



液态一氧化碳与液氮混合物的物态方程

杨金文^{①②}, 孙东^①, 孙悦^{①*}, 施尚春^②

① 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065;

② 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 绵阳 621900

* 联系人, E-mail: physics_sun@tom.com

收稿日期: 2007-05-16; 接受日期: 2007-07-05

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10576020)

摘要 采用改进的液体微扰变分统计理论和 van der Waals 分子混合物的等效单组分流体模型, 计算了压力在 9~49 GPa 范围内 1:1, 4:1 和 1:4 摩尔比的液态 CO-N₂ 混合物的高压物态方程. 在计算过程中考虑了体系的热力学平衡, 化学平衡以及相平衡. 结果表明, CO:N₂ 为 1:1 的理论计算结果与实验数据吻合较好; 不同比例的混合体系在压力区间为 20~30 和 30~49 GPa 范围内, Hugoniot 曲线逐渐趋于软化, 这意味着该混合体系在 20 和 30 GPa 压力点附近分别经历了结构性相变. 在极端条件下该混合体系中液态 CO 与 N₂ 发生了复杂的化学反应. 冲击压缩产物形成时吸收了部分系统能量, 导致了体系的冲击温度和冲击压力有所降低. 随着 N₂ 初始组分的增加, Hugoniot 曲线向上平移, 其中 CO:N₂ 为 1:1 摩尔比时其 Hugoniot 曲线居于 1:4 和 4:1 两者之间, 表明 Lorentz-Berthelot 组合规则在计算液态 CO-N₂ 混合物的高压物态方程时是有效的.

关键词

液态混合物
一氧化碳
氮
物态方程
液体微扰变分理论
vdW-1f 模型

人们已对混合物在高温高密度下状态的研究产生了浓厚的兴趣^[1~5]. 在我们的日常工作和宇宙中存在着丰富的混合物, 例如恒星内部的高温或低温简单成分高密度混合气体近似为液体物质, 地球内核的高温液体混合物质, 在炸药爆轰的 C-J 态也是高温高密度的简单成分混合同流体, 且爆轰产物主要由碳、氢、氮、氧元素组成. 在 C-H-N-O 常规炸药爆轰产物中, 大多以 CO, N₂, H₂O 和 CO₂ 及固体碳的化合或混合组分为主, 同时还含有少量的 O₂, CH₄ 和 NH₃ 等. 长期以来, 人们已对由这些简单分子组成的单质物质进行了较为充分的研究^[6~10], 但对它们组成的混合复杂体系在高温高密度条件下的物性研究还比较欠缺. Schott 等人^[11]对液 O₂+液 N₂ 混合物进行低温爆轰实验研究, 孙悦等人^[12]研究了 10~25 GPa 压力范围的液态 CO+N₂ 混合物的状态方程. 鉴于类似的混合物物态方程研究较少, 因此很有必要开展这方面的理论和实验

研究工作. 考虑简单分子CO和N₂ 常态物性的相似、同为凝聚炸药产物的主要组分以及前期研究的广泛性, 我们选取这两种物质为对象, 对其混合液体的高温高密度特性进行研究.

本文将根据MCRSR液体微扰变分统计理论^[12]和van der Waals分子混合物的等效单组分流体模型^[13], 对液态CO+N₂ 混合物在高温高压条件下的冲击压缩特性进行理论计算, 在计算中考虑体系的热力学平衡、化学平衡以及相平衡.

1 理论方法

1.1 高密度流体的理想混合模型

在较低压力区域内, 混合物没有发生化学反应, 各组分均保持稳定的分子结构^[6], 于是, 可将体系当作简单分子流体处理. 此时混合物的热力学特性可表示为

$$A = -2.5 \sum_i N_i kT \ln T + \sum_i N_i kT \ln \rho + \sum_i N_i \{0.5 h v_i + kT \ln[1 - \exp(-\beta h v_i)]\} + A_{PE}, \quad (1)$$

其中 T 为开氏温度, $\rho = N/V$ 为粒子数密度, $\beta = 1/kT$, k 为Boltzmann常数, A_{PE} 为超额自由能^[12]:

$$A_{PE} \leq A_{HS}(\eta) + 2\pi N \rho \int_d^\infty g_{HS}(r, \eta) \Phi(r) r^2 dr + F(\eta) N kT - T S_{mix}, \quad (2)$$

其中 $A_{HS} = [(4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta)^2] N kT$ 为 Carnhan-Starling 硬球超额自由能, $g_{HS}(r, \eta)$ 为参考体系的硬球径向分布函数, d 为硬球直径, 其取值使(2)式右端最小:

$$g_{HS}(r) = y_{HS}(r), \quad (r > d), \quad (3)$$

$$g_{HS}(r) = 0, \quad (r < d), \quad (4)$$

$$(r/d)^2 y_{HS}(r) = \sigma_0 + \sigma_1(r/d - 1). \quad (5)$$

σ_0 和 σ_1 的表达式分别为

$$\sigma_0 = (1 - \eta/2)(1 - \eta)^{-3}, \quad (6)$$

$$\sigma_1 = (2 - 7.5\eta + \eta^2/2 - 5.7865\eta^3 - 1.51\eta^4)(1 - \eta)^{-4} \quad [14], \quad (7)$$

$F(\eta) N kT$ 为 Ross 软球修正函数, $\eta = (1/6)\pi \rho d^3$ 为与硬球直径有关的量, $\Phi(r)$ 采用 Ree 修正的 vdW-1f 确定. S_{mix} 为理想混合熵增, x_i 为组分 i 的摩尔分数:

$$S_{mix} = -Nk \sum_i x_i \ln(x_i). \quad (8)$$

调节 d 使 A_{PE} 最小, 并将求得自由能最小值作为 A_{PE} 的值. 体系的压强 P 和内能 E 为

$$P = -\partial A / \partial V = \rho^2 \partial A / N \partial \rho, \quad (9)$$

$$E = -\partial(\beta A) / \partial \beta = -T^2 \partial(A/T) / \partial T. \quad (10)$$

液体的冲击压缩状态不仅要满足上述状态方程, 还必须满足Hugoniot关系^[5]:

$$E_H - E_0 = (P_H + P_0)(V_0 - V_H)/2, \quad (11)$$

其中下标“0”和“H”分别对应混合体系的初、末状态的物理参数.

1.2 混合体系发生化学反应理论模型

在较高冲击压力下, 混合体系可能会发生复杂的化学反应. 作为简化处理, 冲击波诱导混合体系发生化学反应后, 体系由均匀混合的分子流体相和凝聚态碳相组成. 前者的热力学函数可由MCRSR理论^[12]和vdW-1f模型^[13]得到, 后者可由文献[15]的方法给出. 在给定压力(P)

和温度(T)下, 双相多元混合体系的Gibbs自由能可表述为 [16]

$$G(P, T, \{n_i\}, n_C) = G^f(P, T, \{n_i\}) + G^C(P, T, n_C), \quad (12)$$

其中 G^f 和 G^C 分别为流体相和碳相的 Gibbs 自由能:

$$G^f(P, T, \{n_i\}) = F^f(V_f, T, \{n_i\}) + PV_f(P, T, \{n_i\}), \quad (13)$$

$$F^f(V_f, T, \{n_i\}) = F_0^f(V_f, T, \{n_i\}) + A_{PE}. \quad (14)$$

F_0^f 为混合液相的 Helmholtz 自由能, A_{PE} 为分子间相互作用对液相 Helmholtz 自由能的修正, 通过 Ross 修正的(MCRSR)理论模型和 vdW-1f 单流体模型计算得到.

在本文中, 由于发生化学反应在 20 GPa 以上, 我们认为产物碳通常处于金刚石相 [6], 其 Gibbs 自由能由文献[15]的方法给出:

$$G^C(P, T, n_C) = G_0^C(P, T, n_C) + \int_{\text{latm}}^{\infty} V(P, T, n_C) dp, \quad (15)$$

$G_0^C(P, T, n_C)$ 为碳相常压高温 Gibbs 自由能, $V(P, T, n_C)$ 为碳相的体积. $\{n_i\}$ 和 n_C 分别为分子液相和碳相各相的摩尔数, 由整个体系的 Gibbs 自由能取极小值决定. 根据热力学统计知识可以求出混合体系的体积(V)和内能(E)为

$$V = (\partial G / \partial P)_T, \quad (16)$$

$$E = G - PV - T(\partial G / \partial T)_P, \quad (17)$$

改变冲击温度 T_H 使其满足方程(11), 即可确定体系的 Hugoniot 曲线.

1.3 分子混合物的作用势及混合规则

实验和计算都表明, 在分子间距很短时, 现有势函数的排斥部分都变得较软, 相对而言, 具有三参数的球对称有效两体势 EXP-6 势的排斥部分较好, 且与分子束散射实验结果一致. 故选择该势函数进行计算:

$$\Phi_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} \left\{ \frac{6}{\alpha_{ij} - 6} \exp \left[\alpha_{ij} \left(1 - \frac{r}{r_{ij}^*} \right) \right] - \frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij} - 6} \left(\frac{r_{ij}^*}{r} \right)^6 \right\}, \quad (18)$$

其中 α 为排斥部分的陡斜度, r^* 为势阱位置, ε 为势阱深度.

假定组分为 x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 的混合体系的分子势函数具有普适形式 $\Phi_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} f(r/r_{ij}^*, \alpha_{ij})$, 则混合流体的分子势函数可等效为用一种单组分流体分子势 $\Phi_x(r) = \varepsilon_x f(r/r_x^*, \alpha_x)$ 来描述 [4].

根据各组元浓度 ($x_i = n_i / \sum_{i,j} n_j$) 和势参数 (ε_{ij} , α_{ij} , r_{ij}^*), 混合规则为 [13]

$$(r_x^*)^3 = \sum_{i,j} x_i x_j (r_{ij}^*)^3, \quad (19)$$

$$\varepsilon_x = \sum_{i,j} x_i x_j \varepsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3 / (r_x^*)^3, \quad (20)$$

$$\alpha_x = \sum_{i,j} x_i x_j \alpha_{ij} \varepsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3 / (r_x^*)^3. \quad (21)$$

与本文相关的同类分子间势参数如表 1. 而异类分子间的势参数则可通过推广的 Lorentz-

Berthelot 组合规则 [17] 求出:

$$\varepsilon_{ij} = l_{ij} (\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj})^{1/2}, \quad (22)$$

$$\alpha_{ij} = m_{ij} (\alpha_{ii} \cdot \alpha_{jj})^{1/2}, \quad (23)$$

$$r_{ij} = k_{ij} (r_{ii}^* \cdot r_{jj}^*) / 2, \quad (24)$$

其中 l_{ij} , m_{ij} 和 k_{ij} 为修正系数, 由于在高温高密度状态下, 液体物质的电子结构, 分子内部的振动和转动自由度, 与低温情况是不同的, 因此需要对 $(l_{ij}, m_{ij}$ 和 $k_{ij})$ 作适当调节, 在具体计算过程中, 我们令 $l_{ij} = m_{ij} = 1.0$, 而 k_{ij} 被视为可调参数.

表 1 同类分子间相互作用 EXP-6 势参数

产物组分	α	$\frac{\varepsilon}{k}/\text{K}$	r^*/nm
CO-CO	13.0	108.3	0.412
N ₂ -N ₂	13.0	101.9	0.409
O ₂ -O ₂	13.0	125.0	0.384
CO ₂ -CO ₂	13.0	245.6	0.417
NO-NO	13.0	112.9	0.397
CO-N ₂	13.0	105.1	0.411
CO-CO ₂	13.0	163.1	0.414
CO-O ₂	13.0	116.3	0.398
CO-NO	13.0	110.8	0.405
CO ₂ -N ₂	13.0	158.2	0.413
CO ₂ -NO	13.0	166.5	0.407
CO ₂ -O ₂	13.0	175.2	0.401
N ₂ -NO	13.0	107.3	0.403
N ₂ -O ₂	13.0	112.9	0.397
k_{ij}	$k_{\text{CO-CO}_2} = 0.92$	$k_{\text{CO-O}_2} = 0.92$	$k_{\text{CO-NO}} = 0.90$
	$k_{\text{CO-N}_2} = 1.00$	$k_{\text{CO}_2\text{-O}_2} = 1.00$	$k_{\text{CO}_2\text{-NO}} = 1.00$
	$k_{\text{CO}_2\text{-N}_2} = 1.00$	$k_{\text{N}_2\text{-O}_2} = 1.00$	$k_{\text{N}_2\text{-NO}} = 1.00$

2 计算结果与讨论

首先根据(1)~(11)式, 把等摩尔的CO+N₂混合体系当作简单分子流体处理, 计算了体系的 Hugoniot 参数. 计算的初始条件与文献[11]相同: $V_0 = 34.6535 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $P_0 = 0.1 \text{ MPa}$, $E_0 = -67.925 \text{ kJ/mol}$. 在冲击压缩过程中, 液态CO在 20 GPa 以下仍保持较为稳定的分子结构状态, 但在 20 GPa 以上处于亚稳态的CO体系将发生复杂的化学反应 [6], 而液氮在 30 GPa 以上发生离解 [7,18]. 然后按照上述混合体系发生化学反应的理论模型, 从 20 和 30 GPa 开始, 我们依次考虑了CO和N₂的分解反应. 在 20~30 GPa 之间的区域, 认为是CO的离解区, 而N₂不参与反应, 体系主要产物为流体相(CO+N₂+CO₂+O₂)与凝聚态碳相; 压力高于 30 GPa 时, CO和N₂可能同时发生离解, 因此冲击压缩终态的主要成分为流体相(CO+N₂+CO₂+NO)与凝聚态碳相. 作为简化处理, 冲击波诱导混合体系发生化学反应后, 体系由均匀混合的分子流体相和凝聚态碳相

组成. 前者的热力学函数可由MCRSR理论和vdW-1f模型确定, 后者采用文献[15]的方法给出, 在计算中只考虑了金刚石相. 利用(12)~(17)式以及(11)式, 计算了混合体系的Hugoniot参数.

为了便于比较, 把理论计算结果和文献的混合物以及单质的实验数据 [6,11,18]一并绘制在图 1 中. 不难看出, 混合物的冲击绝热线位于单质液态一氧化碳和液氮的Hugoniot数据之间. 将液态CO+N₂按照理想混合情况处理, 在低于 20 GPa压力段, Hugoniot曲线与实验数据符合较好; 而当压力高于 20 GPa时, 偏差逐渐增加, 说明了理想混合模型只适用于低压段. 在分段考虑体系的化学平衡后, 计算结果在 20~26 GPa范围内与实验数据符合得很好. 事实上, 由于缺乏 28 GPa以上的实验和理论信息, 所以在该压力点以上的计算结果有待验证.

因为几何参数决定了势函数极小值的位置, 在计算中, 本文对分子间等效作用势进行的修正也是非常有必要的, 修正前 $k_{ij} = 1.00$, 修正后 $k_{\text{CO-CO}_2} = 0.92$, $k_{\text{CO-O}_2} = 0.92$, $k_{\text{CO-NO}} = 0.90$, $k_{\text{CO-N}_2} = 1.00$, $k_{\text{CO}_2\text{-O}_2} = 1.00$, $k_{\text{CO}_2\text{-NO}} = 1.00$, $k_{\text{CO}_2\text{-N}_2} = 1.00$, $k_{\text{N}_2\text{-O}_2} = 1.00$, $k_{\text{N}_2\text{-NO}} = 1.00$, 在等摩尔比的 CO+N₂混合物的冲击压缩计算中, 修正后的误差要比修正前明显减小. 在图 1 中, Hugoniot 曲线 3 比 Hugoniot 曲线 2 更接近于实验结果. 引起这种修正的物理机制, 可能与 CO 分子的非饱和电子结构有关. 在高密度情形下, CO 可能会与 CO₂, O₂ 和 NO 争夺氧原子, 进而导致 CO 与 CO₂, O₂ 和 NO 之间出现一定的亲和效应. 这方面的工作还有待于进一步深入研究. 由图 1 中理论 Hugoniot 曲线可知, 液态 CO+N₂混合物在 49 GPa 以下的冲击过程中, Hugoniot 曲线在 20 和 30 GPa 附近发生拐折, 这表明混合体系可能经历了两次结构性相变: 在高温高压下, 一氧化碳分子的离解点较低, 首先发生一级相变; 然后, 氮分子在更高压力点离解. 在该系统的体积膨胀过程中, 产物凝聚态碳的沉降和凝聚将吸收大量体系能量, 于是导致体系可测物理量冲击温度 T (见图 2)和冲击压力 P 的降低, Hugoniot 曲线和冲击温度曲线明显“软化”, 导致

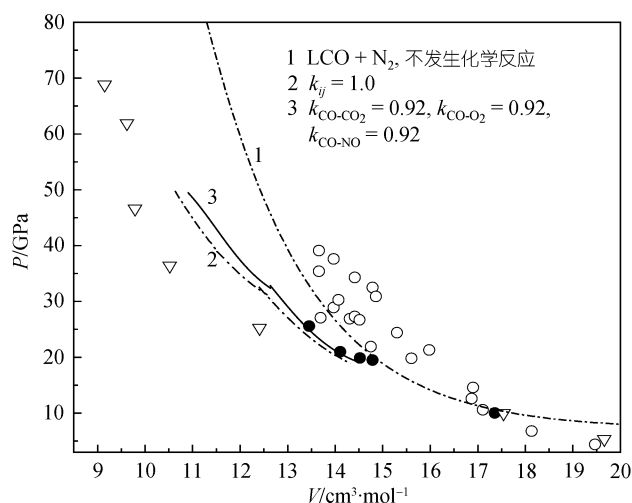
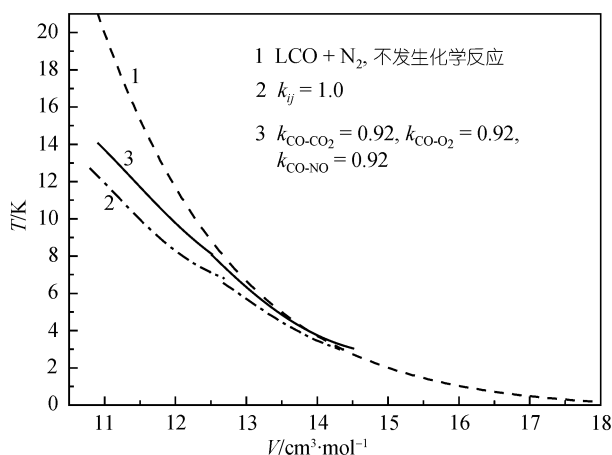


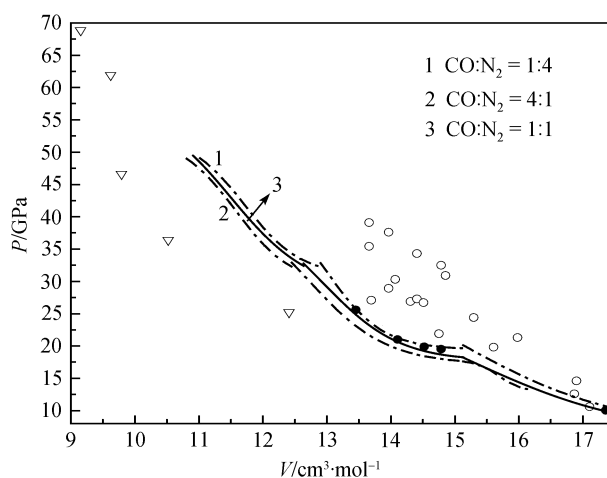
图 1 理论计算等摩尔比液态 CO+N₂混合物的 Hugoniot 曲线

● 示EXP. LCO+N₂^[11], ▽ 示EXP. LCO^[6], ○ 示EXP. LN2^[18]

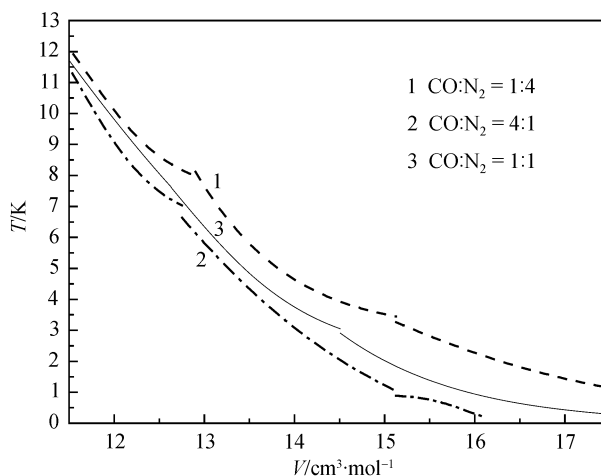
图 2 理论计算等摩尔比液态 CO+N₂ 混合物的 T - V 线

了图 1 中的曲线 2 和曲线 3 不平滑. 显然, 该混合体系在较高温压环境下是吸能过程, 总能量的降低逐渐使系统趋于稳定.

设组分 CO 和 N₂ 初始摩尔比分别为 1:4 和 4:1, 再结合(12)~(17)式以及(11)式, 计算了体系的 Hugoniot 参数. 为了比较组分变化对计算结果的影响, 图 3 和 4 给出了不同混合比的 Hugoniot 曲线和冲击温度曲线, 并把单质液态一氧化碳和液氮的 Hugoniot 数据列于图 3 中. 容易看出, 不同混合比的 Hugoniot 曲线处于两种单质的 Hugoniot 曲线之间. 随着 CO 组分的增加, 混合体系的冲击压力和温度都在逐渐降低. 这是因为在混合体系中, 如果组分 CO 居多, 将会有更多的凝聚态碳析出, 在快速传输和转化过程中吸收大量能量, 使得 Hugoniot 曲线和冲击温度曲线靠下. 如果组分氮增加, 则因为氮的离解点比一氧化碳高, 故稳定性相对较强, 可能

图 3 理论计算不同摩尔比液态 CO+N₂ 混合物的 Hugoniot 曲线

● 示EXP.LCO+N₂ [11], ▽ 示EXP.LCO [6], ○ 示EXP.LN₂ [18]

图4 理论计算不同摩尔比液态 CO+N₂ 混合物的 T-V 曲线

体系的吸热效应不如一氧化碳强烈, 还在一定程度上对产物组分起稀释作用, 导致了 Hugoniot 曲线和冲击温度曲线相对靠上.

采用 MCSR 理论和 van der Waals 分子混合物的单流体模型(vdW-1f)可以较好地描述混合液体 CO+N₂ 的状态方程. 这种方法也可能适合于描述其他复杂混合体系的冲击压缩特性.

参考文献

- Schott G L, Show M S, Johnson J D. Shocked states from initially liquid oxygen-nitrogen systems. J Chem Phys, 1985, 82(9): 4264—4275[DOI]
- Kuijper D E A, Smit B, Schouten J A, et al. Fluid-fluid phase separation in a repulsive-exp-6 mixture: A comparison with the full-exp-6 mixture by means of computer simulations. J Europhys Lett, 1990, 13(8): 679—683[DOI]
- Moore D S, Schmidt S C, Shaw M S J. Coherent anti-stokes Raman spectroscopy of shock-compressed liquid nitrogen/argon mixtures. J Chem Phys, 1994, 101(5): 3488—3494[DOI]
- Chen Q F, Cai L C, Sun Z H, et al. Equation of state of fluid He+H₂ mixtures under high pressure. Chin Phys Soc, 2001, 10(12): 1144—1147[DOI]
- 刘福生, 洪德贵, 周雪芬. 碳水混合物冲击压缩特性的理论研究. 高压物理学报, 2001, 15(3): 186—191
- Nellis W J, Ree F H, van Thiel M, et al. Shock compression of liquid carbon monoxide and methane to 90 GPa (900 kbar). J Chem Phys, 1981, 75(6): 3055—3063[DOI]
- Nellis W J, Mitchell A C. Shock compression of liquid argon, nitrogen, and oxygen to 90 GPa (900 kbar). J Chem Phys, 1980, 73(12): 6137—6150[DOI]
- Lyzenga G A, Ahren T J. The temperature of shock-compressed water. J Chem Phys, 1982, 76(12): 6282—6286[DOI]
- Radousky H B, Nellis W J, Ross M, et al. Molecular dissociation and shock-induced cooling in fluid nitrogen at high densities and temperatures. Phys Rev Lett, 1986, 56(19): 2419—2422[DOI]
- Nellis W J, Holmes N C, Mitchell A C, et al. Phase transition in fluid Nitrogen at densities and temperatures. Phys Rev Lett, 1984, 53(17): 1661—1664[DOI]

- 11 孙悦, 孟川民, 吴国栋, 等. 液氮与液态一氧化碳混合物的冲击压缩特性研究. 高压物理学报, 2002, 16(3): 217—223
- 12 Ross M, Ree F H. Repulsive forces of simple molecules and mixtures at high density and temperature. J Chem Phys, 1980, 73(12): 6146—6152[DOI]
- 13 Ree F H. Simple mixing rules for mixtures with exp-6 Interaction. J Chem Phys, 1983, 78(1): 409—415[DOI]
- 14 Chirat R, Pittion-Rossillon G. A new equation of state for detonation products. J Chem Phys, 1981, 74(8): 4634—4642[DOI]
- 15 Ree F H. A statistical mechanical theory of chemically reacting multiphase mixtures: Application to the detonation properties of PETN. J Chem Phys, 1984, 81(3): 1251—1263[DOI]
- 16 Liu F S, Hong S M, Jing F Q. Solubility of carbon in high-pressure and high-temperature and high-temperature water. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 11431—11435[DOI]
- 17 Ree F H. Supercritical fluid phase separations: implications for detonation properties of condensed explosives. J Chem Phys, 1986, 84(10): 5845—5856[DOI]
- 18 Dick R D. Shock wave compression of benzene, carbon disulfide, carbon tetrachloride, and liquid nitrogen. J Chem Phys, 1970(52): 6021—6032