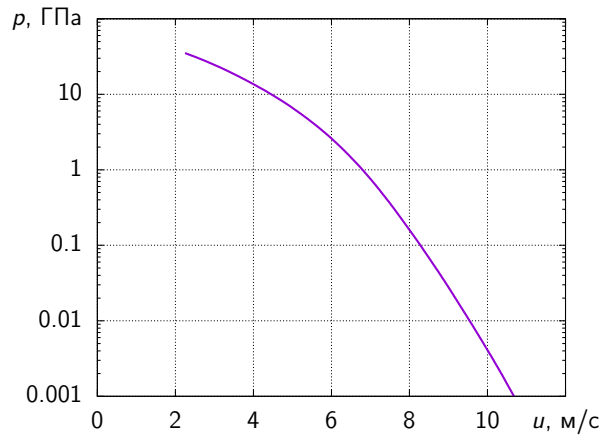
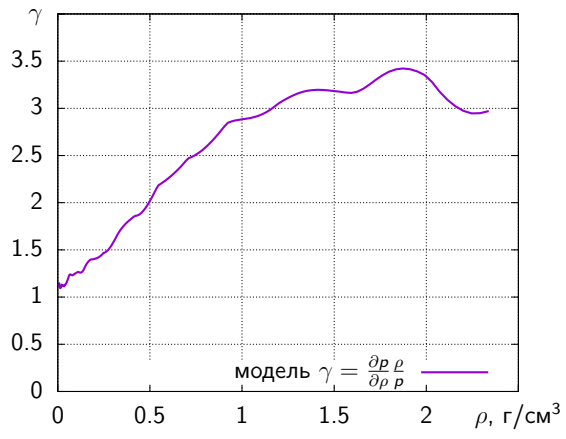
### 3.14 ДНТФ

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ДНТФ ( $C_6N_8O_7$ ).



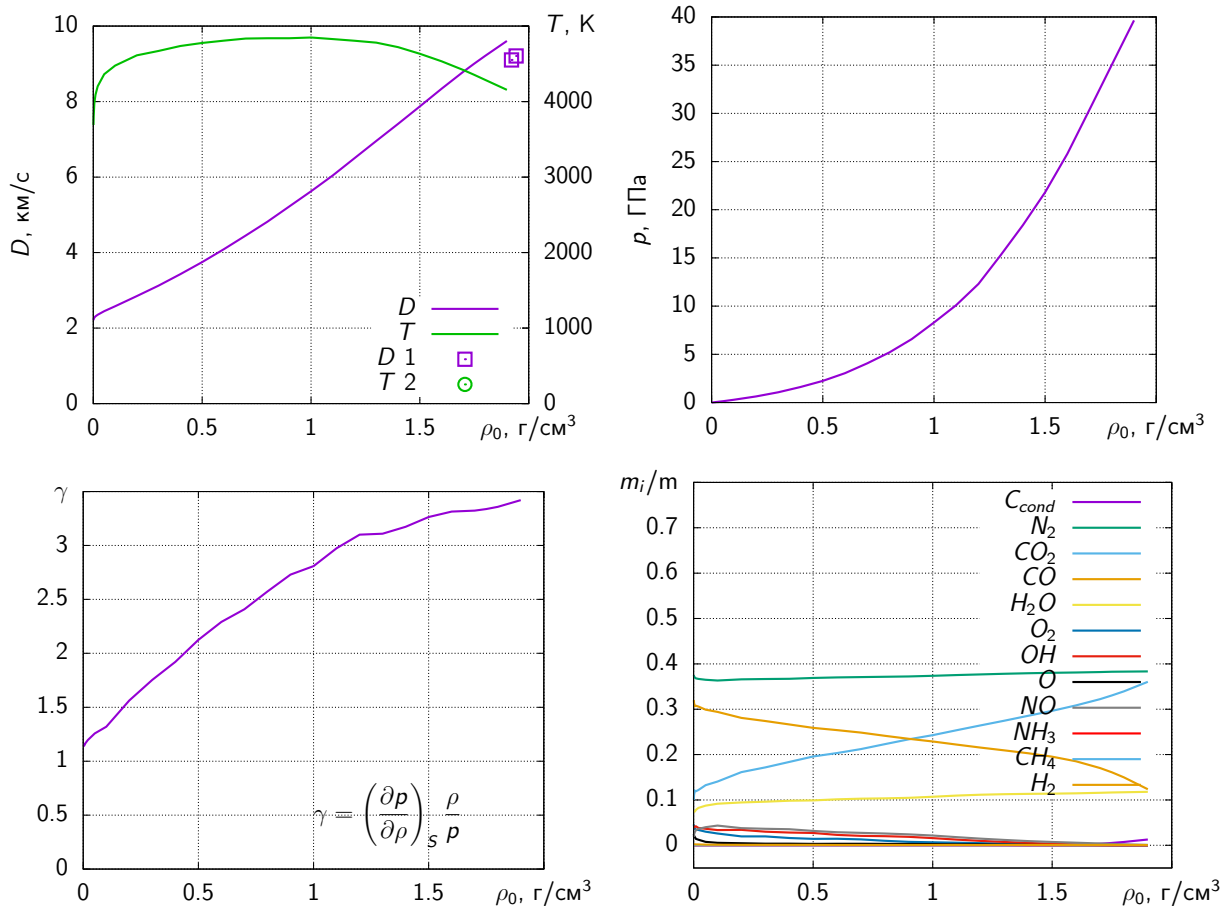
Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации ДНТФ с начальной плотностью  $1.75 \text{ г/см}^3$ .



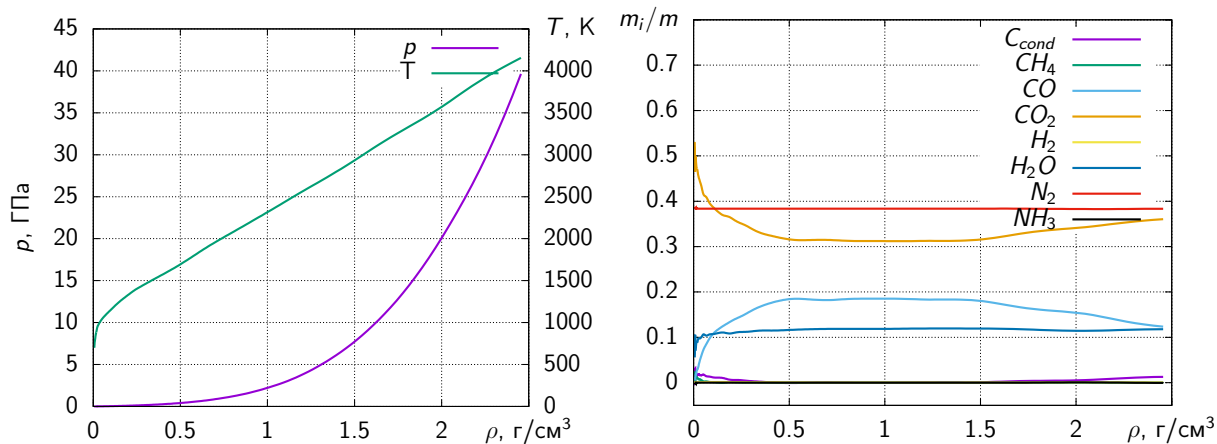


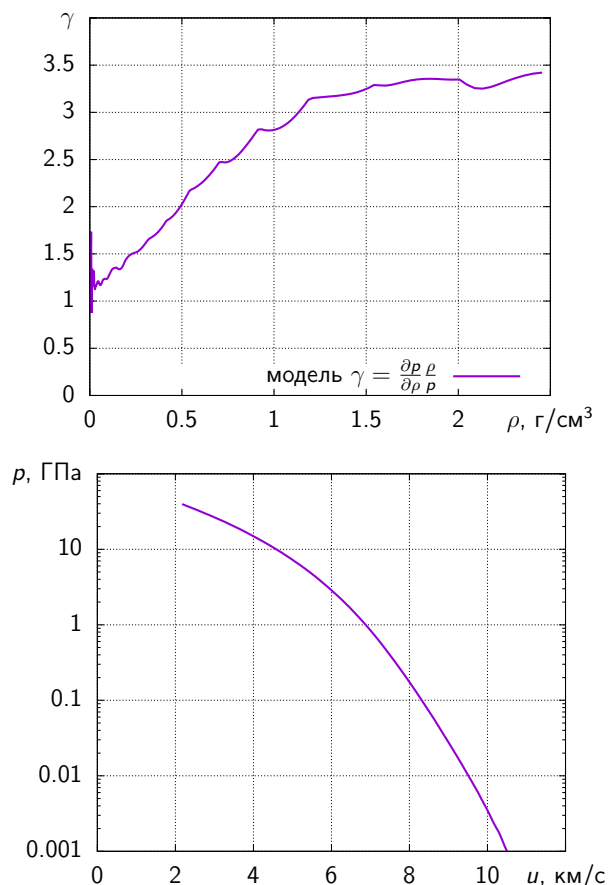
### 3.15 CL-20, ГНИВ, HNIW

Параметры детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начальной плотности заряда ( $C_6H_6N_{12}O_{12}$ ).



Параметры адиабаты разгрузки продуктов детонации cl-20 с начальной плотностью 1.9 г/см<sup>3</sup>.





## Список литературы

1. *Linstrom P. J., Mallard W. G.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс]. — DOI: [10.18434/T4D303](https://doi.org/10.18434/T4D303). — URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
2. *Olijnyk H.* High pressure x-ray diffraction studies on solid  $N_2$  up to 43.9 GPa // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Т. 93, № 12. — С. 8968–8972. — DOI: [10.1063/1.459236](https://doi.org/10.1063/1.459236).
3. High P-T transformations of nitrogen to 170 GPa / E. Gregoryanz [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2007. — Т. 126, № 18. — С. 184505. — DOI: [10.1063/1.2723069](https://doi.org/10.1063/1.2723069).
4. *Bushman A. V., Lomonosov I. V., Khishchenko K. V.* Shock Wave DataBas [Электронный ресурс]. — URL: [www.ihed.ras.ru/rusbank](http://www.ihed.ras.ru/rusbank) (дата обр. 16.09.2021).
5. Equation-of-state, shock-temperature, and electrical-conductivity data of dense fluid nitrogen in the region of the dissociative phase transition / W. J. Nellis [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 1991. — Т. 94, № 3. — С. 2244–2257. — DOI: [10.1063/1.459895](https://doi.org/10.1063/1.459895).
6. *Winey J. M., Gupta Y. M.* Complete equation of state for shocked liquid nitrogen: Analytical developments // The Journal of Chemical Physics. — 2016. — Т. 145, № 5. — С. 054504. — DOI: [10.1063/1.4959770](https://doi.org/10.1063/1.4959770).

7. *Ross M., Ree F. H.* Repulsive forces of simple molecules and mixtures at high density and temperature // The Journal of Chemical Physics. — 1980. — Т. 73, № 12. — С. 6146–6152. — DOI: [10.1063/1.440106](https://doi.org/10.1063/1.440106).
8. The dissociation and equation of state of dense fluid oxygen at high pressures and high temperatures / Q. F. Chen [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2008. — Т. 128, № 10. — С. 104512. — DOI: [10.1063/1.2837480](https://doi.org/10.1063/1.2837480).
9. *Зубарев В. Н., Телегин Г. С.* Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты // Доклады Академии наук. — 1962. — Т. 142, № 2. — С. 309–312.
10. *Liu L.-g.* Compression and phase behavior of solid  $CO_2$  to half a megabar // Earth and Planetary Science Letters. — 1984. — Т. 71, № 1. — С. 104–110. — ISSN 0012-821X. — DOI: [10.1016/0012-821X\(84\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90056-6). — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X84900566>.
11. Equation of state of shock-compressed liquids: Carbon dioxide and air / W. J. Nellis [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 1991. — Т. 95, № 7. — С. 5268–5272. — DOI: [10.1063/1.461665](https://doi.org/10.1063/1.461665).
12. *Schott D. G. L.* Shock-compressed carbon dioxide: Liquid measurements and comparisons with selected models // High Pressure Research. — 1991. — Т. 6, № 3. — С. 187–200. — DOI: [10.1080/08957959108203209](https://doi.org/10.1080/08957959108203209).
13. Ab initio based equation of state of dense water for planetary and exoplanetary modeling / S. Mazevet [и др.] // Astronomy and Astrophysics. — 2019. — Т. 621. — A128. — DOI: [10.1051/0004-6361/201833963](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201833963).
14. *Bordzilovskii S., Karakhanov S., Khishchenko K.* Thermal Radiation from Water behind the Reflected Shock Wave // Combust Explos Shock Waves. — 2018. — Т. 54, № 6. — С. 712–719. — DOI: [0.15372/FGV20180611](https://doi.org/10.15372/FGV20180611).
15. The temperature of shock-compressed water / G. A. Lyzenga [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 1982. — Т. 76, № 12. — С. 6282–6286. — DOI: [10.1063/1.443031](https://doi.org/10.1063/1.443031).