Богданова Юлия Андреевна

РАЗРАБОТКА ШИРОКОДИАПАЗОННОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЛОТНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ (ФЛЮИДНЫХ) ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

2 0 CFH 2017

ABTOP: Afxigf

008710362

Москва - 2017

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

НАУЧНЫЙ РУКОВОЛИТЕЛЬ: Губин Сергей Александрович

доктор физико-математических наук.

профессор, НИЯУ МИФИ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: Грязнов Виктор Константинович

> доктор физико-математических наук. зав. лабораторией, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Ефремов Владимир Петрович

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, г. Москва

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.

Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится « 18 » октября 2017 г. в 16 час. 00 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 и на сайте http://ods.mephi.ru.

Автореферат разослан « 11 » 09 2017 г.

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

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

Серен И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Термодинамическое моделирование сложных химических реагирующих систем применяется при решении практических задач в различных областях науки и техники в течение многих лет. В настоящее время термодинамические расчеты успешно используются при разработке новых высокотемпературных процессов; технологий, предотвращающих загрязнение окружающей среды; в химических реакторах, в энергетических установках; для оптимизации процессов получения материалов для микроэлектроники; в анализах стабильности веществ в агрессивных средах; в задачах физики и химии детонационных и ударных волн и т.д. При этом реалистичное моделирование термодинамических свойств и состава многокомпонентных и многофазных продуктов сложных химических реагирующих систем в широкой области давлений и температур особенно важно.

Достоверность прогнозируемых термодинамических свойств в существенной степени определяется надежностью уравнений состояния (УРС), используемых в расчетах. Во многих практических задачах, где требуется термодинамическое моделирование сложных химических систем при высоких давлениях и температурах, рассматриваются системы, в значительной степени или даже полностью состоящие из газообразных (или флюидных, если рассматривается область сверхкритических состояний) компонентов.

В большинстве методик и компьютерных кодов, разработанных для практических термодинамических расчетов в области высоких давлений и температур, для многокомпонентного газа применяются полуэмпирические модели УРС. Общим недостатком таких УРС является их слабая физическая обоснованность, вследствие чего результаты термодинамических расчетов часто оказываются нереалистичными, особенно для тех областей давлений и температур, в которых эмпирические константы не подбирались.

Для описания термодинамики высокоплотной газообразной фазы требуются модели, имеющие значительно более серьезное физическое обоснование, чем полуэмпирические УРС. Метод квантового молекулярного моделирования часто используется для расчета различных свойств сильно неидеальных сред. Однако этот метод основан на сложных расчетах, которые значительно увеличивают временные затраты и требуют мощных вычислительных ресурсов. Поэтому необходимо создание новой методики расчета, которая обладала бы такой же высокой точностью, но превосходящей «компьютерные эксперименты» по быстродействию для возможности применения в гидрогазодинамических кодах.

В свою очередь теоретические модели благодаря физической обоснованности обладают потенциальными возможностями прогнозировать термодинамические параметры плотных газов более реалистично и в более широком диапазоне давлений и температур, чем позволяют полуэмпирические УРС. Теоретические модели, основанные на потенциалах взаимодействия молекул, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства плотного газа в согласии с данными моделирования методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), начали появляться благодаря совершенствованию аппарата статистической механики, а именно – разработке вариационной теории, термодинамических теорий возмущений и интегральных уравнений для функций распределения молекул. Однако описанные в литературе модели УРС, построенные на основе теории возмущений, применимы лишь для тех потенциалов взаимодействия, для которых разработаны, а также ограничены типами молекул, составляющих исследуемые смеси. Поэтому необходима универсальная методика, применимая в широком диапазоне изменения давления и температуры и для любых типов молекул и потенциалов взаимодействия.

Викторовым и др. предложена модель УРС однокомпонентного флюнда на основе улучшенной версии теории возмущений версии Канга и др. (далее – KLRR). Было показано, что разработанная модель на сегодняшний день является самой точной из существующих теоретических моделей УРС однокомпонентного флюнда с потенциалом Ехр-6. На основе этой модели УРС разработан термодинамический код TDS для моделирования сложных химически реагирующих систем, ориентированный на решение широкого класса задач и позволяющий выполнять расчеты с применением различных моделей УРС.

Существующие модели УРС для многокомпонентных систем основаны на модели ван дер Ваальса эффективного однокомпонентного флюида (vdW1f), предложенной Смитом и расширенной Ри для трехпараметрического потенциала Ехр-6. В этой модели многокомпонентная система рассматривается как гипотетический (эффективный) однокомпонентный флюид, свойства которого могут быть рассчитаны с помощью УРС однокомпонентной системы. Параметры потенциала эффективного флюида определяются через параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия молекул многокомпонентной смеси и зависят от ее состава. При удобстве использования приближенная модель эффективного однокомпонентного флюида вносит погрешность в расчеты параметров и состава сложных химических систем. Оценка погрешности, обусловленной моделью эффективного однокомпонентного флюида, пока не выполнялась. Поэтому представляет интерес определение области применения этой модели в зависимости от потенциальных параметров молекул веществ, составляющих химическую систему.

Таким образом, разработка теоретической модели УРС плотного многокомпонентного газа, пригодной для практических термодинамических расчетов, является современным перспективным направлением в решении актуальной и сложной научной проблемы повышения надежности термодинамического моделирования сложных химических систем при высоких давлениях и температурах.

В настоящей работе предлагается методика расчета термодинамических параметров многокомпонентных газовых (флюидных) систем, основанная на теоретически обоснованной универсальной модели УРС двухкомпонентной газообразной смеси с использованием потенциала межмолекулярного взаимодействия Ехр-6, наряду с потенциалами Морзе, Леннард-Джонса.

Цель работы

Разработка модели многокомпонентной газовой среды, включая сверхкритические флюиды, на основе УРС двухкомпонентной смеси газов с использованием теории возмущений с потенциалом межмолекулярного взаимодействия (Exp-6, Mopзe) в широком диапазоне давлений и температур.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1. Разработаны методики расчета радиальных функций распределения молекул двухкомпонентной смесн твердых сфер $g_{ij}(r)$ для расстояний $r > R_{ij}$, основанной на инвертировании соответствующих образов Лапласа, и расчета функций распределения $y_{ij}(r)$ для расстояний $r < R_{ij}$, где R_{ij} диаметры твердых сфер.
- Разработана методика расчета диаметров молекул двухкомпонентной смеси твердых сфер, соответствующей базисной двухкомпонентной системе с задаваемыми потенциалами межмолекулярного взаимодействия.
- 3. Построена теоретическая модель УРС двухкомпонентной газообразной смеси, заключающаяся в расчете энергии Гельмгольца двухкомпонентной системы при заданных температуре и объеме смеси.
- 4. Выбрана оптимальная схема разделения межмолекулярного потенциала в соответствии с термодинамической теорией возмущений для дальнейших расчетов путем тестирования существующих схем и методик.
- 5. Разработанная модель УРС верифицирована путем сравнения результатов расчетов термодинамических свойств модельной двухкомпонентной смеси атомов и молекул водорода, взаимодействующих с потенциалом Морзе и бинарной смеси атомов гелия и молекул водорода, взаимодействующих с потенциалом Ехр-6, с данными моделирования Монте-Карло.
 - 6. Исследовано влияние модели эффективного однокомпонентного флюида на точность расчета термодинамических параметров в зависимости от

потенциальных параметров компонентов бинарной смеси путем сравнения результатов расчетов термодинамических свойств ударно-волнового сжатия веществ N_2 , O_2 , H_2 , D_2 , продуктами которых являются двухкомпонентные смеси газов, а также параметров состояния бинарной смеси NH_3 - H_2 в области умеренных давлений и температур, выполненных как на основе разработанной модели УРС, так и с помощью модели эффективного однокомпонентного флюида vdW1f.

- Выполнен анализ влияния модели эффективного однокомпонентного флюида на точность расчета скорости детонации конденсированных взрывчатых веществ (ВВ).
- 8. Разработана модель эффективного двухкомпонентного флюида vdW2f, основанная на УРС двухкомпонентных смесей, для термодинамического моделирования многокомпонентных газовых смесей. Модель vdW2f верифицирована путем сравнения расчетных термодинамических параметров трехкомпонентных смесей в области умеренных температур и давлений с экспериментальными данными.

Научная новизна

Принципиальную новизну представляет разработка теоретически обоснованной модели УРС двухкомпонентной газообразной смеси. В работе впервые:

- Получены аналитические выражения, и разработана методика расчета радиальных функций распределения двухкомпонентной смеси твердых сфер, применимая для любых расстояний между центрами твердых сфер разного диаметра; методика реализована в виде вычислительного алгоритма и компьютерной подпрограммы.
- Разработана методика вычисления днаметров молекул двухкомпонентной системы
 твердых сфер, соответствующей базисной бинарной смеси с заданными
 потенциалами межмолекулярного взаимодействия, значения которых необходимы
 для расчета радиальных функций распределения твердых сфер бинарной смеси.
- Предложена модернизация методики расчета избыточной энергии Гельмгольца двухкомпонентной газообразной смеси, обеспечивающая достоверность и высокую производительность по сравнению с оригинальной методикой, требующей численного вычисления соответствующего интеграла. Модернизация проведена для межмолекулярных потенциалов взаимодействия Морзе и Ехр-6.
- Определена область, и предложен критерий применимости модели эффективного однокомпонентного флюида vdW1f при расчете термодинамических параметров двухкомпонентной газовой смеси в зависимости от значений параметров

потенциалов компонентов, образующих газовую фазу, и состава исследуемой бинарной смеси.

- Показано, что точность расчетов термодинамических параметров многокомпонентных газовых смесей, в том числе состава продуктов и скорости детонации конденсированных взрывчатых веществ, снижается с ростом различия значений энергетических потенциальных параметров компонентов, составляющих газовую смесь, при использовании модели эффективного однокомпонентного флюнда для построения УРС многокомпонентной газовой фазы.
- Предложена модель эффективного двухкомпонентного флюида, позволяющая проводить расчеты многокомпонентных смесей с заметно различающимися энергетическими потенциальными параметрами компонентов, когда использование модели vdW1f пецелесообразно, в широком диапазоне давлений (1 атм-80 ГПа) и температур (200–10000 К). Предложенная модель обладает высокой точностью, сопоставимой с данными моделирования Монте-Карло и молекулярной динамики, но значительно (в десятки тысяч раз) превосходит по быстродействию эти методы моделирования.

Достоверность теоретической модели УРС двухкомпонентных газообразных смесей, разработанной на основе теории возмущений, обеспечена использованием фундаментальных законов статистической физики, тщательным анализом реализованных расчетных методик, использованием современных численных методов, согласием полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также результатами компьютерного моделирования методами Монте-Карло и молекулярной динамики.

Практическая значимость

Разработанная на основе термодинамической теории возмущений модель УРС двухкомпонентных газообразных смесей воспроизводит экспериментальные данные по термодинамическим свойствам реальных газовых смесей значительно точнее полуэмпирических УРС, и в более широком диапазоне давлений и температур. Эта модель УРС является надежным инструментом для расчетов термодинамических параметров двухкомпонентных систем в широком диапазоне давлений и температур. В связи с этим модель эффективного двухкомпонентного флюида vdW2f, основанная на разработанном УРС двухкомпонентной смеси газов, может быть использована для проведения практических термодинамических расчетов сложных химических систем в ударных и детонационных волнах, двигателях, химических реакторах и энергетических установках, а также при моделировании состояний атмосферы

тяжелых планет, а именно – изучения природы металлизации и воздействия электропроводности на магнитные поля планет-гигантов, таких как Юпитер и Сатурн.

Разработанная модель УРС многокомпонентных систем может найти применение в таких организациях, как НИЯУ МИФИ, Объединенный институт высоких температур РАН, ОАО «НТЦ «Промышленная безопасность», Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН для проведения достоверного моделирования термодинамических параметров сложных многокомпонентных смесей плотных газов в широкой области давлений и температур.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Полученные аналитические выражения и методика определения корректирующей поправки $\Delta g_{ij}(r)$ для расчета радиальных функций распределения твердых сфер бинарной смеси, применимые для любого расстояния между твердыми сферами.
- Разработанная методика расчета избыточной энергии Гельмгольца двухкомпонентной газообразной смеси с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия (Exp-6, Mopse).
- Разработанная теоретическая модель УРС двухкомпонентной смеси, позволяющая рассчитывать термодинамические параметры бинарной смеси газов в широком днапазоне давлений и температур.
- 4. Разработанный критерий применимости модели vdW1f при расчете свойств многокомпонентной смеси в зависимости от параметров потенциалов компонентов и мольного состава смеси: $x_1 \cdot x_2 \cdot \varepsilon_{vdW1}/\varepsilon_{vdW2} \le 0,75$, (где x_1 , x_2 мольные доли и $\varepsilon_{vdW1}/\varepsilon_{vdW2}$ отношение энергетических параметров эффективных флюидов) при разделении всех компонентов смеси на две эффективные смеси с близкими по значению энергетическими параметрами потенциалов.
- 5. Предложенная модель эффективного двухкомпонентного флюнда vdW2f, позволяющая более точно по сравнению с моделью эффективного однокомпонентного флюнда vdW1f проводить расчеты многокомпонентных газообразных смесей с заметно отличающимися энергетическими потенциальными параметрами компонентов $\varepsilon_{ii}/\varepsilon_{ij} \geq 3$, образующихся в результате ударно-волнового сжатия и детонации конденсированных BB с неотрицательным кислородным балансом (в продуктах детонации которых отсутствуют конденсированные вещества).

Личный вклад автора

Автор работы принимал непосредственное участие в решении задач, изложенных в диссертации. А именно, получены аналитические выражения для радиальных функций распределения путем обратного инвертирования образов

Лапласа, выполнены математические преобразования для усовершенствования методики расчета энергии Гельмгольца, построены алгоритмы и написаны тексты программ для осуществления термодинамических расчетов. Также личный вклад автора состоит в непосредственном участии в апробации результатов исследований, подготовке докладов и публикаций по теме диссертации.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН, Москва (2014, 2015, 2016, 2017 гг.); 9 и 10 Международный коллоквиум по импульсной и непрерывной детонации, Пушкин (2014), Санкт-Петербург (2016); International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia (2015, 2016, 2017); XVII Харитоновские научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны», Саров (2015); Российский симпозиум «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах», Новый Афон, Абхазия (2006, 2007); 13 Российская Школа-Симпозиум ФОАММ-2016 «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования», Новый Афон, Абхазия (2016).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 23 работы в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, совещаний и семинаров, в том числе 11 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 132 страницы машинописного текста, включая одно приложение, 21 рисунок, 27 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 116 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность разработки теоретической модели уравнения состояния плотного многокомпонентного газа для термодинамического моделирования сложных химических систем при высоких давлениях и температурах. Сформулированы цель работы и решаемые задачи, указана новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

<u>В главе 1</u> описаны существующие версии термодинамической теории возмущений. Обосновывается выбор версии KLRR. Надежность использования в

теоретических моделях УРС в качестве основы теории возмущений для расчета термодинамических параметров однокомпонентной системы подтверждается отличным согласием результатов расчетов с экспериментальными данными и результатами моделирования Монте-Карло и молекулярной динамики.

Для расчета термодинамических параметров многокомпонентных систем широко применяется модель ван дер Ваальса эффективного однокомпонентного флюнда (vdW1f). На сегодняшний день использование модели vdW1f является наиболее привлекательным способом конструирования теоретических моделей УРС газовых смесей с различными потенциалами, в том числе и Exp-6, для практических термодинамических расчетов.

Однако область применимости модели vdW1f так и не определена. Величина погрешности расчетов состава и термодинамических параметров сложных химических систем точно не известна. Поэтому одной из целей данной работы является определение области применимости модели vdW1f с использованием потенциала взаимодействия Exp-6, реалистичность которого в широкой области давлений и температур доказана многими исследованиями.

Для определения области применимости модели vdW1f в настоящей работе на основе теорни возмущений построена теоретическая модель УРС двухкомпонентной смеси, которая является первым этапом разработки модели УРС многокомпонентных систем. В главе 1 версия KLRR теории возмущений расширена для получения УРС двухкомпонентной смеси плотных газов.

Для двухкомпонентной смеси разделение потенциалов межмолекулярного взаимодействия $\varphi_{ij}(r)$ для каждой пары молекул ij (ij=1,2) на базисную часть $\varphi_{ij}^{\text{ref}}(r)$ и малую возмущающую часть $\varphi_{ij}^{\text{perf}}(r)$ имеет вид:

$$\varphi_{y}(r) = \varphi_{y}^{\text{ref}}(r) + \varphi_{y}^{\text{pert}}(r)$$
 (1)

где

$$\phi_{y}^{\text{ref}}(r) = 0 \\
\phi_{y}^{\text{perf}}(r) = \phi_{y}(r) , r \ge \lambda_{y} \\
\phi_{y}^{\text{ref}}(r) = \phi_{y}(r) - \phi_{\lambda,y}(r) \\
\phi_{y}^{\text{perf}}(r) = \phi_{\lambda,y}(r) , r < \lambda_{y}$$
(2)

В формулах (2) λ_{ij} – точки разделения потенциала, выбор которой определяется версией используемой теории возмущений.

В качестве базисной (с потенциалом ϕ^{ref}) используется система твердых сфер, так как она наиболее изучена, и для нее известна радиальная функция распределения молекул.

Функциональный вид сглаживающего потенциала $\phi_{\lambda,j}(r)$ варьируется в зависимости от схемы разделения потенциалов. Основные схемы исследуются \mathfrak{a} настоящей работе.

Для расчета термодинамических свойств химической системы при заданных температуре T и объеме V достаточно знать энергию Гельмгольца этой системы. Тогда величины всех необходимых термодинамических параметров могут быть найдены путем вычисления соответствующих производных энергии Гельмгольца.

Согласно теории возмущений, избыточная свободная энергия Гельмгольца в расчете на одну молекулу двухкомпонентной смеси $F^{\rm ex}$ определяется по формуле:

$$\frac{\beta F^{\text{ex}}}{N} = \frac{\beta F^{\text{HS}}}{N} + \frac{\rho}{2} \sum_{i,j=1}^{2} x_i x_j \int_{0}^{\infty} g_{ij}^{\text{HS}}(r) \beta \varphi_{ij}^{\text{pert}}(r) d^3 r, \qquad (3)$$

где $g_{ij}^{HS}(r, \rho, T)$ — радиальная функция распределения твердых сфер; $\phi_{ij}^{pen}(r)$ — возмущающий потенциал; $\beta = 1/k_BT$; k_B — постоянная Больцмана; x_i, x_j — мольные доли компонентов.

Для определения диаметров твердых сфер R_{11} , R_{22} и потенциального параметра R_{12} , необходимых для расчета РФР $g_{ij}(r)$, а также для вычисления свободной энергии Гельмгольца F^{HS} базисной системы, разработана соответствующая методика расчета. Эта методика представлена в двух вариантах — с использованием явного вида критерия WCA, а также путем применения аналитического вида критерия WCA, предложенного Байерс-Брауном и Хортоном для однокомпонентного флюида и расширенного в данной работе для случая двухкомпонентной системы.

Предложенная методика существенно превосходит оригинальную в скорости расчета, сохраняя получаемую точность, что доказано результатами проведенных расчетов термодинамических параметров бинарных смесей с использованием потенциалов межмолекулярного взаимодействия Морзе и Ехр-6 (см. главу 3).

<u>Глава 2</u> посвящена расчету радиальных функций распределения твердых сфер $g_{ij}(r)$ двухкомпонентной системы, необходимых для вычисления термодинамических параметров бинарной газообразной смеси.

В настоящей работе получены аналитические выражения, разработан вычислительный алгоритм и программа для расчета функций распределения твердых сфер $g_{ij}(r)$. Методика расчета функций $g_{ij}(r)$ основана на инвертировании образов Лапласа для функций $rg_{ij}(r)$, полученных из уравнения Перкуса-Йевика. Разработанная методика расчета функций $g_{ij}^{PY}(r)$ применима для любых расстояний r

между центрами твердых сфер разного диаметра. Также представлена расширенная в настоящей работе для двухкомпонентной системы твердых сфер методика расчета корректирующих поправок Верле и Вейса, позволяющая повысить точность расчетных функций распределения в сравнении с функциями $g_{ij}^{\rm MC}(r)$, полученными моделированием методом Монте-Карло. Все разработанные методики реализованы в виде вычислительного алгоритма и расчетных подпрограмм.

Для оценки точности расчета радиальных функций распределения молекул двухкомпонентного твердосферного флюида на основе полученных аналитических выражений проведено сравнение результатов расчета по разработанной программе с данными моделирования МК, полученными Ли и Левескью для трех случаев:

- высокая плотность, примерно одинаковый размер твердых сфер $\rho = 1,0825$ ($\xi = 0,49$, $R_{22}/R_{11} = 0,9$, $x_1 = x_2 = 0,5$),
- высокая плотность и различные размеры твердых сфер $\rho = 1,8225$ ($\xi = 0,49$, $R_{22}/R_{11} = 0,3$, $x_1 = x_2 = 0,5$),
- различные соотношения мольных долей компонентов $\rho = 1,1266$ ($\xi = 0,47, R_{22}/R_{11} = 0,9, x_1 = 0,25, x_2 = 0,75$).

Результаты расчетов радиальных функций распределения для второго случая (высокая плотность и различные размеры твердых сфер) показаны на рисунке 1.

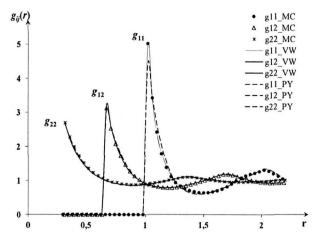


Рисунок 1. Радиальные функции распределения двухкомпонентной смеси твердых сфер: $\rho = 1,8225$, $\xi = 0,49$, $R_{22}/R_{11} = 0,3$, $x_1 = x_2 = 0.5$. Символами показаны результаты моделирования МК, сплошные линии – результаты расчетов по предложенной в данной работе методике с использованием корректировки $\Delta g(r)$, штриховые линии – результаты расчетов, полученные из уравнения Перкуса-Йевика.

Как видно из рисунка 1, радиальные функции распределения с учетом корректировки имеют лучшее согласие с результатами моделирования Монте-Карло, чем расчеты, полученные из уравнения Перкуса-Йевика. Также необходимо отметить, что полученные по предложенной в данной работе методике радиальные функции распределения лучше согласуются с данными МК, чем результаты расчетов, представленные Ли и Левескью.

Таким образом, разработанная методика расчета радиальных функций распределения твердых сфер двухкомпонентной системы может в дальнейшем применяться для расчета термодинамических свойств бинарных смесей плотных газов при высоких давлениях и температурах.

расширена случая двухкомпонентной системы В главе 3 для усовершенствованная методика вычисления энергии Гельмгольца. Эта методика заключается в разделении интеграла, присутствующего в формуле расчета энергии Гельмгольца, на две составляющие, позволяя тем самым заменить численный расчет интеграла с бесконечным пределом на аналитический вид. Это прием приводит к повышению точности вычисляемых сокращению времени расчета И термодинамических параметров.

Рассмотрены различные схемы разделения потенциала взаимодействия между разноименными молекулами двухкомпонентной смеси на базисную и возмущающую части в соответствии с термодинамической теорией возмущений. Корректный выбор схемы разделения потенциала позволяет устранить проблему неаддитивности диаметров твердых сфер и получить лучшее согласие расчетных термодинамических параметров с данными МК.

Разработанная теоретическая модель УРС двухкомпонентной системы применена для расчетов термодинамических параметров бинарной смеси атомарного и молекулярного водорода (H₂-H) с потенциалом взаимодействия Морзе и смеси водорода и гелия (H₂-He) с потенциалом Ехр-6. Проведение этих расчетов было необходимо для верификации разработанной модели УРС двухкомпонентной системы и возможности использования различных типов потенциала взаимодействия. В настоящей работе также были выполнены расчеты с использованием схемы разделения WCA, аналогично Дубинину и др. при расчете термодинамических свойств двухкомпонентных металлических расплавов. Сравнение результатов расчетов термодинамических параметров бинарных смесей H₂-H (потенциал взаимодействия Морзе) и H₂-He(потенциал взаимодействия Ехр-6) по разработанной теоретической модели УРС с применением метода WCA с данными моделирования МК позволило заключить, что метод WCA не может применяться для расчетов термодинамических параметров газообразных смесей при высоких плотностях и

давлениях. В свою очередь, основанная на улучшенной версии KLRR теории возмущений теоретическая модель УРС двухкомпонентной газовой смеси показала высокую точность расчетов термодинамических параметров бинарных смесей H_2 -H (потенциал взаимодействия Морзе) и H_2 -He (потенциал взаимодействия Exp-6), что позволило провести анализ методик разделения потенциалов и выбрать оптимальную схему для дальнейших расчетов.

Таким образом, предложенная теоретическая модель УРС двухкомпонентной газообразной смеси надежно описывает термодинамические свойства, как однокомпонентных систем, так и бинарных смесей плотных газов, молекулы которых взаимодействуют с заданным потенциалом, в широком диапазоне давлений и температур и может быть использована в качестве основы для создания методики термодинамического моделирования многокомпонентных систем.

<u>Глава 4</u> посвящена практическому применению разработанной модели УРС для расчета термодинамических свойств различных двухкомпонентных систем, а также бинарных смессй, образующихся в результате сжатия в ударных волнах. Показано, что разработанная модель УРС двухкомпонентной газообразной смеси воспроизводит экспериментальные данные по термодинамическим свойствам реальных газовых смесей значительно надежнее полуэмпирических УРС, и в более широком диапазоне давлений и температур.

Для описания взаимодействий между молекулами в области высоких давлений и температур применяется потенциал вида Exp-6:

$$\varphi_{y}(r) = \frac{\varepsilon_{y}}{\alpha_{y} - 6} \left(6 \exp \left[\alpha_{y} \left(1 - \frac{r}{r_{m,y}} \right) \right] - \alpha_{y} \left(\frac{r_{m,y}}{r} \right)^{6} \right), r \ge c_{y}$$
 (4)

$$\varphi_{ij}(r) = +\infty, r \le c_{ij}. \tag{5}$$

Для полярных молекул приведена соответствующая модифицированная форма для потенциала Exp-6, в которой глубина потенциальной ямы зависит от температуры:

$$\varepsilon_{u}\left(T\right) = \varepsilon_{0,u}\left(1 + \frac{\lambda_{u}}{T}\right),\tag{6}$$

где λ_{ii} – параметр, отвечающий за учет электростатических эффектов.

Дополнение потенциала температурной зависимостью позволяет учитывать вклад от дипольных взаимодействий, который обретает большую значимость при температурах порядка λ_{ii} и ниже. Модифицированный таким образом потенциал Exp-6 (4)–(6) имеет четыре параметра α_{ii} , $r_{m,ii}$, $\epsilon_{0,ii}$, λ_{ii} , причем для неполярных веществ $\lambda_{ii} = 0$.

Таким образом, в разработанной модели УРС двухкомпонентной смеси межмолекулярные взаимодействия описываются модифицированными, зависящими от температуры потенциалами Exp-6 (4)-(6). Тем самым, модель УРС оказывается применимой для смесей, содержащих вещества, как с неполярными, так и с полярными молекулами.

Методика определения параметров потенциалов Ехр-6 по данным динамических (ударно-волновых) и статических экспериментов разработана Викторовым. Там же приводятся найденные значения потенциальных параметров для газов, являющихся типичными продуктами в химических системах элементного состава CHNO. Параметры потенциала для пар разноименных $(i \neq j)$ молекул могут быть либо заданы в явной форме (если эти параметры известны), либо формально выражены через потенциальные параметры для соответствующих пар одноименных молекул. Проведенный в настоящей работе анализ влияния перекрестных параметров потенциалов на точность расчета показал, что для термодинамических расчетов на основе модели УРС двухкомпонентных систем необходимо использовать параметры перекрестного потенциала, определенные по независимым экспериментам и методикам, а не подобранные полуэмпирическим методом на основе модели эффективного однокомпонентного флюида. Поэтому в настоящей работе для использовались аддитивные параметры перекрестного потенциала расчетов взаимодействия.

Применяя разработанную на основе теории возмущений модель УРС для двухкомпонентной газообразной смеси, были проведены расчеты ударных адиабат для жидких кислорода, азота, водорода и дейтерия. При диссоциации этих веществ образуются бинарные смеси атомов и молекул O_2 - O_1 , O_2 - O_1 , O_2 - O_1 , O_2 - O_2 , O_2 - O_3 , O_2 - O_3 , O_3 - O_3

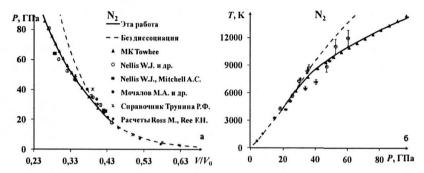


Рисунок 2. Ударная адиабата жидкого азота в координатах PV (а) и TP (б). Начальное состояние: $T_0 = 77$ K, $\rho_0 = 0,808$ г/см³, $U_0 = -2,84$ ккал/моль.

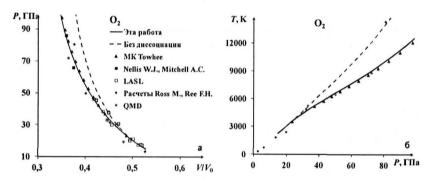


Рисунок 3. Ударная адиабата жидкого кислорода в координатах PV (a) и TP (б). Начальное состояние: $T_0 = 77$ K, $\rho_0 = 1,202$ г/см³, $U_0 = -1,41$ ккал/моль.

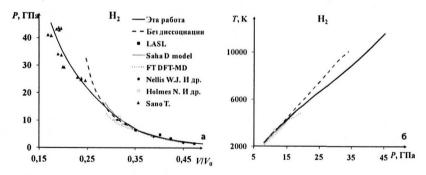


Рисунок 4. Ударная адиабата жидкого водорода в координатах *PV* (а) и *TP* (б). Начальное состояние: T_0 = 23,5 K, ρ_0 = 0,071 г/см³, U_0 = -2,016 ккал/моль.

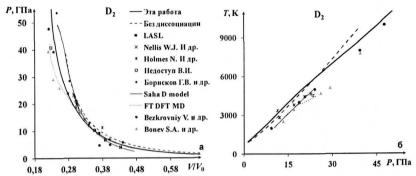


Рисунок 5. Ударная адиабата жидкого дейтерия в координатах PV (a) и TP (б). Начальное состояние: $T_0 = 23.5$ K, $\rho_0 = 0.165$ г/см³, $U_0 = 2.126$ ккал/моль.

Из рисунков 2–5 видно, что для двухкомпонентных смесей, образующихся при диссоциации молекул выбранных веществ, наблюдается хорошее согласие расчетов по предложенной модели УРС двухкомпонентной газообразной смеси с экспериментальными данными и результатами моделирования методами МК и МД.

На основе разработанной модели УРС были проведены расчеты изотерм чистого аммиака, а также бинарной смеси аммиак-водород в диапазоне от 473 до 723 К. Рассматриваемая область охватывает достаточно низкие температуры по сравнению с температурами в ударно-волновых экспериментах. Это дает возможность проверить точность разработанной модели УРС в диапазоне умеренных температур. Результаты расчетов представлены на рисунках 6 и 7.

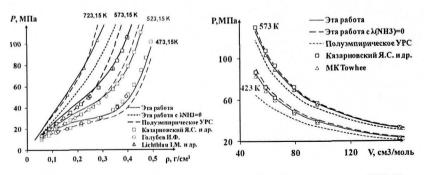


Рисунок 6. Изотермы аммиака. Для изотермы 573,15 К пунктирной линией показан расчет без учета формулы (6), т.е. $\lambda_{\text{NH3}} = 0$.

Рисунок 7. Изотермы смеси NH_3 - H_2 с долей аммиака 34,75%. Пунктирные линии – в расчетах не учтена зависимость (6), т.е. $\lambda_{NH3} = 0$.

Как видно из рисунков 6 и 7, применение для веществ модифицированного потенциала с температурной зависимостью глубины потенциальной ямы, определяемой выражением (6), (сплошные линии) приводит к улучшению точности результатов расчетов по сравнению с использованием постоянного значения $\varepsilon_{\text{NH3}} = \cos(\lambda_{\text{NH3}} = 0)$ (пунктирные линии). Необходимо также отметить, что во всей рассматриваемой области расчеты на основе теоретической модели УРС настоящей работы дают лучшее согласие с экспериментальными данными и результатами моделирования МК, чем результаты расчетов по специально подобранному полуэмпирическому УРС.

Таким образом, предложенная в настоящей работе теоретическая модель УРС надежно описывает термодинамические свойства двухкомпонентных газовых смесей в широком диапазоне давлений и температур.

<u>Глава 5</u> посвящена определению области применимости модели эффективного однокомпонентного флюида в сравнении с моделью УРС двухкомпонентной газообразной смеси, предложенной в настоящей работе.

Для исследований были выбраны двухкомпонентные смеси, образующиеся в результате диссоциации при сильном сжатии в ударной волне. Это смеси молекулярного и атомарного азота (N_2 -N), а также молекулярного и атомарного и кислорода (O_2 -O). Дополнительно рассмотрена двухкомпонентная смесь газов NH_3 - H_2 с различным содержанием аммиака. Термодинамические параметры исследуемых бинарных смесей N_2 -N, O_2 -O и NH_3 - H_2 были рассчитаны с использованием следующих методик:

- 1) модель эффективного однокомпонентного флюнда vdW1f;
- 2) модель УРС двухкомпонентной смеси газов (2f-модель);
- 3) МК моделирование.

Суммарная статистика отклонений рассчитанных значений давления с использованием как модели эффективного однокомпонентного флюида (строка таблицы «vdW1f»), так и точной двухкомпонентной модели (строка таблицы «2f») для исследуемых бинарных смесей от данных моделирования МК представлена в таблице 1.

Таблица 1 Статистика отклонений результатов расчетов от данных МК моделирования

Смесь Модель	N ₂ -N	O ₂ -O	NH ₃ -H ₂		
$\varepsilon_{jj}/\varepsilon_{ii}$	1,2	2,88	5,6		
Среднее значение модуля отклонения, %					
vdW_1f	2,26	5,04	7,76		
2f (эта работа)	1,15	1,69	1,83		
Максимальное значение модуля отклонения, %					
vdW_1f	3.32	6,97	17,99		
2f (эта работа)	2,61	2,17	4,73		

Анализируя все полученные результаты расчетов, а также выполнив сравнение с имеющимися экспериментальными данными и данными моделирования МК, можно сделать следующий вывод: модель эффективного однокомпонентного флоида можно использовать для расчетов термодинамических параметров смесей, соотношение энергетических потенциальных параметров компонентов которых не превышает значение 3,0. Для остальных случаев необходимо использовать точную модель УРС двухкомпонентных газообразных смесей, предложенную в данной работе.

модели vdW1f на точность моделирования Полобное влияние термодинамических параметров можно предположить и для многокомпонентных смесей, в том числе продуктов детонации (ПД) конденсированных ВВ. С помощью термодинамического кода TDS на основе модели эффективного однокомпонентного флюида vdW1f выполнены термодинамические расчеты детонации конденсированных ВВ различного элементного состава с неотрицательным кислородным балансом (КБ). Необходимость выполнения этого условия заключается в том, что исследуется лишь УРС газовой фазы, для которого применяется модель эффективного однокомпонентного флюнда. При определении параметров детонации ВВ с отрицательным КБ немаловажную роль играют и УРС конденсированной фазы углерода, поэтому провести анализ влияния модели vdW1f на точность расчетов в этом случае не представляется возможным.

Показано, что точность расчетов термодинамических параметров ПД и скорости детонации конденсированных ВВ связана с использованием модели vdW1f, применяемой в построении УРС многокомпонентной газовой фазы, и зависит от величин параметров межмолекулярных потенциалов компонентов, образующих газовую фазу.

С учетом состава компонентов смеси предложен критерий применимости модели эффективного однокомпонентного флюнда: $x_1 \cdot x_2 \cdot \varepsilon_{vdw1}/\varepsilon_{vdw2} \le 0,75$. В остальных случаях, когда энергетические параметры потенциала взаимодействия Exp-6 компонентов многокомпонентной смеси сильно отличаются друг от друга, для расчетов термодинамических параметров многокомпонентных смесей необходимо использовать более точную модель.

В данной работе предложена модель эффективного двухкомпонентного флюида, основанная на разработанном уравнении состоянии двухкомпонентных смесей. В этой модели предлагается разделить все компоненты смеси на две группы с близкими по значению энергетическими параметрами межмолскулярных потенциалов компонентов. Таким образом, многокомпонентная смесь представляется в виде эффективного двухкомпонентного флюнда. Эта методика позволяет избежать ошибки, вносимой в расчет термодинамических параметров многокомпонентной смеси с отличающимися энергетическими параметрами межмолекулярных потенциалов компонентов моделью эффективного однокомпонентного флюида.

Предложенная методика была применена для расчетов параметров состояния трехкомпонентных смесей $NH_3-N_2-H_2$ и $CO_2-CH_4-N_2$ с различным составом компонентов в диапазоне умеренных давлений и температур. Также были проведены соответствующие расчеты с непользованием модели эффективного однокомпонентного флюида vdW1f.

Таблица 2 Статистика отклонений результатов расчетов от экспериментальных данных (среднее /максимальное значение модуля отклонения)

Смесь Модель	NH ₃ -N ₂ -H ₂	CO ₂ -CH ₄ -N ₂
vdW_1f	2,05/7,0	3,07/12,3
vdW_2f	1,9/6,5	2,02/9,3

Представленное в таблице 2 сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показывает более высокую точность предложенной в работе модели эффективного двухкомпонентного флюида vdW2f, чем модели vdW1f.

Предложена методика расчета детонации конденсированных BB с неотрицательным кислородным балансом, в продуктах детонации которых нет конденсированных веществ. Эта методика основана на модели эффективного двухкомпонентного флюнда и позволяет с высокой точностью проводить расчеты многокомпонентных смесей газообразных продуктов детонации с сильно отличающимися энергетическими потенциальными параметрами компонентов $(x_1 \cdot x_2 \cdot \varepsilon_{\text{vdw}1}/\varepsilon_{\text{vdw}2} \ge 0.75)$, когда использование модели vdW1f нецелесообразно.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- 1. Разработаны методики расчета радиальных функций распределения молекул двухкомпонентной смеси твердых сфер $g_{ij}(r)$ для расстояний $r > R_{ij}$, основанная на инвертировании преобразования Лапласа для функций $rg_{ij}(r)$, и функций $y_{ij}(r)$ для расстояний $r < R_{ij}$, где R_{ij} днамстры твердых сфер. Методики реализованы в виде вычислительных алгоритмов и расчетных подпрограмм.
- 2. Разработан алгоритм расчета корректирующего члена $\Delta g_{ij}(r)$ для уточнения радиальных функций распределения двухкомпонентной смеси твердых сфер согласно процедуре Верле и Вейса.
- 3. Разработана методика вычисления диаметров молекул двухкомпонентной смеси твердых сфер, соответствующей базисной двухкомпонентной системе с заданными потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Методика реализована в виде алгоритма и вычислительной программы.
- 4. На основе улучшенной версии теории возмущений KLRR разработана теоретическая модель уравнения состояния двухкомпонентных газообразных смесей, молекулы которых взаимодействуют с заданным потенциалом (Ехр-6, Морзе). Применимость разработанной теоретической модели УРС с использованием различных видов потенциала межмолекулярного взаимодействия верифицирована путем сравнения значений сжимаемости и избыточной внутренней энергии двухкомпонентного флюида с результатами моделирования Монте-Карло.
- 5. Разработанная модель УРС двухкомпонентных смесей газов успешно применена для расчета термодинамических параметров бинарных смесей газов N₂-N, O₂-O, H₂-H, D₂-D, образующихся при диссоциации в результате ударно-волнового сжатия жидких N₂, O₂, H₂, D₂, а также бинарной смеси NH₃-H₂ в области умеренных давлений и температур. Согласие расчетных термодинамических параметров этих газовых смесей с экспериментальными данными, а также результатами МК моделирования доказывает применимость разработанной теоретической модели УРС для описания термодинамических свойств двухкомпонентных газообразных смесей как в области высоких (20–80 ГПа), так и в области умеренных давлений (1 атм-100 МПа) и температур (300–700 К).
- 6. Показано, что разработанная модель УРС двухкомпонентной газообразной смеси воспроизводит термодинамические параметры в лучшем согласии с экспериментальными данными и результатами моделирования Монте-Карло по сравнению с моделью vdW1f. Модель эффективного однокомпонентного флюида vdW1f можно использовать для расчетов термодинамических параметров смесей, соотношение энергетических потенциальных параметров

- компонентов которых не превышает значение 3,0. Для остальных случаев предпочтительнее использовать модель УРС двухкомпонентных смесей, разработанную в настоящей работе на основе теории возмущений.
- 7. Показано, что точность расчета скорости детонации, выполненного с использованием УРС многокомпонентной газовой фазы, основанном на термодинамической теории возмущений KLRR и модели эффективного однокомпонентного флюида, снижается с ростом различия значений энергетических потенциальных параметров компонентов, составляющих газовую фазу продуктов детонации.
- 8. Разработан критерий применимости модели эффективного однокомпонентного флюида при расчете параметров многокомпонентной смеси с учетом мольного состава: $x_1 \cdot x_2 \cdot \varepsilon_{vdW1} / \varepsilon_{vdW2} \le 0.75$, где x_1, x_2 – мольные доли и $\varepsilon_{vdW1} / \varepsilon_{vdW2}$ – отношение энергетических параметров эффективных систем, образующихся при разделении всех компонентов многокомпонентной смеси на две эффективные системы c близкими по значению энергетическими параметрами межмолекулярных потенциалов компонентов. Критерий применимости определяет область реалистичного термодинамического моделирования с использованием модели эффективного однокомпонентного флюнда.
- 9. Показано, что предложенная модель эффективного двухкомпонентного флюида позволяет более точно по сравнению с моделью vdW1f проводить расчеты многокомпонентных смесей с заметно отличающимися энергетическими потенциальными параметрами компонентов $\varepsilon_n/\varepsilon_{ij} \geq 3$, образующихся в результате ударно-волнового сжатия или детонации конденсированных BB с неотрицательным кислородным балансом.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- Богданова Ю.А., Викторов С.Б., Губин С.А., Маклашова И.В. Термодинамические параметры детонации фуроксанов // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2007. № 1. С. 39–45.
- Богданова Ю.А., Викторов С.Б., Губин С.А., Маклашова И.В., Карабулин А.В. Термодинамическое моделирование детонации взрывчатых веществ состава С-N-O на основе уравнений состояния плотной многокомпонентной смеси флюидов и конденсированного наноуглерода // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2008. № 2. С. 71–78.
- 3. Богданова Ю.А., Викторов С.Б., Губин С.А., Любимов А.В., Шаргатов В.А. Расчет функций распределения молекул двухкомпонентного твердосферного флюида // Известия вузов. Физика. 2010. Т. 53. № 2. С. 10–17.
- Богданова Ю.А., Викторов С.Б., Губин С.А., Любимов А.В., Шаргатов В.А. Применение теории возмущения для смеси атомов и молекул водорода с потенциалом межмолекулярного взаимодействия // Известия вузов. Физика. 2010. Т. 53. № 3. С. 30–42.
- Богданова Ю.А., Викторов С.Б., Губин С.А., Губина Т.В. Метод получения широкодиапазонного уравнения состояния двухкомпонентного флюида на основе теории возмущений // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. 2012. Т. 1. № 2. С. 172–180.
- 6. Богданова Ю.А., Аникеев А.А., Викторов С.Б., Губин С.А. Область применимости модели эффективного однокомпонентного флюида в сравнении с точной моделью уравнения состояния двухкомпонентных систем // Горение и взрыв. 2014. Вып. 7. С. 175–180.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Anikeev A.A., Victorov S.B. Theoretical model of
 equation-of-state for binary fluid and analysis of the choice of unlike-interaction
 potential on results of calculations // Transient Combustion and Detonation
 Phenomena: Fundamentals and Applications/ Edited by G.D. Roy and S.M. Frolov.
 Moscow: Torus Press, 2014. P. 614-621.
- Богданова Ю.А., Аникеев А.А., Губин С.А. Расчет ударных адиабат H₂ и D₂ на основе теоретической модели уравнения состояния // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. № 1. С. 190–197.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Anikeev A.A., Victorov S.B. Limits of the Applicability of the Effective One-Component Fluid Model // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 89. No. 5. P. 741-746.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Victorov S.B., Anikeev A.A., Maklashova I.V. Application of a theoretical equation of state model for calculating the thermodynamic

- parameters of NH_3-H_2 binary mixtures based on a modified Exp-6 intermolecular interaction potential // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2015. Vol. 9. No. 3. P. 392–398.
- 11. Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Victorov S.B., Gubina T.V. A theoretical model of the equation of state of a two-component fluid with the Exp-6 potential based on perturbation theory // High Temperature. 2015. V. 53. № 4. P. 481–490.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Anikeev A.A., Victorov S.B. Dissociation of Shock-Compressed Liquid Hydrogen and Deuterium // Physics Procedia. 2015. V. 72. P. 329-333.
- Богданова Ю.А., Аникеев А.А., Губин С.А. Модель эффективного двухкомпонентного флюида для расчета термодинамических параметров трехкомпонентных смесей// Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 2. С. 103–110.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Anikeev A.A., Victorov S.B. Application of a Theoretical Model of State Equation for Calculation of N₂, O₂, and CO₂ Shock Adiabatic Curves // Russian Physics Journal. 2016. V. 59. № 2. P. 190–196.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Anikeev A.A., Victorov S.B. Modeling of detonation of condensed high explosives // Progress in Detonation Physics. Moscow: Torus Press, 2016. P. 180–187.
- Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Anikeev A.A., Victorov S.B. Thermodynamic modelling of detonation H-N-O high explosives // Journal of Physics: Conference Series, 2016. V. 751. № 1, 012018.
- 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. V, 774. № 1, 012041.



Подписано в печать: 28.08.2017 Объем: 1,5 Тираж: 80 экз. Заказ № 28 Отпечатано в типографии «Реглет»

г. Москва, Нижний Сусальный пер. д.5 стр.1 8(495) 979-43-99

