VLW 状态方程的回顾与展望

吴雄^a 龙新平^b 何碧^b 蒋小华^b

(a. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

(b. 中物院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 回顾了 VLW 状态方程建立的背景, 阐述了它问世十余年后, 该状态方程中的第三项从理论上得到证明的事实, 并对今后的发展进行了展望。

关键词 爆轰 状态方程 维里系数

中图法分类号 O521:2 O414.12

1 背景

70年代,我们将国际上应用很广的 BKW 状态方程及其程序首先引入国内,经使用发现,用它计算常用炸药如 TNT, RDX, …… 计算值与实验值符合很好。而用它计算我们合成的新型多氮高能炸药 7201 ($C_6H_4N_{12}O_{14}$) 的爆速, 计算值偏低 ($D_{计} = 8890\text{m/s}$, $D_{实} = 9361\text{m/s}$), 用它计算 HNO 类炸药如硝酸胛/胛的混合炸药 $H_{32.68}N_{16.8}O_{3.0}$ 的爆速偏高 ($D_{计} = 9393\text{m/s}$, $D_{实} = 8025\text{m/s}$), 用它计算某些 CNO 类炸药如 HNB ($C_6N_6O_6$) 的爆速又偏低 ($D_{计} = 8466\text{m/s}$, $D_{实} = 9300\text{m/s}$)。为改进 BKW 计算,曾采用调整系数 α, β, K, Q 与 κ , 结果是顾此失彼, 无益于问题的改进。这样,我们不得不追溯到 BKW 状态方程本身了, BKW 是怎样建立的呢? Mader 在他的书中说: 它的基础是维里方程^[1]

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

令
$$W = \frac{B}{V}, C = \beta B^2$$

则
$$\frac{pV}{RT} = 1 + W + \beta W^2 = 1 + W(1 + \beta W)$$

取一级近似, 则有
$$\frac{pV}{RT} = 1 + We^{\beta W}$$

BKW 状态方程就是这样建起来了。

我们认为上式成立的必要条件是 $\beta W \ll 1$ 。但是上式没有满足这个条件, 以 RDX ($\rho_0 = 1.8\text{g/cm}^3$) 为例, 我们证实了 $\beta W = 1.024$ 。

另外, 令 $C = \beta B^2$, 也缺乏依据, 因此用调整系数的治标方法是不行的。事实上, Mader 曾用过三套 BKW 系数即 RDX 型、TNT 型、RDX 最佳型。以后又有人搞了 BKWR 参数^[2], 俄国人提出了 BKWRR 参数^[2], 难道我们还要研究 KWRRR 参数吗? 不, 这就是我们自己想要建状

• 国家自然科学基金资助项目(前期)(1860382); 中国工程物理研究院科学基金资助项目(后期)。

吴雄: 男, 1932年12月生, 研究员。

1998-08-20收到原稿, 1998-10-19收到修改稿。

态方程的原因所在。

2 VLW 状态方程

理论上,任何气体均可用维里(Virial)方程表示

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (1)$$

式中, $B, C, \dots$ 为第二、第三、……维里系数。维里系数是通过分子势函数表示的。王竹溪、钱学森在他们的书里都说过,维里方程从理论上解决了非理想气体状态方程问题^[3,4]。

虽然第二维里系数已有理论算法,但第三以上高阶维里系数计算非常困难,从而使得理论完善的维里方程无法付诸实际应用。

理论上^[5]

$$B = b_0 B^*(T^*)$$

$$B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*-(2j+1)/4} \quad (2)$$

$$b^{(j)} = \frac{-2^{j+1/2}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right)$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi \tilde{N} \sigma^3$$

$$C = b_0^2 C^*(T^*)$$

$$C^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} C^{(j)} T^{*-(2j+2)/4} \quad (3)$$

式中: B^*, C^* 分别为无量纲第二、第三维里系数; T^* 为无量纲温度 ($T^* = KT/\epsilon$); ϵ, σ 为 Lennard-Jones 势参数; $C^{(j)}$ 在文献[1]中是以表格形式给出的。

80年代初,我们发现:当 $T^* \geq 20$ 时,有

$$C^*(T^*) = \frac{B^*(T^*)}{T^{*1/4}} \quad (4)$$

这是一个很好的近似式^[6](爆轰条件下, T^* 总是在 25~50 之间变化)。于是

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

$$= 1 + B^* \left(\frac{b_0}{V}\right) + \frac{B^*}{T^{*1/4}} \left(\frac{b_0}{V}\right)^2 + \dots$$

由维里系数在高温条件下的相似性,推广(4)式得

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B^* \left(\frac{b_0}{V}\right) + \frac{B^*}{T^{*1/4}} \sum_{n=3}^m \frac{\left(\frac{b_0}{V}\right)^{(n-1)}}{(n-2)^n} \quad (n \geq 3 \text{ 时}, T^* \geq 20) \quad (5)$$

(5)式称 VLW 爆轰产物状态方程^[6,7]。十余年后,(5)式中的第三项(即(4)式),由两位青年学者从理论上作了如下证明^[8]:

由(2)、(3)两式可知: $T^* > 1$ 时,这两个级数收敛很快; T^* 很大时,可以只取第一项而忽略其它各项,此时

$$\frac{B^*(T^*)}{C^*(T^*)} = \frac{b^{(0)} T^{*-1/4}}{C^{(0)} T^{*-2/4}} = \frac{1.733 T^{*-1/4}}{1.729 T^{*-2/4}}$$

$$= 1.002T^{*1/4} \approx T^{*1/4}$$

则

$$C^*(T^*) = \frac{B^*(T^*)}{T^{*1/4}}$$

对(5)式,它的前三项是理论式,第四项以后是经验式,但是前三项在 VLW 状态方程整体中起主要作用,例如以 RDX 炸药为例^[6]

$$\begin{aligned} \frac{pV}{RT} &= 1 + B^* \left(\frac{b_0}{V}\right) + \frac{B^*}{T^{*1/4}} \left(\frac{b_0}{V}\right)^2 + \frac{B^*}{16T^{*1/4}} \left(\frac{b_0}{V}\right)^3 \\ &= 1 + 2.436 + 4.732 + 1.396 = 9.59 \end{aligned}$$

可以说,VLW 是维里方程一个较好的简化式。事实上,自 VLW 问世以来的十多年的应用表明,它从常压到几十吉帕的广宽范围都适用。例如,它既可计算初始密度在 2.0g/cm^3 以上的高能炸药的爆轰参数^[9,10],也可计算初始密度为 10^{-3}g/cm^3 数量级的燃料空气炸药,此外它还能很好地计算火箭推进剂与火炮发射药的全部燃烧性能参数^[10]。如此普适的状态方程,目前国际上尚不多见。

3 展 望

Небелениук^[12]在 1988 年用了 12 个经验系数的经验方程将 $T^* \leq 20$ 时的 D^* 拟合好,用了 15 个经验系数才将 E^* 拟合好,而对于 $T^* > 20$ 之 D^* 、 E^* 值,他们既无法拟合,也未轻易外推,但是对于爆轰学者感兴趣的恰恰是 $T^* \geq 20$ 时之值,虽然 VLW 可以将 $T^* \geq 20$ 时之 D^* 、 E^* 值估算,从表 1 中 $T^* = 20$ 时的 D^* 、 E^* 的 VLW 计算值来看,这是不能令人满意的。因此,对于

$$\frac{B^*}{T^{*1/4}} \sum_{n=4}^m \frac{\left(\frac{b_0}{V}\right)^{(n-1)}}{(n-2)^n}$$

项尚有待改进。

表 1 VLW 状态方程给出的维里系数值与文献值比较

Table 1 Comparison of Virial coefficients given by VLW with those by different references

T^*	B^*	C^*		D^*		E^*	
		Ref. [5]	VLW	Ref. [11]	VLW	Ref. [11]	VLW
20	0.5254	0.2464	0.2484	0.0832	0.0155	0.0209	0.0010
40	0.5186	0.2001	0.2062		0.0123		0.0008
60	0.4982	0.1735	0.1790		0.0112		0.0007
80	0.4798	0.1556	0.1604		0.0100		0.0006
100	0.4641	0.1425	0.1467		0.0093		0.0006

Note: When $T^* > 20$, so far there are no values of D^* , E^* in references available for comparison, and $T^* < 20$, the values of D^* , E^* are out of the sphere of definition of VLW EOS.

参 考 文 献

- 1 Mader C L. LA-2900, 1963
- 2 花平环. 凝聚炸药爆轰的热力学计算. 私人通信, 1994

- 3 钱学森. 物理力学讲义. 北京: 科学出版社, 1962
- 4 王竹溪. 统计物理学导论. 北京: 人民教育出版社, 1965
- 5 Hirschfelder J O, et al. Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: Wiley, 1964
- 6 Wu Xiong. Detonation Properties of Condensed Explosives Computed with the VLW Equation of State. In: Proceedings of 8th Symposium (Int.) on Detonation. Maryland: NSWC, 1986. 179
- 7 吴雄. 高压物理学报, 1991, 5(2): 98
- 8 胡绍鸣, 李辰芳. 计算机与应用化学, 1993, 10(2): 115
- 9 Wu Xiong. The Detonation Parameters of New Powerful Explosives Compounds Predicted with a Revised VLW Equation of State. In: Proceedings of 9th Symposium (Int.) on Detonation. Virginia: OCNR, 1989. 190
- 10 吴雄. 工业火药, 1991, 52(2): 115
- 11 Barker J A, et al. J Chem Phys, 1966, 44(1): 4206
- 12 Небелениук В Ф. Журнал Физической Химии, 1988, 62(2): 524

REVIEW AND LOOK FORWARD TO THE PROGRESS OF VLW EQUATION OF STATE

Wu Xiong^a, Long Xinping^b, He Bi^b, Jiang Xiaohua^b

(a. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065*)

(b. *Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003*)

ABSTRACT The background of the establishment of VLW equation of state (EOS) has been reviewed in this paper. Comments on the fact that the third item of VLW EOS has been proved theoretically after VLW EOS proposed about ten years were made. The future progress of it is fore casted.

KEY WORDS detonation, equation of state, Virial coefficients.