

01;03

©1995 г.

ПРОСТЫЕ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ АЗОТА И ВОДЫ

С.Н.Колгатин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 25 марта 1994 г.
В окончательной редакции 15 февраля 1995 г.)

В предлагаемой работе, состоящей из двух относительно независимых частей, предлагается рациональный подход к расчету быстрых (в газодинамическом смысле) процессов с высоким удельным энерговыделением (по отношению к теплоте испарения) и описываются уравнения состояния, пригодные для решения поставленной задачи. Во второй части работы будет дан пример применения предложенных уравнений состояния к построению математической модели физического процесса рассматриваемого класса (электрический разряд в воде).

Введение

В последние годы к большим успехам в области численного моделирования быстрых процессов с высоким удельным энерговыделением в металлы привело использование широкодиапазонных интерполяционных уравнений состояния. Этот подход позволяет выявлять общие закономерности совершенно разных по физической природе явлений на основе одной общей системы уравнений магнитной газовой динамики. Специфика процесса учитывается при этом в уравнениях состояния (УРС). Развитые в [1-4] методики позволяют непрерывным образом описывать различные фазовые состояния вещества и их взаимный переход, учитывать плавление, испарение и ионизацию, выделять двухфазную и метастабильную области и т.п. В свою очередь использование широкодиапазонных (по охвату термодинамических параметров) интерполяционных УРСов дает возможность существенно упростить процедуру расчетов из-за отказа от явного выделения фазовых границ, большей наглядности получаемых результатов, автоматического учета заранее непредсказуемых физических эффектов. Исходя из сказанного представляется полезной разработка аналогичных УРС для некоторых неметаллов, газодинамические аспекты поведения которых

также представляют большой интерес в области быстрых (с характерным временем ≤ 10 мкс) и высоких (значительно превышающих теплоту испарения) удельных энергокладов в вещество.

В этом плане интерес в первую очередь представляет вода, которая часто используется, например, в качестве жидкого диэлектрика в энергонапряженной электрофизической аппаратуре. Определенный интерес может представлять также УРС воздуха хотя бы как инструмент для тестирования математической модели и в качестве первого шага на пути к разработке уравнений для более сложных газообразных сред.

Уравнения состояния азота

Воздух на 80% состоит из азота и всего на 20% из кислорода. Энергии диссоциации O_2 и N_2 отличаются почти в 2 раза (5.11 против 9.74 эВ), однако энергии ионизации атомов кислорода и азота почти одинаковы (13.6 и 14.6 эВ). Реакция окисления азота $N_2 + O_2 = 2NO$ по данным [5] слабо влияет на термодинамические функции воздуха. Поэтому для описания процессов в воздухе ниже предлагается пользоваться УРС азота. Из сказанного вытекает, что применимость соотношений для воздуха будет несколько ограничена в диапазоне температур, соответствующих началу диссоциации.

Предлагается строить уравнения состояния в такой форме: давление и внутренняя энергия как функции температуры и плотности. В дальнейшем все формулы приводятся с числовыми коэффициентами для азота в предположении, что температура T берется в Кельвинах, плотность ρ — в $кг/м^3$, давление p — в Паскалях, внутренняя энергия \mathcal{E} — в Дж на кг. Принимается, что давление создается молекулами, атомами и ионами

$$p = 300 \left[(1 - \beta) + 2\beta(1 + Z) \right] \rho T, \quad (1)$$

где Z — средний заряд иона.

Степень ионизации β в соответствии с [5] рассчитывается по формуле

$$\beta = -C_1/2 + \sqrt{(C_1/2)^2 + C_1}, \quad (2)$$

где

$$C_1 = A_1 \exp(-B_1/T) / (\rho T^{1/2}). \quad (3)$$

Для азота $A_1 = 2.4 \cdot 10^7$ $кг \cdot K^{1/2} / м^3$, $B_1 = 1.1 \cdot 10^5$ К.

Средний заряд Z для $Z < 1$ полагается равным α — степени ионизации по Саха

$$\alpha = -C_2/2 + \sqrt{(C_2/2)^2 + C_2}, \quad (4)$$

$$C_2 = A_2 \exp(-B_2/T) T^{3/2} / \rho. \quad (5)$$

Для азота $A_2 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ $кг / (м^3 \cdot K^{3/2})$, $B_2 = 1.69 \cdot 10^5$ К.

В интервале $1 \leq Z \leq 4$ использовалась аппроксимация среднего заряда в форме

$$Z = 2.9 \cdot 10^{-5} T / \rho^{0.1}. \quad (6)$$

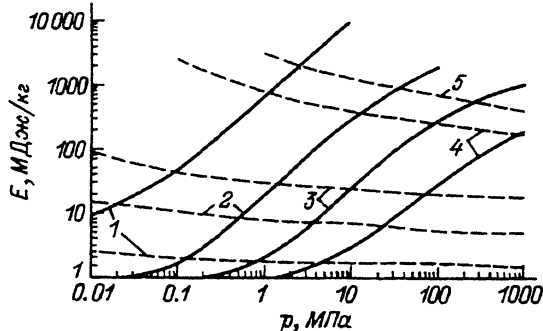


Рис. 1. Изохоры и изотермы уравнений состояния азота.

Внутренняя энергия складывается из энергии теплового движения молекул \mathcal{E}_m , атомов, ионов, и электронов $\mathcal{E}_{a,i,e}$, а также из ионизационной \mathcal{E}_I и диссоционной \mathcal{E}_d составляющих

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_m + \mathcal{E}_{a,i,e} + \mathcal{E}_d + \mathcal{E}_I. \quad (7)$$

Отдельные составляющие удельной внутренней энергии, измеренные в Дж/кг, для азота даются формулами

$$\mathcal{E}_m = 10^3(1 - \beta)T, \quad (8)$$

$$\mathcal{E}_{a,i,e} = 890\beta(1 + Z)T, \quad (9)$$

$$\mathcal{E}_d = 3.4 \cdot 10^7 \beta, \quad (10)$$

$$\mathcal{E}_I = \begin{cases} 10^8 Z, & 0 < Z < 2, \\ 10^8 [Z + 0.266 \cdot (Z - 2)^{2.33}], & 2 < Z < 4. \end{cases} \quad (11)$$

Изотермы (штриховые) и изохоры (сплошные кривые) предложенного уравнения состояния приведены на рис. 1: для изохор кривая 1 — $\rho = 0.01$, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 10 кг/м³; для изотерм 1 — $T = 3 \cdot 10^3$, 2 — $5 \cdot 10^3$, 3 — 10^4 К; 4 — 5, 5 — 10^5 эВ.

Уравнения состояния воды

В задачах рассматриваемого класса термодинамическое состояние воды изменяется в широких пределах — от конденсированного состояния до плазмы. Соответствующая область термодинамических параметров включает как хорошо изученные экспериментально состояния (вода и водяной пар), так и практически неисследованные области (плотная неидеальная плазма). Учитывая практические потребности, можно ограничить область описываемых состояний температурами $T \leq 10^5$ К и примерно двухкратными сжатиями ($\rho/\rho_0 \leq 2$, где ρ_0 — начальная плотность); по давлению эти условия соответствуют ограничению $p \leq 10^4$ МПа. В литературе имеются несколько вариантов интерполяционного УРС воды [6–8]. Почти все они сложны и громоздки и тем не менее охватываемая ими область представляется недостаточной для решения некоторых практических задач (например, моделирование канальной стадии разряда в жидкости). Разработке

собственного УРС воды способствовали кроме указанных и некоторые дополнительные соображения. Во-первых, было бы желательно применять к другим веществам оказавшуюся эффективной методику составления уравнений состояния металлов по ограниченным исходным данным [3]. Во-вторых, при удачном исходе предлагаемую методику можно было бы распространить на другие интересные для практических целей жидкости (например, на трансформаторное масло).

Следуя идеям [5], представим давление p в виде двух составляющих: холодной (упругой) и тепловой

$$p = p_x + p_T. \quad (12)$$

В уравнение для энергии необходимо дополнительно включить диссоционную составляющую \mathcal{E}_d и ионизационную \mathcal{E}_I составляющие (аналогично тому, как это было сделано для азота)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_T + \mathcal{E}_d + \mathcal{E}_I. \quad (13)$$

Рассмотрим составляющие давления и энергии по отдельности.

Холодная (упругая) составляющая

Из соображений удобства определим холодную составляющую при нуле градусов Цельсия, а не Кельвина, как обычно. В литературе имеется весьма точное соотношение для холодной составляющей давления [7]. Однако это уравнение довольно сложное, кроме того, из него трудно получить приемлемое соотношение для упругой составляющей энергии

$$\mathcal{E} = \int_{\rho_0}^0 p_x d(1/\rho). \quad (14)$$

Удобным оказывается, даже поступившись точностью, воспользоваться, как и в [3], уравнением Ми

$$p_x = \frac{\Lambda \rho_0 m n}{3(m-n)} \left[\delta^{m/3+1} + \delta^{n/3+1} \right], \quad (15)$$

$$\mathcal{E}_x = \Lambda \left[1 + (n\delta^{m/3} - m\delta^{n/3}) / (m-n) \right]. \quad (16)$$

Здесь $\delta = \rho/\rho_0$, где $\rho_0 = 10^3 \text{ кг/м}^3$ — плотность при 0. Главное достоинство уравнений Ми состоит в том, что при исключительной простоте они качественно правильно отражают поведение вещества при растяжении и сжатии; при этом работа расширения от ρ_0 до нуля оказывается равной энергии связи Λ при любых значениях подгоночных параметров m и n . Давления, рассчитанные по формуле (20), хорошо совпадают с данными [7] при значениях $m = 15$, $n = 1/2$ в диапазоне плотностей $1 \leq \rho \leq 1.5$ (до давлений $p_x \leq 50 \text{ Кбар}$). В то же время эти значения m и n плохо описывают p_x для $\rho \ll 1$. Этот недостаток может быть замечен, когда тепловая составляющая p_T мала, т.е.

для небольших температур ($\leq 2 \cdot 10^3$ K). Таким образом, предлагаемое уравнение неприменимо в области малых плотностей и одновременно невысоких температур (например, при схлопывании газовой полости на поздних стадиях искрового разряда в воде и т.п.). Впрочем, для изучения быстрых высокоэнергетических процессов это ограничение несущественно.

Тепловая составляющая

Как и для холодной, для тепловой составляющей отсчет ведется от температуры 0. Молекулярная компонента (т.е. жидкость и водяной пар) рассматривается отдельно от атомарной (атомы диссоциировавшей H_2O , ионы, электроны)

$$p_T = p_m + p_a, \quad (17)$$

$$\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_m + \mathcal{E}_{a,i,e}. \quad (18)$$

Теплоемкость жидкости принимается равной $9R$ (трехатомная молекула), что соответствует экспериментальным данным (R — газовая постоянная для воды). В соответствии с [9] в интервале температур $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ число степеней свободы пара $i_V = 8$ (3 поступательных, 3 вращательных, 2 колебательных). Таким образом, необходима интерполяция в выражении для молекулярной энергии, по аналогии с [3], положим

$$\mathcal{E}_m = f_1(z) \frac{3}{2} RT \frac{(T - 273)}{\mu}, \quad (19)$$

где $f_1(z) = 6 + 8z/1 + 3z$; в качестве параметра интерполяции используется комплекс $z = l\tau\phi^{-K}$, $\tau = (T - 273)/T_k$; $\phi = \rho/\rho_k$ — приведенные к критической точке температура и плотность; l, K — подгоночные постоянные; μ — молекулярный вес.

Формула для f_1 подобрана так, чтобы теплоемкость стремилась к $8/2R$ при стремлении z к бесконечности и к $(9R)$ при стремлении z к нулю. Давление в жидкости $p_m^{(l)} = \gamma\rho\mathcal{E}_m$ (γ — аналог коэффициента Грюнайзена); в паре $p_m^{(v)} = 2/3\rho\mathcal{E}_m^{(v)}$, где $\mathcal{E}_m^{(v)}$ — энергия поступательного движения молекул (с 3 степенями свободы), которая только и дает вклад в давление. С учетом этого для давления также необходима интерполяция

$$p_m = f_2(z)\rho\mathcal{E}_m, \quad (20)$$

где

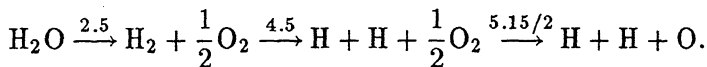
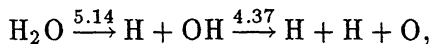
$$f_2(z) = \frac{3\gamma + z}{3 + 4z} \rightarrow \begin{cases} \gamma, & \text{при } z \rightarrow 0, \\ 1/4, & \text{при } z \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (21)$$

Таким образом, молекулярная составляющая давления определяется формулой

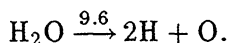
$$p_m = \frac{(9 + 3z)\rho R(T - 273)}{(1 + 3z)\mu}. \quad (22)$$

Подгоночные параметры модели l, K, γ определены по критическим температуре, давлению, плотности и двум точкам на экспериментальной ударной адиабате [6].

При диссоциации и ионизации водяного пара возникают атомы, ионы и электроны, давление и энергия которых учитываются в атомарной компоненте. Диссоциация H_2O может происходить различным образом. Наиболее вероятны 2 механизма [10]



Над стрелками указана энергия реакции в эВ в расчете на молекулу. Полная энергия диссоциации по обоим механизмам $\varepsilon_d = 9.6$ эВ. Упростим механизм диссоциации, полагая, что происходит распад сразу на две компоненты,



Тогда степень диссоциации β можно найти из формулы для распада двухатомной молекулы [5]

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta} = \frac{A_1 \exp(-B_1/T)}{\rho T^{1/2}}. \quad (23)$$

Константы A_1 и B_1 подбираются исходя из наилучшего совпадения с результатами точных расчетов диссоциации молекул воды [11]. Общее число молекул в 1 кг воды равно $N = \rho N_A / \mu$ (N_A — число Авогадро), тогда суммарную удельную внутреннюю энергию для диссоциировавшего водяного пара можно представить в виде

$$N(1 - \beta)\varepsilon_{H_2O} + 3\beta N\varepsilon_a + N\beta\varepsilon_d,$$

где $\varepsilon_{H_2O} = f_1(z)k(T - 273)$, $\varepsilon_a = (3/2)k(T - 273)$, k — постоянная Больцмана, ε — энергия в расчете на молекулу или атом.

Таким образом, в расчете на килограмм пара

$$\varepsilon_m + \varepsilon_a = \left[f_1(z)(1 - \beta) + 3\beta \right] \frac{3}{2} R(T - 273). \quad (24)$$

Соответственно давление диссоциировавшего водяного пара равно

$$p_T = p_m + p_a = f_2(z)\rho\varepsilon_m(1 - \beta) + \frac{2}{3}\rho\varepsilon_a(3\beta). \quad (25)$$

Ионизация

Ограничимся учетом первой ионизации. Ее потенциалы для атомов кислорода и водорода практически одинаковы ($I_O \approx I = 13.6 \text{ эВ}$, $I_H \approx I = 13.5 \text{ эВ}$); близки и отношения статистических весов атома к иону: для водорода $g_1/g_0 = 1/2$, для кислорода $g_1/g_0 = 4/9 \approx 1/2$. Поэтому в дальнейшем атомы O и H не различаются. В принятом предположении степень ионизации можно определить по формуле Саха [5]

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = 2 \left(\frac{g_1}{g_0} \right) \frac{1}{3N\rho} \left(\frac{2\pi m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{I}{kT} \right), \quad (26)$$

где m_e — масса электрона; \hbar — постоянная Планка; цифра 3 в знаменателе указывает, что на N молекул H_2O приходится $3N$ атомов.

Считая, что плазма на один килограмм воды состоит из $N(1-\beta)$ молекул, $3\beta N(1-\alpha)$ атомов, $3\beta\alpha N$ ионов и $3\beta\alpha N$ электронов, общее в выражение для немолекулярной компоненты внутренней энергии можно записать в виде

$$\mathcal{E}_I + \mathcal{E}_d + \mathcal{E}_{a,i,e} = [f_1(z)(1-\beta) + 3\beta(1+\alpha)] \frac{3RT}{2\mu} + \beta u_d + \alpha u_I,$$

где $u_d = \varepsilon_d N_A / \mu$, $u_I = 3I N_A / \mu$.

Ниже приводятся уравнения состояния воды в окончательном виде, удобном для применения в расчетах.

Энергия (в Дж/кг)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_T + \mathcal{E}_d + \mathcal{E}_i;$$

$$\mathcal{E}_x = \Lambda \left[1 + \frac{(n\delta^{m/3} - m\delta^{n/3})}{(m-n)} \right]; \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_0};$$

$\Lambda = 2.5 \cdot 10^6$ Дж/кг, $m = 15$, $n = 0.5$, $\rho_0 = 1000$ кг/м³;

$$\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_m + \mathcal{E}_{a,i,e};$$

$$\mathcal{E}_m = (1-\beta) f_1(z) \frac{3R(T-273)}{2\mu}; \quad f_1(z) = \frac{6+8z}{1+3z};$$

$$z = l\tau\phi^K; \quad \phi = \rho/\rho_k; \quad \tau = (T-273)/T_k;$$

$l = 1.615$, $K = 3$, $\rho_k = 317.8$ кг/м³, $T_k = 647$ К, $\mu = 18$ кг/моль;

$$\mathcal{E}_{a,i,e} = 3\beta(1+\alpha) \frac{3R(T-273)}{2\mu};$$

$$\frac{\beta^2}{1-\beta} = \frac{A_1 \exp(-B_1/T)}{\rho T^{1/2}} = C_1;$$

$$\beta = -C_1/2 + \sqrt{(C_1/2)^2 + C_1};$$

$$A_1 = 10^7 \text{ кг} \cdot \text{К}^{1/2} \cdot \text{м}^{-3}, B_1 = 5 \cdot 10^4 \text{ К};$$

$$\frac{\alpha^2}{-\alpha} = \frac{A_2 \exp(-B_2/T)}{\rho} T^{3/2} = C_2;$$

$$\alpha = -C_2/2 + \sqrt{(C_2/2)^2 + C_2};$$

$$A_2 = 2.4 \cdot 10^5 \text{ кг} \cdot \text{К}^{-3/2} \cdot \text{м}^{-3}, B_2 = 1.577 \cdot 10^5 \text{ К};$$

$$\mathcal{E}_d = \beta u_d; \quad \mathcal{E}_I = \alpha u_I;$$

$$u_d = 5.12 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг}, u_I = 2.18 \cdot 10^8 \text{ Дж/кг}.$$

Давление (в Па)

$$p = p_x + p_T;$$

$$p_x = \Lambda \rho_0 \frac{mn}{3(m-n)} (\delta^{m/3+1} + \delta^{n/3+1});$$

$$p_T = p_m + p_{a,i,e};$$

$$p_m = f_2(z) \rho \mathcal{E}_m; \quad p_{a,i,e} = \frac{2}{3} \rho \mathcal{E}_{a,i,e};$$

$$f_2(z) = \frac{3\gamma + z}{3 + 4z}, \quad \gamma = 0.72.$$

На рис. 2 представлены изохоры (сплошные кривые: 1 — $\rho = 10^{-2}$, 2 — 0.1, 3 — 1.0, 4 — 10.0, 5 — 317, т.е. критическая изохора, 6 — 1000, 7 — 1500 кг/м³) и изотермы (штриховые: 1 — $T = 2000$, 2 — 5000, 3 — $2 \cdot 10^4$ К; 4 — 10, 5 — 50 эВ). Буквой *K* помечена критическая точка.

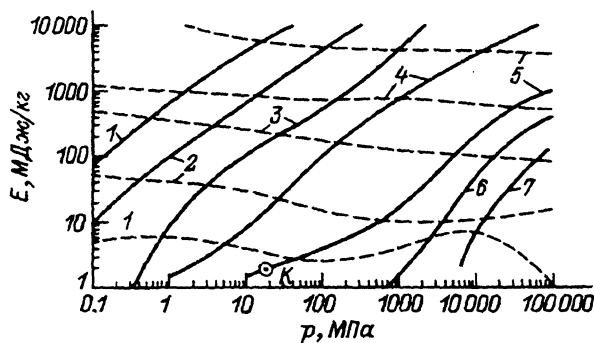


Рис. 2. Изохоры и изотермы уравнений состояния воды.

В заключение следует отметить, что проверка проведенных выше уравнений состояния представляет собой сложную задачу. С одной стороны, из-за интерполяционного характера предложенных формул нет сомнения в их правильности в "предельных" областях фазовой диаграммы (идеальный газ, холодная жидкость и т.п.). С другой стороны, соответствие расчетных данных эксперименту в отдельных малоизученных диапазонах параметров проверить "напрямую" невозможно. В таком случае должна быть осуществлена косвенная проверка, состоящая во включении предложенных соотношений в математическую модель физического процесса, в котором реализуется значительное изменение плотностей и температур с последующей проверкой соответствия расчетных и опытных данных. Примером такого процесса в рассматриваемом случае может служить развитая (канальная) стадия электрического разряда в воде. Применению предложенных соотношений к моделированию канальной стадии разряда в жидкости и газе посвящена вторая часть работы.

Список литературы

- [1] Альтшуллер Л.В., Бушман А.В., Фортков В.Е. ЖЭТФ. 1980. Т. 78. Вып. 3. С. 741-760.
- [2] Кормер С.Б., Урлин В.Л., Попова Л.Т. // ФТТ. 1961. Т. 3. Вып. 7. С. 2131-2140.
- [3] Колгатин С.Н., Хачатурьянц А.В. // ТВТ. 1982. Т. 29. № 3. С. 447-451.
- [4] Полищук А.Я. Докт. дис. М., 1991. 357 с.
- [5] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений. М.: Наука, 1966.
- [6] Коул Р. Подводные взрывы. М.: ИЛ, 1960.
- [7] Кузнецов Н.М. // ПМТФ. 1961. № 1. С. 1-12.
- [8] Замышляев Б.В., Менжулин М.Г. // ПМТФ. 1971. № 3. С. 113-118.
- [9] Вукалович М.П. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.; Л.: Энергия, 1965.
- [10] Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей. Томск, 1975.
- [11] Кессельман П.М. // ТВТ. 1968. Т. 69. № 4. С. 658-664.