

高压气体状态方程

陈致英 周富信

(1984年4月12日收到)

本文综述了近年来发展起来的高压气体的几种理论状态方程。这些方程已开始应用于对凝聚炸药爆轰产物平衡性质的计算。文中还介绍了有关混合规则。

一、引言

在凝聚炸药爆轰性质及波后行为的研究中,高压气体状态方程仍然是普遍受到重视的问题之一。近年来,人们已经把注意力转向理论状态方程的研究。由于气体和液体的统计理论的发展,基于分子间相互作用势的状态方程已日趋成熟。用近似统计模型、计算机模拟和微扰法等给出的状态方程已进入实用的阶段。本文将对LJD模型(Lennard-Jones和Devonshire)、Monte Carlo方法、JCZ方程(Jacobs, Cowpertwaite和Zwisler)和MCR方程(Mansoori, Canfield和Ross)以及有关混合规则作一简要介绍。

二、LJD模型⁽¹⁾

1. 物理基础

在统计物理中,对 N 个全同离子的经典相互作用体系,假定内部自由度不受平动影响,则其对应的正则配分函数 f 可以写成

$$f = \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h^3} J \right\}^N Q \quad (1)$$

$$Q = \frac{1}{N!} \int \cdots \int_{(V)} e^{-U/kT} (d\vec{r})^N \quad (2)$$

式中 U 是 N 个粒子间的相互作用势能, m 是粒子质量, J 是一个粒子的内部自由度配分函数, T 和 V 是体系的温度和体积, h 和 k 是普朗克常数和玻尔兹曼常数。体系的自由能

$$F = -kT \ln f \quad (3)$$

是一个特性函数,有了它,全部平衡性质均可导出。因此,基本的困难在于计算位形积分 Q 。积分中的相互作用势能 U 是 N 个粒子坐标 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N$ 的函数。通常假定它具有“对相加性”:

$$U = \sum_{i < j} \sum u_{ij} \quad (4)$$

式中的 u_{ij} 是第 i 粒子和第 j 粒子之间的“对势”。即便如此, Q 的严格计算也难以实现。采用简化的统计模型,例如LJD模型,是一种处理办法。

2. LJD模型中的简化假定

在LJD模型中,采用以下三个基本假定:

(1) 整个体积 V 被分成 N 个全同的假想的笼子。笼子中心形成面心立方点阵。

(2) 每个笼子中有一个且只有一个分子。

(3) 每个分子在其近邻分子形成的势场中运动。这个势场是近似地认为各层近邻分子被分别均匀地“抹平”,在该层近邻分子所处笼子中心形成的球面上而求出的。

在以上假定下,配分函数可以分解成因式,并容易导出自由能以及状态方程等热力学平衡性质。

3. 主要结果

当对势采用EXP- $\theta(a)$ 势的约化形式

$$u_{ij}^* \equiv u_{ij} / (-\epsilon) = \frac{\theta}{a - \theta} e^{-(r_{ij}/r_m)^\alpha} - \frac{a}{a - \theta} \left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^\alpha \quad (5)$$

时,状态方程为^[2]

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{\theta(1 - \theta/a)} \left\{ \tau^{1/3} \sum_{n=1}^{\infty} Z_n n^{1/2} \exp \left[a(1 - n^{1/2} \tau^{1/3}) \right] - \tau^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n}{n^3} - \tau G_{A'} - 2\tau^2 G_M \right\} \quad (6)$$

其中

$$G_M = \frac{\int_0^{0.55} x^2 M \exp \left[-\frac{A - M/\tau^2}{\theta(1 - \theta/a)} \right] dx}{\int_0^{0.55} x^2 \exp \left[-\frac{A - M/\tau^2}{\theta(1 - \theta/a)} \right] dx} \quad (7)$$

$$G_{A'} = \frac{\int_0^{0.55} x^2 \frac{\partial A}{\partial \tau} \exp \left[-\frac{A - M/\tau^2}{\theta(1 - \theta/a)} \right] dx}{\int_0^{0.55} x^2 \exp \left[-\frac{A - M/\tau^2}{\theta(1 - \theta/a)} \right] dx} \quad (8)$$

$$M = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_n}{n^3} \left[\left(1 + \frac{x^2}{n} \right) \left(1 - \frac{x^2}{n} \right)^4 - 1 \right] \quad (9)$$

$$A = \frac{\theta}{a} \sum_{n=1}^{\infty} Z_n \exp \left[a(1 - n^{1/2} \tau^{1/3}) \right] \cdot \left\{ \frac{1}{a \tau^{1/3}} \left[\left(1 + \frac{1}{a n^{1/2} \tau^{1/3}} \frac{\sinh(a \tau^{1/3} x)}{x} - \frac{\cosh(a \tau^{1/3} x)}{n^{1/2}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (10)$$

式中 r_{ij} 是第 i 分子和第 j 分子之间的距离, u_{ij} 是它们的相互作用势能, r_m 和 ϵ 是分子的势

参数, a 为一常数, 通常取9到15间的值, $x = r/A$, r 是分子离开笼子中心的距离, A 是最近邻距离 $\tau = (A/r_m)^3 = V/V_m$, $\theta = kT/(-\epsilon)$ 分别是气体的约化体积和约化温度, V_m 和 $(-\epsilon/k)$ 分别表示该物质的特征体积和特征温度。当采用面心立方结构时, $V_m = N r_m^3 / \sqrt{2}$, Z_n 是第 n 层近邻分子的数目, l 是计算中考虑的总层数。

(6)式就叫做LJD方程。当使用该方程时, 首先要计算(7)式和(8)式中的积分。积分 G_v 和 G_l 是参数 τ 和 θ 的函数, 无法解析积出, 只能在给定 τ 和 θ 后, 进行数值积分。

由于LJD模型近于晶体, 因此, 其结果应用于高密度较好。事实上, 它能给出在 $\tau \leq 1.0$ 下的正确结果。文献〔3〕中列出了采用 EXP-6 ($a=13$) 时, 热力学函数的计算值。

三、Monte Carlo (MC) 方法

用MC法处理统计力学问题, 是用随机取样法选取位形空间中的点, 每一点代表体系的一个态, 将待求的宏观量对应的微观量在这些态间求平均, 就得到该宏观量。例如, 按正则系综原理, 体系内能中的势能 U 的系综平均值为

$$\bar{U} = \frac{\int \cdots \int U \exp(-U/kT) (d\vec{r})^N}{\int \cdots \int \exp(-U/kT) (d\vec{r})^N} \quad (11)$$

当采用MC法时, 上式可以改写成

$$\bar{U} = \frac{\sum_i U_i \exp(-U_i/kT)}{\sum_i \exp(-U_i/kT)} \quad (12)$$

这样, 就把对位形空间的连续积分变成了对位形空间中随机选取的离散态所进行的求和。其中, U_i 是体系处于第 i 个态时, 势能 U 的微观值。

在计算其它平衡性质时, 也必须找出与所求的宏观量对应的微观量。在计算状态方程时, 可以通过计算平均维里、径向分布函数, 或者通过计算自由能来实现。例如, 使用维里定理, 状态方程可以写成:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{3NkT} \overline{\sum_{j=1}^N \vec{r}_j \cdot \vec{r}_j} \quad (13)$$

右边上面的横线表示对横线下的求和式仿照(12)式中的 \bar{U} 对随机抽样的态求平均。其中 F_j 是第 j 个粒子位于 \vec{r}_j 处所受到的作用力。

一般来讲, 用MC法计算(12)式的平均值时, 必须解决两个基本问题: 第一个是用有限个粒子模拟大量粒子体系的问题。由于计算机的容量及速度所限, 通常只能计算少数粒子的体系, 例如几十到几百个粒子。这个数目比起宏观体系中的粒子数(约为 10^{23} 的量级)少得多。因此, 要采用适当的边界条件, 使得对于有限粒子体系的计算能够近似反映宏观体系的行为。最常用的是周期性边界条件, 这是把有限粒子体系向周围周期性地延伸。在计算平衡性质时, 这样的模拟所引起的偏差约为 $1/N$, N 是所用的基本单元的粒子数。在实际问题中, 这个偏差是不大的。第二个是实现(12)式的取样方法问题。由于式中的指数形式的分布函数, 用简单取样方法难以奏效。Metropolis等人提出的重要的取样法是解决这个问题的有效步骤^[9]。这个方法的基本点是找到一个转移矩阵, 使得由它构成的马尔可夫链可以给出一系列的态, 这些态服从(12)式中所要求的分布。当满足这个要求时, (12)式的平均可以变成对这些态的简单平均:

$$\bar{U} = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^S U_i \quad (14)$$

其中 S 是所计及的态的数目。通常 S 需要取到几万至几十万, 才能使上述平均值接近预期的宏观值。

用 MC 法计算状态方程, 在一般情况下, 除经典性和对相加性假定外, 无需引入具体的模型, 同时可以使用任何形式的对势函数。因此, MC 状态方程可以适用于广阔的密度范围, 从液体或固体的密度直到理想气体。Wood 等人用 LJ 势计算了氩的等温线⁽⁵⁾。这个方法很容易推广到任何球对称势的体系。文献(6)给出了 EXP-6 势体系的约化等温线, 结果见表 1。作为对照, 表中也例出了 LJD 模型和第二维里系数状态方程的结果。

表1 $\theta = 20$ 时的 PV/NKT

τ	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	5.0	10	20
MC 法	22.12	6.66	3.65	2.22	1.75	1.21	1.09	1.04
LJD 模型	21.75	6.32	3.97	2.79	2.19			
第二维里系数法				1.64	1.48	1.19	1.096	1.048

MC 法虽然能给出适用于广阔密度范围的精确的状态方程, 但是它所需的计算量太大, 因而不便于实际上直接使用。通常用它来对其它模型给出的结果进行检验, 或者用某种解析形式的状态方程拟合它, 以确定其中所包含的待定常数。例如, 在下面将要讨论的 JCZ 方程中, 就使用了这种方法。

四、JCZ 状态方程⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾

Cowperthwait 和 Zwisler 将混合规则引进 Jacobs 的状态方程得到 JCZ 状态方程。Jacobs 状态方程是一种 Mie-Grüneisen 形式的方程

$$P = P_0 + G \frac{NkT}{V} \quad (15)$$

P_0 是冷压项, 可由 LJD 理论给出, 当采用 LJ(6,12) 势时, 它为

$$P_0 = \frac{12N\epsilon}{V} (2.0219\tau^{-4} - 2.4090\tau^{-2}) \quad (16)$$

Grüneisen 系数 G 一般说来是约化体积和约化温度的函数, 在高、低密度区域分别采用以下形式

$$G_s = g_0 + g_1 \tau^3 \quad (\text{固体}) \quad (17)$$

$$G_g = 1 + x + 0.625x^2 + 0.2869x^3 \quad (\text{气体}) \quad (18)$$

其中 $x = C\tau^{-1}\theta^{-1/4}$ 。 G_s 的表达式(18)来源于真实气体的维里方程。将(15)式—(18)式与 MC 方法和 LJD 方法求得的数据相拟合, 可以得到 $g_0 = 6.3$, $g_1 = 3$, $C = 6.606$ 。

五、MCR状态方程⁽¹⁰⁾

MCR方程的建立过程是这样的: 首先采用微扰法得到体系自由能函数的形式, 其中部分地使用了Monte Carlo法的数据进行拟合, 最后采用参数调整法得到体系的最小自由能。因此也就确定了状态方程和其它热力学性质。下面简单介绍它的基本思想。

首先将所用对势函数 $u(r)$ 分为负12次幂势部分 $u_{12}(r)$ 及另一部分 $u_1(r)$ 之和:

$$u(r) = u_{12}(r) + u_1(r) \quad (19)$$

以 u_{12} 势体系作为参考, 而以 u_1 为扰动, 可给出一级近似下 $u(r)$ 体系的自由能为

$$F \approx F_{12} + \frac{N}{2} \rho \int_0^{\infty} g_{12}(r) u_1(r) 4\pi r^2 dr \quad (20)$$

其中 F_{12} 和 g_{12} 分别是负12次幂势体系的自由能和径向分布函数, ρ 是粒子数密度。

然后, 再作一次微扰以求得 F_{12} 的近似值。为此, 以刚球体系为参考体系, 则负12次幂体系的自由能为

$$F_{12} \approx F_{HS} + \frac{N}{2} \rho \int_d^{\infty} g_{HS}(r) u_{12}(r) 4\pi r^2 dr \quad (21)$$

其中 F_{HS} 和 g_{HS} 分别是刚球体系的自由能和径向分布函数。然后在整个式中加了一个修正项, 使它与负12次幂势的Monte Carlo结果相符合, 于是得到负12次幂势体系的自由能表达式

$$F_{12} = F_{HS}(\eta) + \frac{N}{2} \rho \int_d^{\infty} g_{HS}(r, \eta) u_{12}(r) 4\pi r^2 dr + \varphi(\eta) N k T \quad (22)$$

其中 $\eta = \pi \rho d^3 / 6$ 是刚球体系的装填分数, 而

$$\varphi(\eta) = -(\eta^4 / 2 + \eta^2 + \eta / 2) \quad (23)$$

将(22)式代入(20)式, 就得到

$$F \approx F_{HS}(\eta) + \frac{N}{2} \rho \int_d^{\infty} g_{HS}(r, \eta) u(r) 4\pi r^2 dr + \varphi(\eta) N k T \quad (24)$$

在这里, 又作了两个近似, 一是将(20)式中的 g_{12} 用 g_{HS} 来代替, 一是将该式的积分下限改为 d 。

(24)式是MCR方程的基础, 调整其中的 η (相当于调整刚球直径 d)使 F 最小, 就得到了体系的自由能, 由此可以推出状态方程、内能等等。由于在不同的密度下进行这种调整, 这相当于对不同密度采用不同的刚球直径。因此, MCR方程对不同密度均可适用。

六、混合规则

以上介绍了纯物质的四种状态方程。在用于计算混合物性质时, 还必须采用某种混合规则加以推广。由于这些方程均以分子间相互作用势为基础, 混合规则对它们的应用有其共同性, 故可以放在一起讨论。如Fickett采用共形溶液一级近似理论将LJD方程推广应用于爆轰产物的计算⁽¹¹⁾。该理论适用于这样的混合物, 它的各种组元分子的相互作用势函数具有相同的形式, 且其势参数间的差别不大。设 (r_{ij}) 和 $(r_m)_{ij}$ 是第 i 组元分子与第 j 组元分子间相互作用的势参数, 那么, 在一级近似下, 混合物的平衡性质可用一种假想纯物质的性质来代替, 它的

势参数是

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N^2} \sum_i^w \sum_j N_i N_j \epsilon_{ij} \quad (25)$$

$$\bar{r}_m = \frac{1}{N^2} \sum_i^w \sum_j N_i N_j (r_m)_{ij} \quad (26)$$

其中, N_i 是第 i 种组元的分子数, w 是组元数, 故而

$$\sum_i^w N_i = N \quad (27)$$

F. Ree 使用 MCR 方程计算了液体 NO 等三种凝聚炸药的爆轰性质和波后行为^[2], 他采用混合规则是单液范德瓦耳斯混合物模型。混合物分子间的相互作用可用一种有效单组元对势来描述, 其势参数 $\bar{\epsilon}$ 和 \bar{r}_m 用下式计算

$$\bar{r}_m^2 = \frac{1}{N^2} \sum_i^w \sum_j N_i N_j (r_m)_{ij}^2 \quad (28)$$

$$\bar{\epsilon} \bar{r}_m^3 = \frac{1}{N^2} \sum_i^w \sum_j N_i N_j \epsilon_{ij} (r_m)_{ij}^3 \quad (29)$$

从(25)式—(29)式看来, 这些混合规则实际上都是对于混合物的各种不同分子的相互作用势参数进行某种平均, 而以这种平均作用势所描述的一种假想纯物质来代替原来的混合物。JCZ 方程中使用的混合规则介乎上述两种平均规则之间^[9]。当然, 这几种混合规则和前述状态方程均可交叉结合使用。

最后, 顺便提及, 异种分子间的相互作用势参数 ϵ_{ij} 和 $(r_m)_{ij}$ ($i \neq j$), 由于还没有提供那么多可用的数据, 通常都使用两个半经验公式从同种分子的相互作用势参数来求得

$$(r_m)_{ij} = \frac{1}{2} [(r_m)_{ii} + (r_m)_{jj}] \quad (30)$$

$$\epsilon_{ij} = [\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}]^{1/2} \quad (31)$$

七、结 语

本文仅就四种理论状态方程及有关混合规则的基本思想和主要结果作了简单介绍。它们在实际应用上的许多具体处理和有关的评述还未涉及。

总的说来, 这四种方程都是从分子间的相互作用出发建立起来的, 因此, 都称为理论状态方程。然而, 它们的理论模型有所不同, 所以适用范围也不一致。LJD 方程对高密度可给出较好的结果, 且可写成解析形式, 故可方便地用于凝聚炸药爆轰参数的计算, 但对等熵膨胀的计算就不适用了。Monte Carlo 方法对模型未加限制, 故可对任何密度给出精确结果, 但它只能给出数值解, 而且计算量很大, 直接应用有困难。JCZ 方程兼顾了高低密度两种情况, 且方程比较简单, 可用来计算爆轰参数和等熵膨胀线, 据称可得到较好的结果, 但这个方程有一定的经验性, 有人称它为半经验方程。然而, JCZ 方程的参数不是从爆轰实验的数据得来, 而是与 Monte Carlo 的结果拟合得来, 因此, 它的经验性不同于 BKW 方程那样的经验性。从某种意义上说, 可以把它看作 Monte Carlo 数值结果的一种近似解析化公式, 因此, 它是有一定理论基础的。MCR 方程的导出不同于上述几个方程, 它也适用于不同密度

范围的计算。该方程的计算量比 LJD 和 JCZ 大但比 MC 法小得多,是一个可以用于实际计算的方程。然而,该方程在推导过程中使用了二次微扰,似嫌烦琐,且由此又带进了若干近似,降低了该方程的理论价值。F.Ree 在使用此方程计算波后行为时据称与实验符合得较好,这个结果值得重视。总之,JCZ 和 MCR 方程在计算爆轰行为特别是等熵膨胀方面前进了一步,这一点需要在广泛使用中进一步检验。

最后,应该指出,目前在理论状态方程的研究中,常把各种因素,如纯物质状态方程、混合规则、“对势”函数等等,混在一起,而从它们综合的效果是否符合某种实验从而认定它们哪一个方法好与否。这种做法有时并不利于把与状态方程问题有关的各种问题摸清楚加之,在爆轰应用中,还常遇到像对产物中固体碳问题的处理、对极性分子的处理以及对产物成分问题的处理等许多事情。这就会使得整个问题更加复杂化。我们认为,解决状态方程问题的途径应该是,在继续注意与实验结合的同时,必须从理论上逐个把各种因素分开来研究解决。在现阶段看来,关于“对势”,一般都认为 EXP-6 势较好,只是对极性分子和异种分子的相互作用势还需要研究,此外,应着重研究纯物质状态方程和混合规则问题。本文的目的就是在这两个方面加以综述,供有关人员进一步研究时参考。

参 考 文 献

- [1] Lennard-Jones, J. E. and Devonshire, A. F., *Proc. Roy. Soc. (A)*, **163** (1937), 53; **165** (1938), 1.
- [2] 陈致英、周富信、唐沧雅, 爆炸与冲击, No. 2 (1981), 96.
- [3] 周富信、唐沧雅、陈致英, 力学学报, No. 2 (1983), 179.
- [4] Metropolis, N. and Rosenbluth, A. W., et al., *J. Chem. Phys.*, **21** (6) (1953), 1087.
- [5] Wood, W. W. and Parker, F. R., *J. Chem. Phys.*, **27** (3) (1957), 720.
- [6] 陈致英、孙祉伟,“高压气体状态方程的计算机模拟”,第二次全国蒙特卡罗方法学术讨论会报告,厦门,1983年5月.
- [7] Jacobs, S. J., “The EOS for Detonation Products at High Density”, *12th Symp. (International) on Combustion, Combustion Institute* (1969), p. 501.
- [8] Jacobs, S. J., *NOLTR-68-214* (1968).
- [9] Cowperthwaite, M. and Zwisler, W. H., “The JCZ EOS for Detonation Products and Their Incorporation into the TIGER Code”, *6th Symp. (International) on Detonation NSW C.* (1976), p. 162.
- [10] Ross, M., *J. Chem. Phys.*, **71** (4) (1979), 1567.
- [11] Fickett, W., *Phys. Fluids*, **6** (7) (1963), 997.
- [12] Ree, F. H., “Postdetonation Behavior of Condensed High Explosives by Modern Methods of Statistical Mechanics”, *7th Symp. (International) on Detonation, US Naval Acad., Annapolis, MD, June 15-19, (1981)*.

EQUATIONS OF STATE OF HIGH PRESSURE GASES

Chen Zhiyin Zhou Fuxin

Abstract

Some theoretical equations of state of high pressure gases developed in recent years are summarized. They have been used in the calculations of the equilibrium properties of detonation products of condensed explosives. Related mixing rules are also discussed.