

На правах рукописи

Аникеев Артем Андреевич

**МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МНОГО-
КОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ В ШИРОКОМ ДИА-
ПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ
ОРНШТЕЙНА-ЦЕРНИКЕ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Автор:



Москва 2019

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«Московский инженерно-физический институт»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор физико-математических наук,
профессор Губин Сергей Александрович,
зав. кафедрой №4 «Химическая физика»
НИЯУ МИФИ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор физико-математических наук
Ломоносов Игорь Владимирович, зам. ди-
ректора, ФГБУ ИПХФ РАН, г. Черного-
ловка

кандидат физико-математических наук
Янилкин Алексей Витальевич, начальник
отдела ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова, г.
Москва

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

ФГБУ НИУ ВШЭ, г. Москва

Защита состоится «19» июня 2019г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного
совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «____» _____ 2019 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заве-
ренных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Развитие современной науки и техники предъявляет высокие требования к точности термодинамического моделирования состояний жидкостей и газов в широком диапазоне давлений и температур. Подобные задачи встречаются при проектировании энергетических установок, геофизике, астрофизике, физике ударных и детонационных волн. Ресурсоёмкость первопринципного атомистического молекулярного моделирования как методом молекулярной динамики, так и методом Монте-Карло, ограничивает возможность их применения для широкого круга работ. Трудности вызывают итеративные алгоритмы, связанные с изменением химических или кинетических параметров во внешнем цикле, многократно увеличивающие время вычисления.

В этих условиях находят широкое применение теоретически обоснованные аналитические модели уравнения состояния на основе теории молекулярных функций распределения, в том числе: термодинамическая теория возмущений; термодинамическая теория интегральных уравнений и термодинамическая вириальная теория. Эти теории изначально разрабатывались для однокомпонентных термодинамических систем. Моделирование многокомпонентных систем традиционно проводилось с помощью модели эффективного однокомпонентного флюида Ван-дер-Ваальса, имеющей ограниченную точность.

В теории интегральных уравнений частное взаимодействие молекул описывается замыкающим уравнением. При моделировании газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур действуют как притягивающие, так и отталкивающие взаимодействия молекул, что вынуждает использовать составные многоасимптотные замыкающие уравнения. Наибольший диапазон применимости имеют самосогласованные замыкающие уравнения, в которых константы, переключающие тип взаимодействия, находятся варьированием исходя из численного выполнения общих законов термодинамики непосредственно в моделируемом состоянии в момент вычисления. Одним из таких уравнений является уравнение гиперсетевого-цепного мягкоядерного среднесферического приближения *Hypernetted chain mean spherical approximation (HMSA)*.

В литературе можно найти большое число работ с использованием многокомпонентных несамосогласованных замыкающих уравнений для ограниченных диапазонов термодинамических параметров. Число известных многокомпонентных самосогласованных замыкающих уравнений остаётся небольшим. В связи с этим, поиск нового многокомпонентного самосогласованного замыкающего уравнения на основе уравнения HMSA с последующим построением уравнения состояния является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Целью данной работы явилась разработка широкодиапазонного уравнения состояния многокомпонентных газовых и жидкостных химических реагирующих систем на основе замыкающего уравнения для произвольного числа компонентов без использования модели Ван-дер-Ваальса.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи.

- Разработано новое многокомпонентное замыкающее уравнение MHMSA, уравнение состояния многокомпонентной смеси в общем виде и метод нахождения термодинамического равновесия в химических реагирующих системах на его основе.
- Реализован алгоритм решения термодинамических интегральных уравнений.
- Разработан алгоритм анализа погрешностей на молекулярной функции распределения.
- Реализован и оптимизирован параллельный на общей памяти программный код для термодинамического равновесного расчета химических реагирующих многокомпонентных смесей.
- Проведено 2-х и 4-х компонентное моделирование состояний на ударных адиабатах жидких N_2 , O_2 , CO_2 до давления 90 ГПа.
- Проведено 3-х компонентное моделирование изотермических экспериментов CO_2 - CH_4 - N_2 и NH_3 - N_2 - H_2 при температурах 323 – 573 К при давлениях 7,3 – 156,7 МПа.
- Проанализировано согласие разработанного уравнения с результатами молекулярного Монте-Карло моделирования для всех проведённых моделей во всех заявленных диапазонах со значительным преимуществом над однокомпонентными уравнениями с использованием модели эффективного флюида Ван-дер-Ваальса.
- Проанализировано согласие полученных радиальных функций распределения молекул с функциями, полученными из Монте-Карло моделирования.
- Проведено 2-х компонентное моделирование ударной адиабаты жидкого N_2 и 3-х компонентное – жидкого NH_3 с отысканием точки термодинамического равновесия с учётом диссоциации и рекомбинации молекул. Проанализировано согласие параметров в найденной точке равновесия с экспериментальными данными.
- Проанализировано отклонение результатов точного многокомпонентного моделирования Монте-Карло от экспериментальных данных, вызванное применением парных межмолекулярных потенциалов, найденных с использованием модели эффективного однокомпонентного флюида Ван-дер-Ваальса.

Научная новизна и практическая значимость работы

1. Разработано новое многокомпонентное самосогласованное замыкающее уравнение и уравнение состояния на его основе, позволяющее повысить точность непрерывного моделирования газовых и жидкостных многокомпонентных термодинамических си-

стем в широком диапазоне давлений и температур с использованием одного набора параметров парных потенциалов молекулярного взаимодействия.

2. Обнаружено отрицательное влияние приближения однокомпонентного эффективного флюида Ван-дер-Ваальса на опубликованные в справочной литературе параметры парных потенциалов молекулярного взаимодействия и поправки к ним.

3. Повышено качество получаемых из аналитического уравнения состояния молекулярных функций распределения, что делает их пригодными для теоретического анализа широкого круга сложных химических систем.

4. Показана применимость модели построения самосогласованных замыканий на основе парциальных выражений для изотермической сжимаемости и осреднения разномёенных интерполирующих параметров для газовых и жидкостных (флюидных) систем в широком диапазоне давлений и температур.

5. Для разработанного уравнения состояния построен метод отыскания точки термодинамического равновесия в химических реагирующих системах и показано его согласие с экспериментальными данными.

Научно значимым результатом является возможность построения многокомпонентного самосогласованного замыкания на основе асимптоты гиперсетевого-цепного приближения и асимптоты мягкоядерного среднесферического приближения моделей молекулярного взаимодействия. Применённая в данной работе схема построения многокомпонентных самосогласованных замыканий получила новое подтверждение и представляет интерес для моделирования других термодинамических систем. Схема позволяет получать более точные результаты термодинамического моделирования, чем при использовании общепринятого приближения эффективного однокомпонентного флюида Ван-дер-Ваальса.

С практической точки зрения получена возможность значительного сокращения ресурсоёмкости термодинамического моделирования многокомпонентных газовых и жидкостных химических реагирующих систем в широком диапазоне давлений и температур по сравнению с молекулярно-динамическим методом и молекулярным методом Монте-Карло при сохранении высокой точности термодинамических параметров и молекулярных функций распределения. Выбор термодинамических систем для сравнения с экспериментальными данными в виде продуктов диссоциации и рекомбинации $C_wH_xN_yO_z$ обусловлен потребностью в данном типе уравнений состояния в таких областях науки как астрофизика планет-гигантов, физика кинетических явлений, ударных и детонационных волн. Возможность моделирования широкого диапазона давлений и температур в химически реагирующих системах представляет интерес для непрерывного моделирования расширения продуктов детонации от параметров фронта волны до атмосферных условий, что необходимо при изучении последствий природных катастроф и аварий на потенциально опасных промышленных объектах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанное многокомпонентное самосогласованное замыкающее уравнение МНМСА для решения системы интегральных уравнений теории жидкости.
2. Разработанное уравнение состояния многокомпонентной смеси в общем виде и метод моделирования термодинамического равновесия на его основе.
3. Разработанная методика анализа погрешностей молекулярной функции распределения и уменьшения их влияния на сходимость интегральных уравнений на ранних итерациях расчетов.
4. Доказательство того, что отклонение результатов точного многокомпонентного моделирования Монте-Карло от экспериментальных данных обусловлено недостаточно точным подбором межмолекулярных потенциалов с использованием модели эффективного однокомпонентного флюида Ван-дер-Ваальса.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность полученных результатов подтверждается согласием с результатами самостоятельно проведенного первопринципного молекулярного моделирования, опубликованными экспериментальными данными и известными результатами моделирования других авторов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 124 источника. Общий объем работы составляет 120 страниц, содержит 16 рисунков и 25 таблиц.

Апробация работы

Полученные в данной работе результаты были представлены на следующих конференциях: «Научная сессия НИЯУ МИФИ» (Москва, 2012, 2013, 2014, 2015); «Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН» (Москва, 2014, 2015); «9-th International Conference of Continuousand Pulse Detonation» (Pushkin, St. Petersburg, Russia, 2014); «XXX International Conference on Iteraction of Intense Energy Fluxes with Matter» (Elbrus, Kabardino- Balkaria, Russia, 2015); «XVII Харитоновские тематические научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Ударные волны. Детонация» (Саров, Россия, 2015); «Conference of Physics of Nonequilibrium Atomic Systems and Composites» (Moscow, Russia, 2015); «Problems of Mathematical Physics and Mathematical Modelling» (Moscow, Russia, 2017).

Личный вклад

В диссертации представлены результаты работ, проведённых автором лично или с его определяющим участием. Термодинамический программный код SCOZA-TS разработан автором лично. Автор самостоятельно представлял полученные результаты в

рамках аprobации диссертационной работы и участвовал в написании публикаций по теме диссертации.

Публикации

Представленные в диссертации результаты опубликованы в соавторстве в 25 работах, из которых 6 опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК и 9 в журналах, входящих в реферативные базы данных *Scopus* или *Web of Science*.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено описание актуальности построения уравнения состояния на основе многокомпонентного самосогласованного замыкания, сформулированы цель работы и решаемые задачи, выносимые на защиту положения, указана научная новизна, научная и практическая значимость работы.

В первой главе приведен анализ и обзор литературы, посвящённой аналитическим уравнениям состояния на основе молекулярных функций распределения и парных потенциалов взаимодействия. Рассмотрены опубликованные данные по имеющимся ограничениям модели однокомпонентного эффективного флюида Ван-дер-Ваальса. Проведен анализ опубликованных в литературе замыкающих уравнений для термодинамической теории интегральных уравнений, рассмотрены существующие варианты построения многокомпонентных самосогласованных замыканий и их аprobации на различных термодинамических системах. На основании этих данных сделан вывод о перспективности расширения замыкающего уравнения HMSA на многокомпонентные смеси по аналогии с уравнением Perturbative hypernetted chain (PHNC). Обоснован выбор парных молекулярных потенциалов взаимодействия EXP-6.

Во второй главе приведена математическая модель предлагаемого уравнения состояния, полученная для сферически симметричных парных взаимодействий молекул. Рассматриваются следующие понятия:

- $g_{ij}(r)$ — радиальная функция распределения, определяющая вероятность обнаружения молекулы компонента i на расстоянии от r до $r + dr$ от молекулы компонента j ;
- $c_{ij}(r)$ — парная корреляционная функция, отражающая корреляции координат пары молекул без учёта корреляций остальных молекул в системе;
- $h_{ij}(r)$ — полная корреляционная функция, учитывающая все парные взаимодействия.

Полная корреляционная функция по определению может быть найдена как:

$$g_{ij}(r) \stackrel{\text{def}}{=} h_{ij}(r) + 1. \quad (1)$$

Из определения парной корреляционной функции следует уравнение Орнштейна-Цернике:

$$h_{ij}(r) \stackrel{\text{def}}{=} c_{ij}(r) + \sum_{k=1}^m \rho_k \int c_{ik}(\vec{s}) h_{kj}(|\vec{r} - \vec{s}|) d\vec{s}, \quad (2)$$

где m — количество компонент, ρ_k — численная плотность компонента k , \vec{r} — координата второй частицы, \vec{s} — координата третьей частицы.

Для замыкания системы уравнений (1, 2) требуется третье уравнение, называемое замыкающим. В данной работе предлагается замыкающее уравнение MHMSA (3), представляющее собой интерполяцию по радиусу между точным решением в гиперсетевом-цепном приближении HNC для притягивающих полиномиальных взаимодействий на больших радиусах и среднесферическом мягкоядерном приближении MSA для отталкивающих экспоненциальных взаимодействий на малых радиусах:

$$g_{ij}(r) = e^{-\beta \varphi_{ij}^R(r)} \left(\frac{e^{-f_{ij}(r)[h_{ij}(r) - c_{ij}(r) - \beta \varphi_{ij}^A(r)]_+}}{f_{ij}(r)} + 1 \right), \quad (3)$$

где $\beta = \frac{1}{k_B T}$ — обратная температура, k_B — константа Больцмана, T — температура, φ_{ij}^R — отталкивающий потенциал, φ_{ij}^A — притягивающий потенциал, f_{ij} — «переключающая функция» с неизвестным интерполяционным параметром λ_{ij} :

$$f_{ij}(r) = 1 - e^{-\lambda_{ij} r}. \quad (4)$$

Для численного поиска $m^2 - m$ неизвестных параметров λ_{ij} могут быть использованы любые термодинамические соотношения. Например, для произвольных систем выполняются парциальные соотношения для изотермической сжимаемости и уравнения Maxwellла:

$$\left(\frac{\partial(\beta P)}{\partial \rho_i} \right)_T \equiv 1 - 2\pi \sum_{j=1}^m \rho_j \int_0^{+\infty} c_{ij}(r) r^2 dr, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right)_V, \quad (6)$$

где P — давление, E — внутренняя энергия, V — объем.

Давление для этих выражений может быть найдено через виримальное уравнение:

$$P = \frac{\rho}{\beta} - \frac{2}{3}\pi \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \rho_i \rho_j \int_0^{+\infty} g_{ij}(r) \frac{\partial \varphi_{ij}(r)}{\partial r} r^3 dr, \quad (7)$$

где ρ — численная плотность, φ_{ij} — парный потенциал молекулярного взаимодействия.

Число независимых термодинамических соотношений для произвольной системы недостаточно для замыкания системы уравнений. В данной работе для поиска однокомпонентных интерполяционных параметров применялись выражения для парциальной сжимаемости (5), полученные из определения и численным дифференцированием виримального уравнения (7).

ального уравнения (7), а разноимённые параметры находились осреднением одноимённых:

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_{ii}r_{ii} + \lambda_{jj}r_{jj}}{2r_{ij}}, \quad (8)$$

где r_{ij} – радиус минимума парного потенциала взаимодействия.

При построении алгоритма решения полученных интегральных уравнений был предложен метод анализа погрешностей функции распределения.

Реализованный программный код тестировался на опубликованных в литературе классических результатах молекулярного Монте-Карло моделирования Говарда-Фрида в широком диапазоне значений обратной температуры $\beta = 0,01 - 0,2$, численной плотности $\rho = 0,7 - 5,8$ и жесткостей отталкивания парного потенциала EXP-6 = 11,5 – 15,5. Отклонение от опубликованных результатов не превысило 2%.

В третьей главе описано моделирование состояний продуктов ударноволнового сжатия жидких CO₂, N₂, O₂. При моделировании использовались сферически симметричные парные потенциалы взаимодействия EXP-6 с параметрами из работ Викторова С.Б. Эти параметры были найдены решением обратной задачи моделирования ударных волн и изотермического сжатия методом экстремума характеристических функций с использованием термодинамической теории возмущений Канг-Ли-Ри-Ри (KLRR-T) в приближении модели эффективного однокомпонентного флюида Ван-дер-Ваальса (vdW1f). Химический состав продуктов полученных в результате диссоциации и рекомбинации молекул моделировался аналогичным образом с использованием калорических уравнений состояния ИВТАНТЕРМО.

Точность полученного уравнения состояния проверялась совместным сравнением результатов моделирования в приближениях MHMSA, HMSA+vdW1f, KLRR-T+vdW1f с результатами молекулярного Монте-Карло моделирования с тем же химическим составом, полученным в программном комплексе MCCCS Towhee для 1000 частиц на 500000 конфигураций.

В начале была смоделирована ударная адиабата жидкого N₂ до давления 90 ГПа с исходным состоянием при температуре 77 К, плотности 0,808 г/см³, внутренней энергии -2,842 ккал/моль. Химический состав продуктов моделировался в виде двухкомпонентной системы N₂-N. Затем, была смоделирована ударная адиабата в жидком O₂ с исходным состоянием при температуре 77 К, плотности 1,202 г/см³, внутренней энергии -1,413 ккал/моль. Использовался двухкомпонентный состав продуктов O₂-O.

Наибольший интерес представляло моделирование ударной адиабаты в жидком CO₂ (рис. 1) с исходным состоянием при температуре 218 К, плотности 1,1173 г/см³, внутренней энергии -98,486 ккал/моль. Значительная разница параметров парных потенциалов молекул CO₂ и атома O понижает точность модели эффективного однокомпонентного флюида. Химический состав моделировался в виде двухкомпонентной смеси CO₂-O и четырёхкомпонентной CO₂-CO-O₂-O. При двухкомпонентном моделирова-

нии использовалась неаддитивная поправка для перекрёстных параметров парных потенциалов, найденная Викторовым.

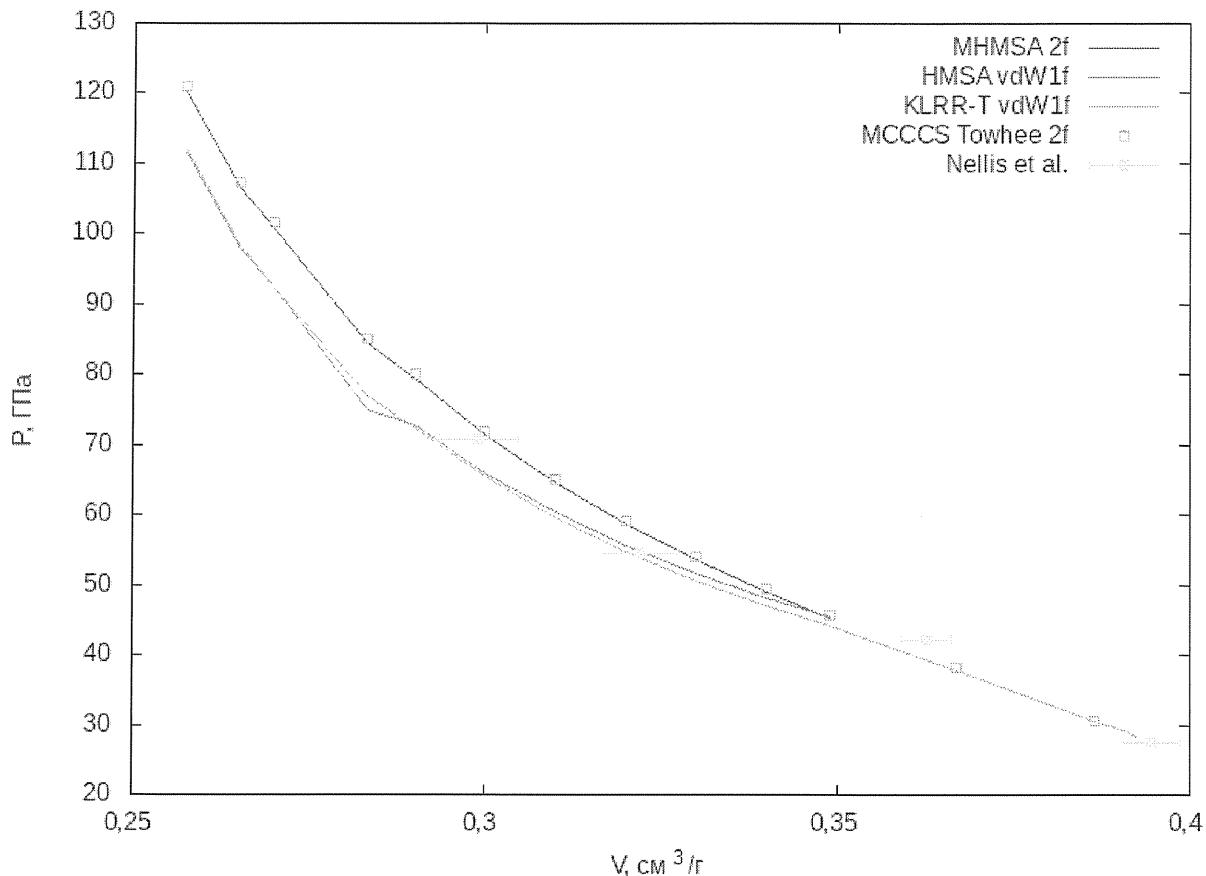


Рисунок. 1. Ударная волна в CO_2 .

Анализируя средние и максимальные отклонения полученных результатов (табл. 1) от данных молекулярного Монте-Карло моделирования, можно сделать следующие выводы.

- Погрешность обоих однокомпонентных уравнений KLRR-T и HMSA при использовании вместе с приближением эффективного однокомпонентного флюида vdW1f удовлетворительна для N_2 , O_2 и неудовлетворительна для CO_2 .
- Погрешность обоих уравнений с использованием vdW1f растёт с разницей параметров межмолекулярных потенциалов моделируемых частиц.
- Предлагаемое в данной работе многокомпонентное уравнение MHMSA превосходит однокомпонентные по точности во всех проведённых исследованиях.

Таблица 1. Максимальные и средние отклонения давления при моделировании ударных адиабат

MAX, %	$\delta_{KLRR-T+vdW1f}^{MC}$	$\delta_{HMSA+vdW1f}^{MC}$	δ_{MHMSA}^{MC}
N ₂ 2f	3,2	3,9	1,8
O ₂ 2f	6,9	-	1,1
CO ₂ 2f	9,4	11,9	0,9
CO ₂ 4f	-	-	0,9
AVG, %	$\delta_{KLRR-T+vdW1f}^{MC}$	$\delta_{HMSA+vdW1f}^{MC}$	δ_{MHMSA}^{MC}
N ₂ 2f	2,2	2,9	1,0
O ₂ 2f	4,7	-	0,6
CO ₂ 2f	7,6	6,9	0,8
CO ₂ 4f	-	-	0,6

Сравнение молекулярных функций распределения (рис. 2) на наиболее сложной системе CO₂-O, показывает высокую согласованность результатов MHMSA и молекулярного Монте-Карло моделирования.

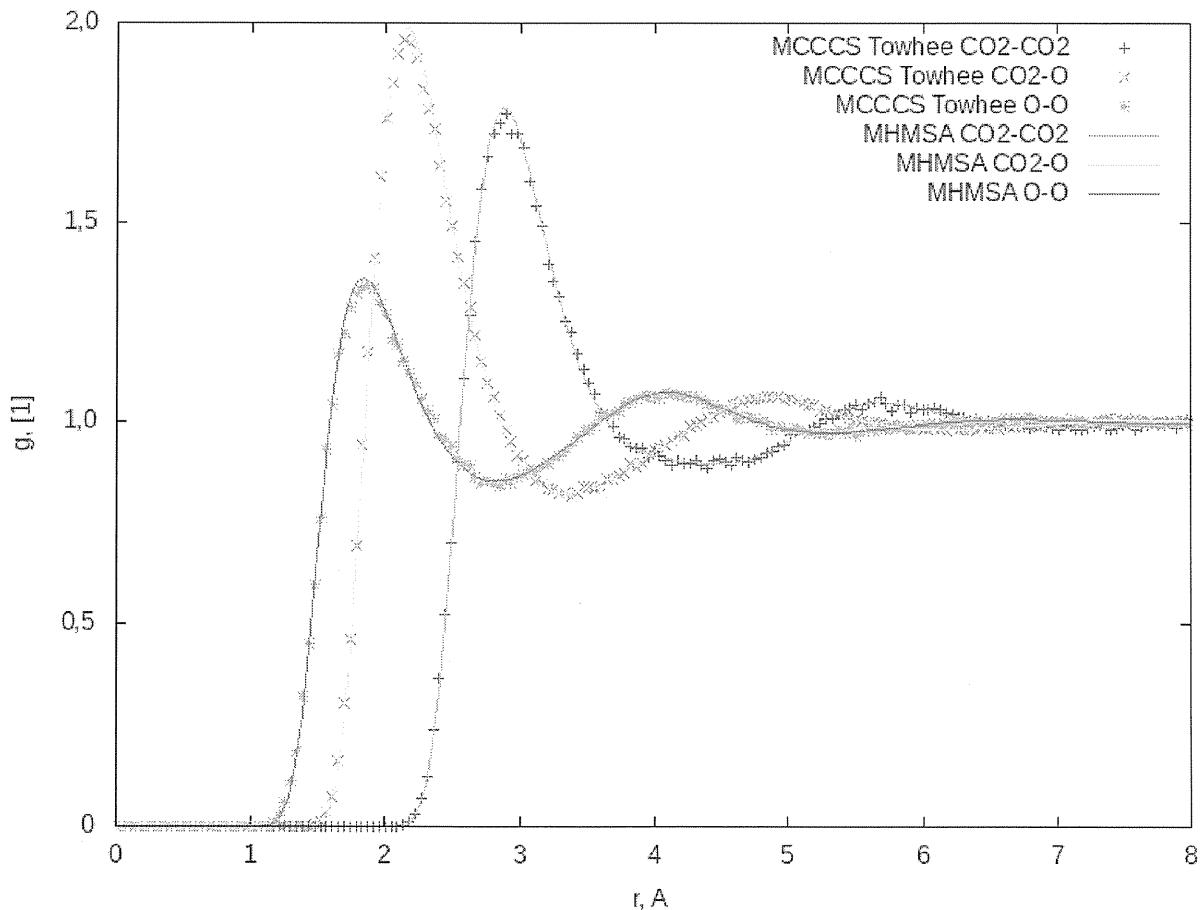


Рисунок. 2. Функции распределения CO₂.

В четвёртой главе описано моделирование изотермических экспериментов в трёхкомпонентных средах $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ и $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ при сравнительно низких давлениях и температурах. Подобное моделирование позволяет подтвердить широкий диапазон применимости предложенного уравнения и провести сравнение на экспериментах с известным измеренным химическим составом системы.

В начале моделировались изотермические эксперименты в смесях $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ при температурах 423,15; 573,15 К и давлениях 19,94; 39,94; 59,93; 99,93 МПа. Химический состав был известен из экспериментальных данных и варьировался в пределах от 0,1 до 0,8 мольных долей по различным компонентам. Моделирование проводилось при помощи предлагаемого многокомпонентного уравнения MHMSA и методом Монте-Карло. Использовались два набора параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия EXP-6. Первый набор был найден Викторовым решением обратной задачи методом KLRR-T+vdW1f с использованием калорических уравнений состояния ИВТАН-ТЕРМО на изотермических и ударно-волновых экспериментах. Второй набор был найден Фридом Л.Е. решением обратной задачи методом HMSA/MC+vdW1f с использованием калорических уравнений состояния JANAF на изотермах и ударных адиабатах.

При анализе результатов моделирования и полученных отклонений давления (табл. 2) были сделаны следующие выводы.

- Результаты предлагаемого уравнения MHMSA и молекулярного Монте-Карло моделирования могут существенно отклоняться от экспериментальных данных при низких температурах, больших плотностях и большом содержании CO_2 .
- При обнаруженном большом разбросе пиковых значений средние отклонения не очень велики.
- Отклонение результатов уравнения MHMSA от данных Монте-Карло много меньше отклонения данных Монте-Карло от результатов экспериментов.
- Параметры парных потенциалов взаимодействия, найденные с использованием приближения эффективного однокомпонентного флюида vdW1f, могут понижать точность многокомпонентного моделирования.
- Набор потенциальных параметров Фрида обеспечивает наименьшее среднее отклонение результатов молекулярного Монте-Карло моделирования от экспериментальных данных.

Большой интерес представляет моделирование изотермических экспериментов трехкомпонентных смесей $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ при температурах 423; 473; 523; 573 К и давлениях в диапазоне 7,3—156,7 МПа. Химический состав был известен из экспериментальных данных и представлял собой три смеси в мольных долях 0,1742-0,2065-0,6195; 0,3800-0,1550-0,4650; 0,4950-0,1262-0,3788 соответственно. Особый интерес заключался в том, что молекула NH_3 является выражено дипольной и при её описании сферически-симметричными потенциалами EXP-6 часто используется полиномиальная температурная поправка для глубины потенциальной ямы, обоснованная возбуждением вра-

щательных степеней свободы и осреднением дипольных взаимодействий по направлению. Подобная поправка используется в параметрах парных потенциалов Викторова. Кроме наборов параметров потенциалов Викторова и Фрида, использовался набор Де Соузы Л.Е.С., найденный решением обратной задачи молекулярным методом Монте-Карло на холодных изотермах.

Таблица 2. Максимальные и средние отклонения давления при моделировании изотерм $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$

	$\delta_{\text{MHMSA-3f}}^{\text{Exp}}$	$\delta_{\text{MC}}^{\text{Exp}}$	$\delta_{\text{MHMSA-3f}}^{\text{MC}}$
Victorov, MAX	17,0	17,9	2,5
Fried, MAX	18,7	19,0	0,6
Victorov, AVG	3,2	3,0	0,4
Fried, AVG	2,0	2,1	0,1

При анализе полученных данных моделирования изотерм (рис. 3) по максимальным и средним (табл. 3) отклонениям давлений были сделаны следующие выводы.

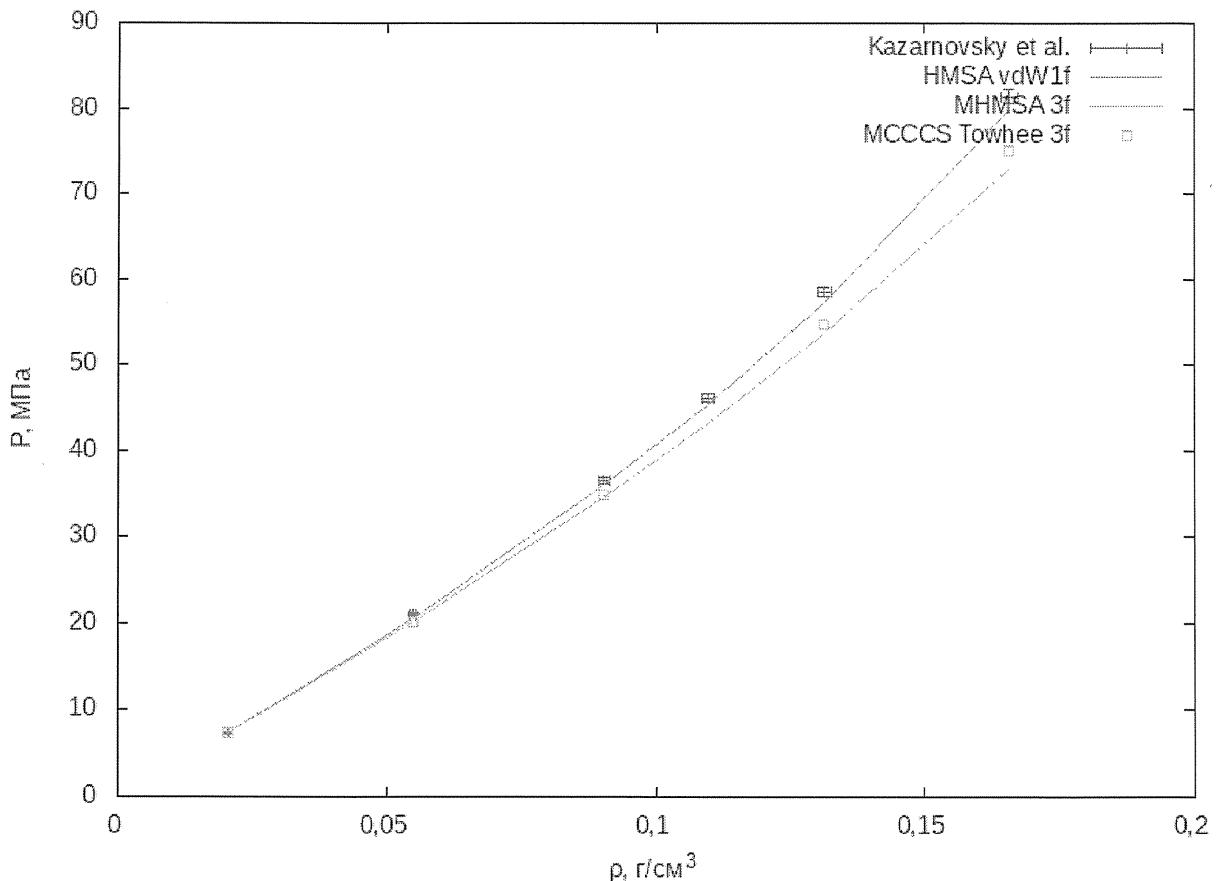


Рисунок 3. Изотерма NH₃-N₂-H₂.

Таблица 3. Максимальные и средние отклонения давления при моделировании изотерм $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$

	$\delta_{\text{HMSA}+\text{vdW1f}}^{\text{Exp}}$	$\delta_{\text{MHMSA-3f}}^{\text{Exp}}$	$\delta_{\text{MC}}^{\text{Exp}}$	$\delta_{\text{MHMSA-3f}}^{\text{MC}}$
Victorov, MAX	6,2	12,4	10,4	3,1
Souza, MAX	11,5	14,3	14,3	0,2
Fried, MAX	10,6	8,7	8,8	1,0
Victorov, AVG	2,0	5,3	4,2	1,2
Souza, AVG	3,1	3,8	4,8	0,1
Fried, AVG	2,7	3,4	3,4	0,1

- Результаты расчетов с использованием однокомпонентного уравнения HMSA с приближением vdW1f и параметрами парных потенциалов с температурными дипольными поправками, подобранными с тем же приближением vdW1f, показывает наилучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с другими уравнениями и другими наборами потенциалов.
- Отклонение результатов предлагаемого многокомпонентного уравнения MHMSA от результатов молекулярного Монте-Карло моделирования много меньше отклонения результатов Монте-Карло моделирования от экспериментальных данных.
- Температурные дипольные поправки, найденные с использованием приближения vdW1f не оказывают существенного влияния на многокомпонентное уравнение и результаты Монте-Карло моделирования.
- Набор потенциальных параметров Фрида обеспечивает наименьшее отклонение результатов молекулярного Монте-Карло моделирования от экспериментальных данных.

В пятой главе описано построение метода экстремума характеристических функций для нахождения точки термодинамического равновесия химической реагирующей среды. В теоретической части делается заключение о необходимости нахождения значения свободной энергии Гельмгольца для уравнения состояния MHMSA. Предлагаются варианты её нахождения методом Кирквуда или интегрированием Чандури-Госша.

Далее проведено совместное сравнение термодинамического кода (TK) TDS320 на основе уравнения состояния KLRR-T и самостоятельно разработанного в ходе работы термодинамического кода SCOZA-TS на основе MHMSA методом моделирования ударной адиабаты жидкого азота с учётом диссоциации и рекомбинации (рис. 4) с равновесными составами и температурами для каждого из них в отдельности. Для корректности сравнения результатов моделирования при помощи SCOZA-TS использовались калорические полиномы ИВТАНТЕРМО, аналогичные применённым в коде TDS320.

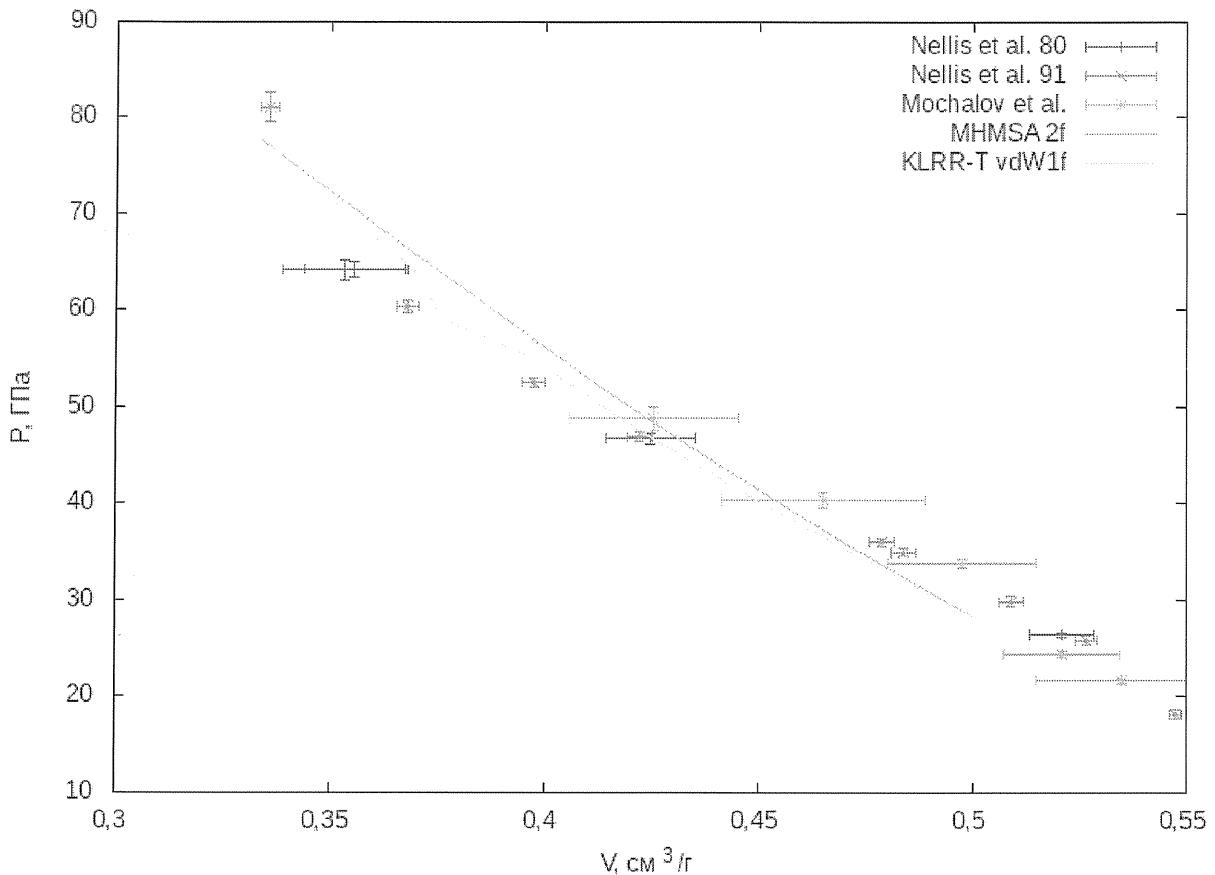


Рисунок 4. Ударная адиабата N_2 .

Максимальное отклонение давления при равновесных температурах и составах в TDS320 и SCOZA-TS составило 8,1%, среднее — 2,8%, что существенно выше аналогичных показателей (1,8% и 1,0% соответственно) при сравнении уравнения состояния KLRR-T и MHMSA на одинаковых температурах и составах из TDS320. Согласие с экспериментальными данными удовлетворительное для обоих ТК без явного преимущества одного из них. Согласие кода SCOZA-TS с экспериментами может быть улучшено подбором параметров парных межмолекулярных потенциалов решением обратных задач моделирования ударных волн и изотерм по аналогии с TDS320.

Максимальное отклонение равновесных температур составило 18,2%, среднее — 5,0%. Точность экспериментальных данных по температурам в ударных волнах ограничена возможностями бесконтактной спектрометрии. С учётом погрешностей опубликованных данных, результаты расчетов по обоим ТК согласуются с экспериментом.

Максимальное отклонение равновесных мольных долей молекулярного азота составило 6,6%, среднее — 2,6%.

На основании полученных данных сделан вывод о значительном влиянии на точку термодинамического равновесия сравнительно небольших расхождений уравнений состояния. Результаты SCOZA-TS подтверждают данные TDS320 о наличии зон с отрицательным значением коэффициента Грюнайзена.

Для изучения влияния многокомпонентных составов и межмолекулярных парных потенциалов на расхождение между результатами SCOZA-TS и TDS320 было проведено моделирование ударно волновых экспериментов с жидким аммиаком. Аммиак сжимался ударными волнами из состояния при $T = 230 \text{ K}$, $\rho = 0,693 \text{ г/см}^3$, $E = -17,4 \text{ ккал/моль}$.

Особенностью данной системы является дипольная молекула аммиака. Одним из принятых подходов к моделированию полярных молекул является использование температурных поправок к глубине потенциальной ямы сферически симметричного потенциала. В данном моделировании использовались как простые потенциалы Фрида, так и уточнённые потенциалы Викторова с температурными дипольными поправками. Кроме того, в начальной стадии диссоциации в составе продуктов ударной волны преобладают компоненты NH_3 , H и N_2 , что требует минимум трёхкомпонентного моделирования. Для данных экспериментов имеются опубликованные результаты квантово-молекулярного моделирования.

Моделирование методом МЭХФ для SCOZA-TS (MHMSA) и TDS320 (KLRR-T+vdW1f) проводилось с использованием калориметрических полиномов ИВТАНТЕРМО.

Полученные ударные адиабаты для SCOZA-TS и TDS320 с уточнёнными потенциалами Викторова значительно отличаются друг от друга. На участке с имеющимися экспериментальными данными результаты расчетов по обоим термодинамическим кодам укладываются в диапазон экспериментальной погрешности. Ударная адиабата, построенная на основе опубликованных данных квантово-молекулярного моделирования, лежит между адиабатами SCOZA-TS и TDS320 (рис. 5). По мере роста давления расхождение увеличивается до 20%, температуры — до 20%, мольной доли непродиссоциировавшего аммиака — до 45%.

Ударные адиабаты SCOZA-TS и TDS320, полученные с использованием более старых и более простых параметров Фрида согласуются существенно лучше. На $P - \rho$ диаграмме (рис. 5) хорошо видно, что поправки Викторова улучшают согласие с экспериментальными и первопринципными данными для однокомпонентного TDS320 и ухудшают для более точного трёхкомпонентного SCOZA-TS. Использование таких поправок существенно влияет на получаемый равновесный химический состав системы.

Полученные результаты показывают, что усложнённые потенциалы с дополнительными поправками, найденными решением обратной задачи для однокомпонентного моделирования с использованием модели эффективного флюида Ван-дер-Ваальса, могут вызывать значительные отклонения в случае полноценного многокомпонентного моделирования. Подтверждается вывод о необходимости верификации опубликованных ранее параметров парных потенциалов взаимодействия молекул и их уточнения с использованием более детальных термодинамических моделей.

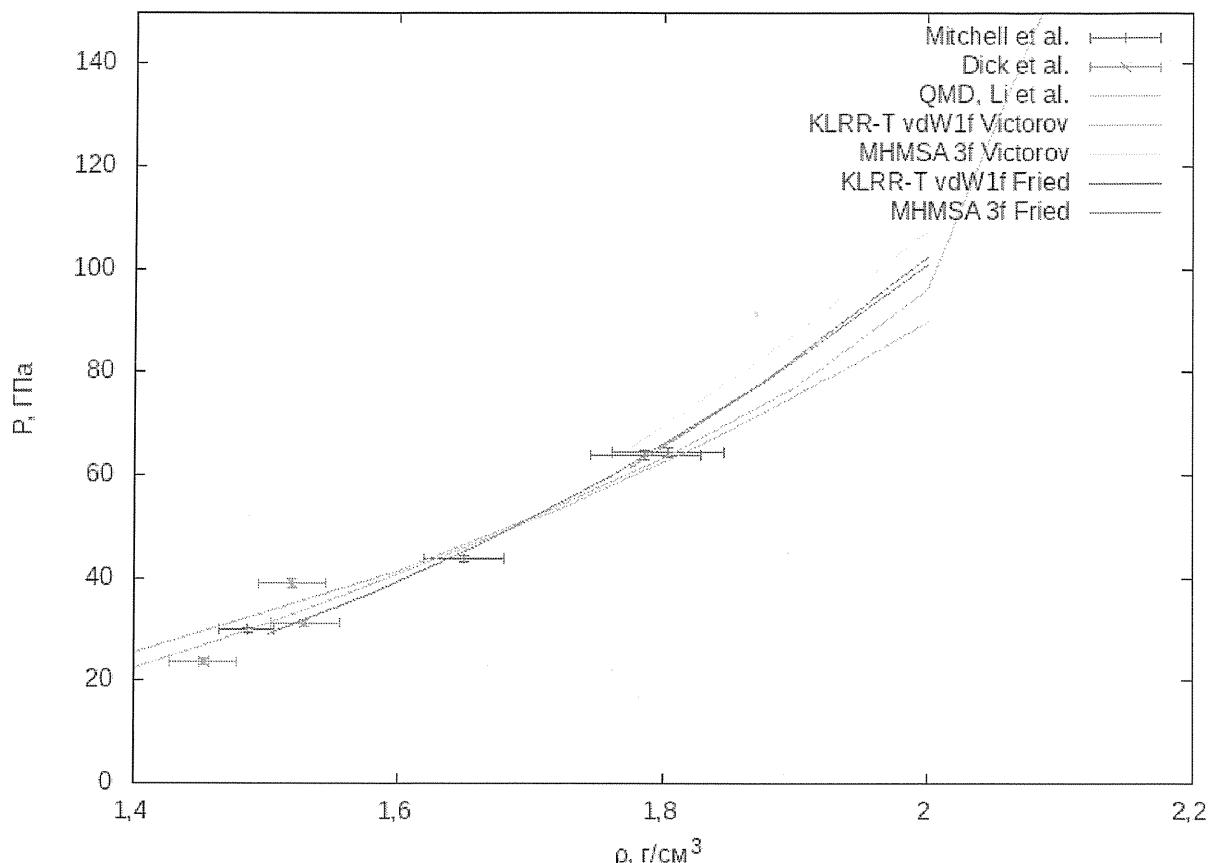


Рисунок 5. Ударная адиабата NH_3 .

На основании полученных данных сделаны следующие выводы.

- На основе уравнения MHMSA построен термодинамический код SCOZA-TS.
- Моделирование ударных волн в жидком азоте и аммиаке показало удовлетворительное согласие расчетов на основе термодинамических кодов SCOZA-TS и TDS320 с экспериментальными данными.
 - Использование поправок потенциалов, найденных решением обратной задачи моделирования с использованием модели эффективного флюида Ван-дер-Ваальса, приводит к ухудшению результатов для более точных моделей.
 - Результаты SCOZA-TS могут быть улучшены подборкой новой единой базы данных параметров парных молекулярных потенциалов для максимально возможной выборки веществ на основе экспериментальных данных для различных их смесей.
 - Показано, что незначительные расхождения в значениях термодинамических параметров, найденных на основе различных уравнений состояния, могут приводить к значительным отклонениям точек термодинамического равновесия.
 - Результаты SCOZA-TS подтверждают данные TDS320 о наличии зон с отрицательным значением коэффициента Грюнайзена на ударной адиабате жидкого азота.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработано новое многокомпонентное замыкающее уравнение MHMSA и уравнение состояния многокомпонентной смеси в общем виде на его основе.
2. Разработана методика анализа погрешностей молекулярной функции распределения.
3. Проведено 2-х и 4-х компонентное моделирование состояний на ударных адиабатах жидких N₂, O₂, CO₂ до давления 90 ГПа и 3-х компонентное моделирование изотермических экспериментов CO₂-CH₄-N₂ и NH₃- N₂-H₂ при температурах 323 – 573 К при давлениях 7,3 – 156,7 МПа.
4. Показано хорошее согласие результатов расчетов на основе разработанного уравнения MHMSA с результатами молекулярного Монте-Карло моделирования для всех проведённых моделей во всех заявленных диапазонах термодинамических параметров со значительным преимуществом над однокомпонентными уравнениями с использованием модели эффективного флюида Ван-дер-Ваальса.
5. Показано, что разработанное замыкающее уравнение позволяет получать высококачественные молекулярные функции распределения, пригодные для теоретического анализа широкого круга термодинамических систем.
6. На основе уравнения MHMSA построен термодинамический код SCOZA-TS, позволяющий находить точку термодинамического равновесия в химических реагирующих системах.
7. Моделирование ударной волны в жидким азоте и аммиаке показало удовлетворительное согласие расчетов на основе термодинамических кодов SCOZA-TS и TDS320 с экспериментальными данными.
8. Показано, что использование поправок потенциалов, найденных решением обратной задачи моделирования с использованием модели эффективного флюида Ван-дер-Ваальса, приводит к ухудшению результатов для более точных моделей.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Аникеев А.А., Викторов С.Б., Губин С.А. Широкодиапазонное уравнение состояния флюида на основе интегральных уравнений для парных корреляционных функций // Вестник Национального Исследовательского Ядерного Университета МИФИ. – 2012. – Т. 1, № 1. – С. 48.
2. Аникеев А.А., Викторов С.Б., Губин С.А. Уравнение состояния сверхкритического флюида на основе уравнения Оринштейна-Цернике // Химическая Физика. – 2014. – Т. 33, № 1. – С. 20.

3. Моделирование сверхкритического флюида: Тестирование уравнений состояния / А.А. Аникеев, Ю.А. Богданова, С.Б. Викторов и др. // Вестник Национального Исследовательского Ядерного Университета МИФИ. – 2014. – Т. 3, № 2. – С. 184.
4. Применение теоретической модели уравнения состояния для расчета термодинамических параметров двухкомпонентной смеси NH₃-H₂ с использованием модифицированной формы потенциала EXP-6 / Ю.А. Богданова, С.А. Губин, С.Б. Викторов и др. // Химическая физика. – 2015. – Т. 34, № 5. – С. 66.
5. Границы применимости модели эффективного однокомпонентного флюида / Ю.А. Богданова, А.А. Аникеев, С.А. Губин, С.Б. Викторов // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 5. – С. 746–751.
6. Применение теоретической модели уравнения состояния для расчета ударных адиабат N₂, O₂, CO₂ / Юлия Андреевна Богданова, Сергей Александрович Губин, Сергей Борисович Викторов, Артем Андреевич Аникеев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 2. – С. 30–35.
7. Anikeev A. A., Viktorov S. B., Gubin S. A. Equation of state of a supercritical fluid based on the Ornstein-Zernike equation // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 8, no. 1. – P. 56–60. – URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S1990793114010023>.
8. Anikeev A. A., Bogdanova Yu. A., Gubin S. A. The multicomponent self-consistent Ornstein—Zernike application for CO₂, N₂, O₂ shock Hugoniots simulation // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 653, no. 1. – P. 012055. – URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/653/i=1/a=012055>.
9. Anikeev A.A., Bogdanova Yu.A., Gubin S.A. Reliability of Radial Distribution Functions Obtained from Multicomponent HMSA Integral Equation for CO₂ Shock Product Mixture // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 72. – P. 318–323. – Conference of Physics of Nonequilibrium Atomic Systems and Composites, PNASC 2015, 18- 20 February 2015 and Conference of Heterostructures for Microwave, Power and Optoelectronics: Physics, Technology and Devices, 19 February 2015. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389215012729>.
10. Limits of the applicability of the effective one-fluid model / Yu. A. Bogdanova, A. A. Anikeev, S. A. Gubin, S. B. Victorov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 89, no. 5. – P. 741–746. – URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S003602441505009X>.
11. Application of a theoretical equation-of-state model for calculating the thermodynamic parameters of NH₃-H₂ binary mixtures based on a modified Exp-6 intermolecular interaction potential / Yu. A. Bogdanova, S. A. Gubin, S. B. Victorov et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 9, no. 3. – P. 392–398. – URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S1990793115030033>.
12. Dissociation of Shock-Compressed Liquid Hydrogen and Deuterium / Yu.A. Bogdanova, S.A. Gubin, A.A. Anikeev, S.B. Victorov // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 72. – P. 329–332. – Conference of Physics of Nonequilibrium Atomic Systems and Composites, PNASC 2015, 1820 February 2015 and Conference of Heterostructures for Microwave, Power

and Optoelectronics: Physics, Technology and Devices, 19 February 2015. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389215012742>.

13. Application of a Theoretical Model of State Equation for Calculation of N₂, O₂, and CO₂ Shock Adiabatic Curves / Yu. A. Bogdanova, S. A. Gubin, S. B. Victorov, A.A. Anikeev // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 59, no. 2. – P. 190–196. – URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s11182-016-0758-z>.

14. Thermodynamic modelling of detonation H-N-O high explosives / Yu A Bogdanova, S A Gubin, A A Anikeev, S B Victorov // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 751, no. 1. – P. 012018. – URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/751/i=1/a=012018>.

15. Bogdanova Yu A, Gubin S A, Anikeev A A. Theoretical model of the equation of state for ternary fluid mixtures with exp-6 potential // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 774, no. 1. – P. 012041. – URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/774/i=1/a=012041>.