

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-11

## Virial-Peng-Long 状态方程优化及应用

彭 钺<sup>1</sup>, 张 蕾<sup>1</sup>, 谢明伟<sup>1</sup>, 袁晓霞<sup>1</sup>, 麻宏亮<sup>1</sup>, 李 芳<sup>1</sup>, 李 明<sup>2</sup>

(1. 陕西应用物理化学研究所瞬态化学效应与控制全国重点实验室, 陕西 西安 710061; 2. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 为进一步提升 Virial-Peng-Long (VPL) 状态方程 (equation of state, EOS) 描述气相爆轰产物热力学关系准确性, 实现 VPL EOS 对高密度炸药爆轰性能预测准确性提升。在理论分析基础上, 通过修正 Exponential-6 (Exp-6) 势函数近程排斥段存在的异常拐点, 得到势能曲线全域连续、光滑的指数型分子势 Exponential-6modified (Exp-6m), 基于 Exp-6m 势 2~5 阶维里系数理论值建立了改进形式的高阶维里型气相爆轰产物状态方程: Virial-Peng-Long-modified (VPLm) EOS。一方面, 应用 VPLm EOS 计算了太安 (PETN)、硝化甘油 (NG) 等低碳/无碳炸药, 以及六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 等具有高能量密度炸药的爆轰 Chapman-Jouguet (C-J) 参数, 结果表明基于 VPLm EOS 能够准确评价炸药的爆轰性能。其中对 PETN 在较高密度下爆压预测偏差普遍低于 1.5%, 对高密度 CL-20 爆速预测偏差能控制在 1.6% 以内, 计算准确性相比 VPL EOS 有了显著提升。另一方面, 应用 VPLm EOS 计算了典型含金属起爆药叠氮化铅 (LA) 在不同密度下的爆速, 结果表明 VPLm EOS 对 LA 爆速的预测准确性好于 Explo5 和 CHEETAH, 相比 VPL EOS 对 LA 在较高密度下的爆速计算更为准确。

**关键词:** Virial-Peng-Long 状态方程; 分子势函数; 爆轰性能; 叠氮化铅 (LA)

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025032

## 0 引言

考虑产物化学组成的爆轰产物状态方程 (equation of state, EOS) 可描述炸药爆轰产物的组成细节与爆轰状态下的高温高压热力学关系, 在新合成炸药性能筛选、炸药装药配方与装药结构优化设计、炸药爆轰热力学行为研究、炸药爆轰动力学过程高精度数值模拟等方面具有广泛的应用<sup>[1]</sup>。近年来, 随着机器学习、人工智能在含能分子设计与性能研究中的不断发展和应用<sup>[2]</sup>, 基于合适的爆轰产物状态方程所构建的热力学计算模型有助于提供更有效的爆轰预测模型训练数据集并为含能分子优化筛选提供可靠的爆轰性能评价方法, 是含能材料性能研究中的

重要课题。目前, 国内外已开发多种不同类型的状态方程如 Becker-Kistiakosky-Wilson (BKW) EOS<sup>[3]</sup>、Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ) EOS<sup>[4]</sup>、Virial-Wu (VLW) EOS<sup>[5]</sup>、Kang-Lee-Ree-Ree (KLRR) EOS<sup>[6]</sup>、Exponential-6 (WCA) EOS 等<sup>[7]</sup>, 相关状态方程形式被植入在如 Explo5、CHEETAH、Magpie、CHEQ、Frotran VLW 等爆轰热力学计算程序中, 用于含能材料爆轰性能评价, 炸药装药的结构优化与配方设计等。其中, 基于真实气体维里方程<sup>[8]</sup>建立的维里型气相爆轰产物状态方程具有简洁的形式和完美的理论背景, 在实际研究中得到广泛应用。

对广泛使用的维里型气相爆轰产物状态方程: BKW EOS 和 VLW EOS, 在形式与参数准确性, 以及分子间相互作用描述上存在不足。本课题组<sup>[9-10]</sup>通过对 Exp-6 势在宽广温度范围的无量纲维里系数理论值拟合构建相应维里项, 建立新的气相爆轰产物状态方程: Virial-Peng-Long (VPL) EOS, 实现对含能材料爆轰参数的准确预测; 结合新建立的凝聚态金属产物三项式状态方程: Wu-Chen-Peng (WCP) EOS, 还能实现对含

收稿日期: 2025-02-22; 修回日期: 2025-03-25

网络出版日期: 2025-04-08

作者简介: 彭钺 (1995-), 男, 工程师, 主要从事爆轰产物状态方程及微起爆传爆技术研究。e-mail: 1435173736@qq.com

通信联系人: 李明 (1983-), 女, 高级工程师, 主要从事火工品与含能材料测试技术研究。e-mail: 1435173736@qq.com

引用本文: 彭钺, 张蕾, 谢明伟, 等. Virial-Peng-Long 状态方程优化及应用[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025032.

PENG Yue, ZHANG Lei, XIE Ming-wei, et al. Improvement and Application of Virial-Peng-Long Equation of State[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025032.

能金属盐的爆轰性能的计算预测,并已在金属叠氮化物爆轰性能比较与分析等研究中得到应用<sup>[11]</sup>。然而,进一步分析发现,VPL EOS对一些高密度炸药在较高密度下爆轰 Chapman-Jouguet(C-J)压力的预测结果普遍偏低而爆速预测值普遍偏高;对典型含金属起爆药如叠氮化铅(LA)在较高密度下爆速预测值也略有偏高,这些现象表明VPL EOS在预测炸药爆轰性能准确性上依然存在一定缺陷。

VPL EOS使用Exp-6- $\infty$ 形式的分子势函数<sup>[12]</sup>描述分子间相互作用,该分子势通过“刚性假设”修正Exp-6势在近距离排斥段存在的异常拐点,当分子间距离小于异常拐点出现距离时使用硬球势描述产物分子。这一处理方式虽然消除了异常拐点,但忽略了对近距下分子间排斥势能变化细节的描述。炸药气相爆轰产物在爆轰反应区内部可达到数十GPa的压力与数千K度的温度其密度达到了2~3 g·cm<sup>-3</sup><sup>[13]</sup>,其中必然存在十分剧烈的分子间近距排斥作用。采用Exp-6- $\infty$ 势函数显然难以满足高密度下气体分子间相互作用精确描述需要,从而降低VPL EOS对炸药爆轰产物高压高密度状态下描述的准确性,使得VPL EOS对炸药高密度下爆轰参数预测准确性存在不足。Buckingham<sup>[14]</sup>提出过一种对 $r < r_m$ 近距排斥“软”描述的修正形式的Exp-6分子势函数,但这种修正的Exp-6分子依然难以准确、精细地描述分子间近距排斥作用,不适合用在气相爆轰产物状态方程中。

针对以上问题,为进一步提高VPL EOS的计算准确性,有效解决VPL EOS在高密度炸药爆速和爆轰C-J压力,以及对高密度LA爆速计算准确性等方面存在的不足。本研究通过理论分析,在Exp-6- $\infty$ 分子势函数形式基础上对近距排斥阶段进一步优化,建立能够准确、精细描述分子间近距排斥作用的分子势:Exponential-6modified(Exp-6m)势,基于Exp-6m势的无量纲维里系数理论计算值,建立高阶维里型气相爆轰产物状态方程:Virial-Peng-Longmodified(VPLm) EOS,将VPLm EOS应用在炸药爆轰参数计算中,通过与实验值及VPL EOS计算值进行对比分析,检验并评价VPLm EOS在预测高密度炸药爆轰参数准确性上的提升。

## 1 模型建立与优化

### 1.1 分子间相互作用势函数Exp-6势优化

分子势函数的形式对状态方程计算结果具有显著

影响。VLW EOS<sup>[5]</sup>、VHL EOS<sup>[1]</sup>等维里型气相爆轰产物状态方程均基于Lennard-Jones 6-12(L-J 6-12)分子势,L-J 6-12势对分子间排斥作用描述不够准确,限制了30 GPa以上压力和2.5 g·cm<sup>-3</sup>以上密度<sup>[10]</sup>下的计算准确性。VPL EOS使用Exp-6势描述气相爆轰产物分子间相互作用<sup>[8]</sup>,Exp-6势的数学形式如式(1)所示:

$$u(r) = \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1 - r/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, $u(r)$ 是分子间相互作用能,J; $r$ 是分子间距离, $10^{-8}$  cm; $\varepsilon$ 是分子间最大吸引能,J; $r^*$ 是达到最大吸引能时的分子间距离, $10^{-8}$  cm; $\alpha$ 是无量纲的刚度系数,对于气相爆轰产物 $\alpha$ 通常取13.0<sup>[7]</sup>。取 $\varepsilon/k_B=100$  K(其中 $k_B$ 是Boltzmann常数, $1.38 \times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>), $r^*=1.0$ ;绘制了 $r \leq r^*$ 段的Exp-6分子势函数势能曲线,如图1所示。

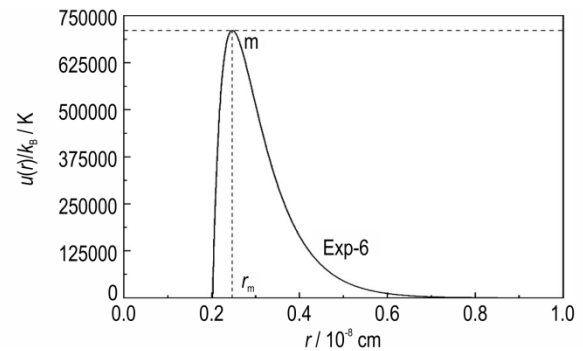


图1 Exp-6分子势的势能曲线

Fig.1 Potential energy curve of Exp-6 molecular potential

从图1可知,Exp-6势的势能曲线存在近距排斥阶段的异常拐点(对应图1中 $r_m$ 位置处的m点),这使其难以对 $r < r_m$ 的近距排斥阶段进行准确描述,在实际应用中通常使用“Exp-6- $\infty$ ”形式的分子势“消除”Exp-6分子势中存在的异常拐点<sup>[12]</sup>,如式(2)所示:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < r_m \\ \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1 - r/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 \right] & r \geq r_m \end{cases} \quad (2)$$

式中, $r_m$ 即异常拐点对应的分子间距离,Exp-6- $\infty$ 分子势将 $r < r_m$ 段视为刚性的,在消除异常拐点的的形式简单、计算方便。

然而,如引言所述,这种近距下的“刚性假设”使Exp-6- $\infty$ 势在描述分子间近距排斥作用上不够准确和精细。要构建更加准确的Exp-6型分子势函数形式,需要在满足对 $r=r_m$ 处异常拐点修正的同时保证对 $r < r_m$ 段近距排斥作用准确、精细描述,并符合分子间相互作用

规律。假设  $r < r_m$  段近距项以  $u_j(r)$  表达, 则  $u_j(r)$  需要满足以下三个条件:

条件 1:  $u_j(r)$  在  $r < r_m$  区间单调递减;

条件 2:  $u_j(r)$  是与  $r$  相关的连续、光滑的指数函数表达式;

条件 3:  $u_j(r)$  在  $r = r_m$  处满足如下关系式:

$$u_j(r_m) = \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1 - r_m/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r_m} \right)^6 \right] \quad (3)$$

可以看到, 随着分子间距进一步减小, 分子与分子之间因泡利不相容原理而发生的排斥作用显著而剧烈, 在此情形下分子间的吸引作用可近似忽略。因此, 本研究采用如式(1)中的指数项形式描述分子间排斥作用, 并向吸引项引入常数  $r_c$  得到了如式(4)形式的  $u_j(r)$  函数:

$$u_j(r) = \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1 - r/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r_c} \right)^6 \right] \quad (4)$$

将式(5)作为  $r < r_c$  条件下形式, 结合式(1), 可以得到如式(5)所示的 Exp-6 分子势修正形式:

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1 - r/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r_c} \right)^6 \right] & r < r_c \\ \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1 - r/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 \right] & r \geq r_c \end{cases} \quad (5)$$

其中  $\alpha = 13.0$ , 通过对比分析选择 0.36 作为  $r_c$  的取值。显然式(5)满足条件 3, 为验证是否满足条件 1 和条件 2, 取  $\varepsilon/k_B = 100$  K,  $r^* = 1.0$ ; 绘制了  $r = 0.2 \times 10^{-8}$  cm-  $r^*$  区间内式(5)对应的势能曲线, 并与式(1)所示 Exp-6 势的势能曲线进行了对比, 如图 2 所示。

从图 2 中可见, 在满足条件 1 的同时, 势能曲线在  $r < r_m$  段和  $r \geq r_m$  段间能够实现较为光滑、精细地连续,

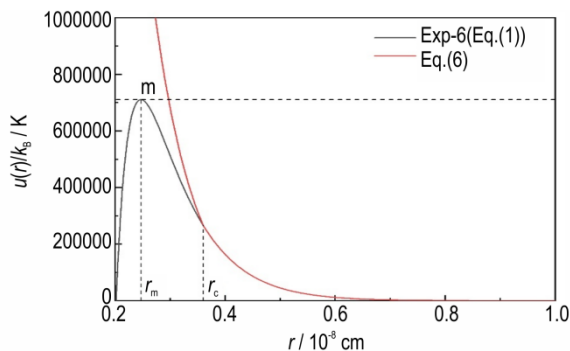


图 2 式(5)对应的势能曲线与 Exp-6 分子势的势能曲线对比  
Fig. 2 Comparison between the potential energy curve corresponding to equation (5) and the potential energy curves of Exp-6 potential and Exp-6- $\infty$  potential

即满足条件 2。对比图 2 中  $r = r_m - r_c$  区间势能曲线可进一步看到, 式(5)所示势能曲线在  $r < r_m$  段与  $r \geq r_c$  段间能够更好地衔接, 更符合分子间微观作用规律。由此, 本文构建了一种新的修正形式的 Exp-6 分子势: Exponential-6modified(Exp-6m) 势。

## 1.2 Virial-Peng-Longmodified (VPLm) EOS 建立

维里型气相爆轰产物状态方程在形式上适合描述爆轰产生的高温高压气体产物热力学关系, 其维里系数计算基于 Mayer 集团展开 (Mayer cluster expansion)<sup>[8]</sup>, 如式(6)和式(7)所示:

$$B_n = \frac{1-n}{n!} N_A \int \cdots \int \sum_{G \in C} \left[ \sum_{ij \in G} f_{ij} \right] d\omega_1 \cdots d\omega_{n-1} \quad (6)$$

$$f_{ij} = e^{-u(r_{ij})/k_B T} - 1 \quad (7)$$

其中  $N_A$  是 Avogadro 常数,  $6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>,  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $1.38 \times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>,  $u(r_{ij})$  即代表分子势函数; 其中, 对于两分子间的 Mayer 集团展开形式可较为简便地给出<sup>[13]</sup>, 如式(8)所示:

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left( e^{-\frac{u(r)}{k_B T}} - 1 \right) r^2 dr \quad (8)$$

将如式(5)所示的 Exp-6m 势形式引入式(8), 使用数值积分中的变步长 Simpson 公式求解相应计算式, 编制了 2 阶维里系数计算程序 Virial2th, 计算了 Exp-6m 势在宽广温度区域的 2 阶维里系数  $B^*(T^*)$ 。使用已编制的高阶维里系数计算程序<sup>[9]</sup>Virial3th、Virial4th、Virial5th, 将 Exp-6m 势函数形式植入计算程序中, 得到了 Exp-6m 势在宽广温度范围的 3 阶、4 阶、5 阶无量纲维里系数  $C^*(T^*)$ 、 $D^*(T^*)$ 、 $E^*(T^*)$ 。计算得到的 Exp-6m 势的 2~5 阶无量纲维里系数-无量纲温度关系曲线如图 3 所示。使用非线性最小二乘法对 Exp-6m 势的 2-5 阶维里系数进行拟合, 构建了相应的 2~5 阶维里项  $B^*(T^*)(b_0/V_m)$ 、 $C^*(T^*)(b_0/V_m)$ 、 $D^*(T^*)$

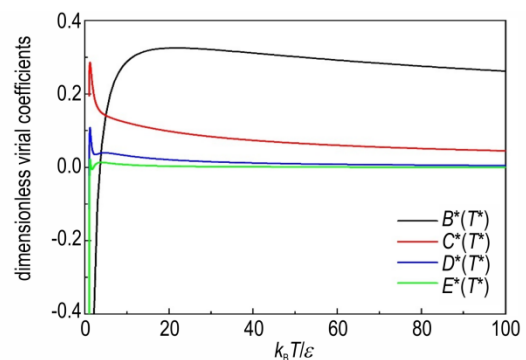


图 3 Exp-6m 势的 2~5 阶无量纲维里系数温度曲线  
Fig. 3 2~5th dimensionless virial coefficient temperature curves of Exp-6m potential

$(b_0/V_m)$ 、 $E^*(T^*)(b_0/V_m)$ ,进而建立了相比VPL EOS改进了分子势形式的高阶维里型气相爆轰产物状态方程:Virial-Peng-Longmodified(VPLm) EOS,其具体形式如式(9)~式(15)所示:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B^*(T^*)(b_0/V_m) + C^*(T^*)(b_0/V_m)^2 + D^*(T^*)(b_0/V_m)^3 + E^*(T^*)(b_0/V_m)^4 \quad (9)$$

$$B^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{i=1}^5 b_{2i-1} T^{*b_{2i}} & 1 \leq T^* \leq 50 \\ b_{11} + \sum_{i=6}^8 b_{2i} e^{T^*/b_{2i+1}} & T^* > 50 \end{cases} \quad (10)$$

$$C^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{i=1}^5 c_{2i-1} T^{*c_{2i}} & 1 \leq T^* \leq 7.5 \\ c_{11} + \sum_{i=6}^8 c_{2i} e^{T^*/c_{2i+1}} & T^* > 7.5 \end{cases} \quad (11)$$

$$D^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{i=1}^6 d_{2i-1} T^{*d_{2i}} & 1 \leq T^* \leq 10 \\ \sum_{i=7}^{10} d_{2i-1} T^{*d_{2i}} & T^* > 10 \end{cases} \quad (12)$$

$$E^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 e_{2i-1} T^{*e_{2i}} & 1 \leq T^* \leq 5 \\ e_9 + \sum_{i=5}^7 e_{2i} e^{T^*/e_{2i+1}} & T^* > 5 \end{cases} \quad (13)$$

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad (14)$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A r^*{}^3 \quad (15)$$

式中, $T^*$ 是无量纲温度; $b_0$ 是分子余容, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $V_m$ 是气相产物摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。VPLm EOS中的2~5阶维里项参数如表1所示。

表1 VPLm EOS的2~5阶维里项参数

Table 1 The parameters of 2-5th Virial term in VPL equation of state

type	value	type	value	type	value	type	value	type	value
$b_1$	-0.66384	$b_{15}$	-189.99372	$c_{12}$	0.04823	$d_9$	-0.47536	$e_3$	-1.41111
$b_2$	-2.22938	$b_{16}$	0.151	$c_{13}$	-13.29937	$d_{10}$	-9.23296	$e_4$	-11.76662
$b_3$	-3.76416	$b_{17}$	-1288.79745	$c_{14}$	0.05821	$d_{11}$	0.13787	$e_5$	4.11905
$b_4$	-0.75062	$c_1$	-1.13971	$c_{15}$	-46.32937	$d_{12}$	-5.01017	$e_6$	-1.79132
$b_5$	3.80288	$c_2$	-3.098	$c_{16}$	0.04815	$d_{13}$	-7.66459	$e_7$	1.3182
$b_6$	-0.36819	$c_3$	-2.4284	$c_{17}$	-228.20755	$d_{14}$	-1.30421	$e_8$	-7.41373
$b_7$	0.93732	$c_4$	-0.81449	$d_1$	-2.01873	$d_{15}$	-1.26119	$e_9$	-2.06695E-5
$b_8$	-0.73028	$c_5$	2.19174	$d_2$	-5.01026	$d_{16}$	-0.84344	$e_{10}$	0.01905
$b_9$	-2.04799	$c_6$	-0.64662	$d_3$	-2.47641	$d_{17}$	3.65692	$e_{11}$	-5.12283
$b_{10}$	-0.39358	$c_7$	1.79962	$d_4$	-1.16687	$d_{18}$	-0.96492	$e_{12}$	0.00699
$b_{11}$	0.06362	$c_8$	-2.46679	$d_5$	2.26874	$d_{19}$	5.23585	$e_{13}$	-17.62232
$b_{12}$	0.0644	$c_9$	-0.20237	$d_6$	-1.04884	$d_{20}$	-1.42016	$e_{14}$	0.00121
$b_{13}$	-57.13362	$c_{10}$	-6.33735	$d_7$	2.49129	$e_1$	-4.36154	$e_{15}$	-77.13466
$b_{14}$	0.10382	$c_{11}$	0.01173	$d_8$	-4.57224	$e_2$	-1.86405		

Note:  $b_x, c_x, d_x, e_x$  are fitting coefficients of the dimensionless virial coefficient-temperature relationship for second, third, fourth, and fifth orders, respectively.

考虑炸药几种中 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 八种主要气相爆轰产物,参考产物气体在高温高压下PVT关系实验或分子动力学计算数据<sup>[15-20]</sup>使用MATLAB中的多目标优化遗传算法模块对VPLm EOS下的气相产物分子势参数进行了标定。对于强极性产物 $\text{H}_2\text{O}$ ,考虑到极性分子间相互作用与温度之间相关性,参考文献[6]使用的方法构建势参数 $\varepsilon$ 温度函数 $\varepsilon(T)$ ,并在原 $\varepsilon(T)$ 形式<sup>[6]</sup>基础上将其中温度的最高幂次从一次拓展到二次,实现对不同温度下 $\text{H}_2\text{O}$ 热力学关系变化的更精细描述,其形式如式(16)所示:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon \left( 1 + \frac{\lambda_1}{T} + \frac{\lambda_2}{T^2} \right) \quad (16)$$

对于极性分子, $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 为非0常数,其单位分别是K和 $\text{K}^2$ ; $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 与势参数 $\varepsilon$ 和 $b_0$ 一起通过参考 $\text{H}_2\text{O}$ 的高温高压PVT关系数据标定得到;对于非极性分子, $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ 。产物分子势参数标定所参考热力学数据来源文献、势参数优化结果及优化后计算值与参考值间绝对平均百分比误差(MAPE)如表2所示。结合优化后的分子势参数,使用VPLm EOS计算了 $\text{N}_2$ 在冲击压缩状态下的P-V关系并与实验值<sup>[21]</sup>及VPL EOS计算值进行对比,如图4所示。

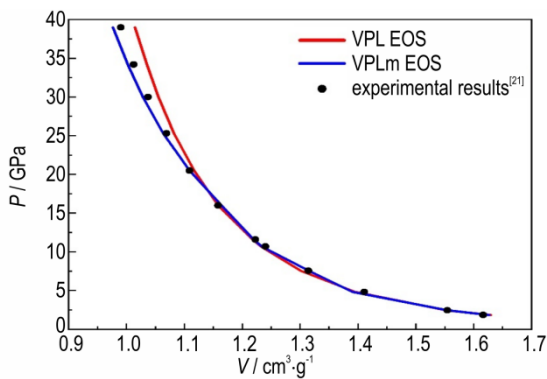
从图4可以看到,VPLm EOS能够准确评价 $\text{N}_2$ 的冲击压缩P-V关系,特别是在较高压力下的计算结果相比VPL EOS更接近实验值,表明势参数形式上的改进有效提升了VPLm EOS对高密度气体描述准确性。

表2 VPLm EOS产物分子势参数优化结果

Table 2 Calibration results of molecular potential parameters and correction term parameters of VPL equation of state

species	$\varepsilon/k_B$ / K	$b_0$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	MAPE / %	Ref.
H <sub>2</sub> O	355.7	42.66	421	1341	1.132	[15]
H <sub>2</sub>	27.3	55.83	0	0	1.308	[16]
O <sub>2</sub>	113.5	76.73	0	0	1.122	[16]
CO <sub>2</sub>	178.3	103.39	0	0	1.437	[16-17]
CO	101.2	97.17	0	0	1.328	[16, 18]
NO	131.0	75.58	0	0	1.173	[19]
N <sub>2</sub>	97.4	93.92	0	0	0.967	[20]
CH <sub>4</sub>	148.7	83.36	0	0	1.226	[16-17]

Note:  $\varepsilon/k_B$  and  $b_0$  are parameters of Exp-6m potential.

图4 N<sub>2</sub>的冲击压缩 P-V关系计算与对比Fig.4 Calculation and comparison of shock compression P-V relationship of N<sub>2</sub>

在上述单组分气体产物分子势参数基础上,使用 Van der Waals 等效单组分流体(vdW1f)混合规则<sup>[22]</sup>计算爆轰多组分气体产物的平均势参数,如式(17)~(19)所示:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (17)$$

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{X} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (18)$$

$$\bar{r} = \left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{X} \left( \frac{r_i^* + r_j^*}{2} \right)^3 \right]^{1/3} \quad (19)$$

其中  $x_i$  是 1 mol 炸药爆轰产生的第  $i$  种气相产物摩尔数,单位是 mol;  $\varepsilon_i$ ,  $r_i^*$  是第  $i$  种产物组分气体的分子势参数。

将以上新建立的 VPLm 状态方程计算模型植入基于最小自由能原理求解爆轰产物平衡组成的热力学计算程序中,结合爆轰波 C-J 条件和爆轰 Hugoniot 关系求解含能材料的爆轰 C-J 参数,具体计算原理和计算

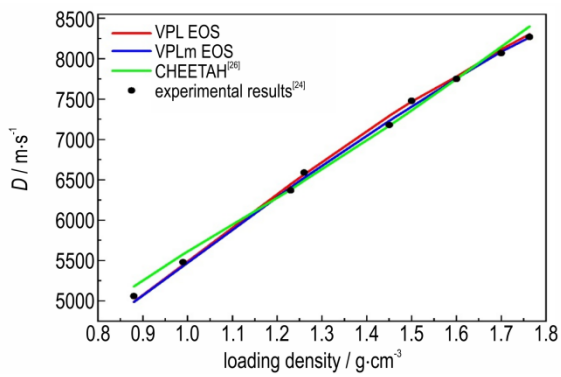
过程可详见文献[1]。同时,对于凝聚相碳产物,引入 Fried 等<sup>[23]</sup>建立的多相碳状态方程描述;对于含金属起爆药爆轰生成的凝聚相金属产物,使用 WCP (Wu-Chen-Peng) 三项式金属状态方程<sup>[9]</sup>描述。

## 2 模型应用与验证

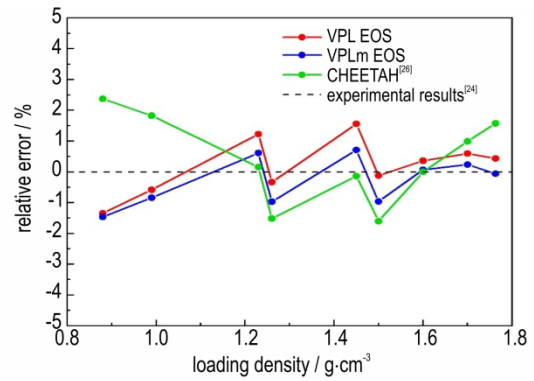
### 2.1 含碳量低/无碳含能材料爆轰 C-J 参数计算

为了更好地检验和评价 VPLm EOS 对含能材料爆轰性能预测准确性,尽量减小凝聚相碳产物的存在对爆轰参数计算结果的影响。选择太安(PETN)、四硝酸赤藓糖醇(ETN)、硝化甘油(NG)、乙二醇二硝酸酯(EGDN)、液态一氧化氮(Liq-NO)、叠氮酸(HN<sub>3</sub>)、硝酸胍(HN)、硝酸铵(AN) 8 种产物中凝聚相碳含量很低或不含碳的含能材料,应用 VPLm EOS 计算其爆轰 C-J 参数并通过与实验值对比检验准确性。为了检验 VPLm EOS 对含能材料在不同密度范围爆轰 C-J 参数预测准确性,对于其中具有较为丰富的从低到高密度下爆轰参数实验值的 PETN,计算了装药密度在 0.88~1.763 g·cm<sup>-3</sup> 的爆速 ( $D$ , m·s<sup>-1</sup>) - 装药密度 ( $\rho_0$ , g·cm<sup>-3</sup>) 关系和爆轰 C-J 压力 ( $P_{CJ}$ , GPa) - 装药密度关系,参考文献[24-25]记载的实验值将 VPLm EOS 计算值与基于 VPL EOS、CHEETAH<sup>[26]</sup> 得到的计算值进行了对比,其中爆速计算结果如图 5a 所示,爆速计算值与实验值之间相对误差-装药密度关系如图 5b 所示;爆轰 C-J 压力计算结果如图 6a 所示,爆轰 C-J 压力计算值与实验值之间相对误差-装药密度关系如图 6b 所示。对于其他 7 种炸药,参考实验值<sup>[27-32]</sup>将 VPLm EOS 计算结果与基于 VPL EOS、CHEETAH<sup>[33]</sup>、Explo5<sup>[33]</sup>,以及热化学程序 Equic<sup>[33]</sup> 得到的计算值进行了对比。由于仅能找到较高密度下爆轰参数实验值,因此本文只计算了这 7 种炸药在较高密度范围内 1-2 个密度下的爆轰 C-J 参数,因此对计算结果与对比进行了列表展示,如表 3 所示。

通过以上对比可以看到,采用 VPLm EOS 能够准确评价这 8 种炸药的爆轰 C-J 参数。其中对于中低装药密度下的 PETN, VPLm EOS 和 VPL EOS 得到的预测结果均能与实验值较好地吻合,准确性与 CHEETAH 相近。对于 PETN 和其他 7 种炸药在较高密度下爆轰参数, VPL EOS 在预测准确性略优于 VPL EOS 而与 CHEETAH、Explo5、Equic 等国外同类先进计算软件相当。这表明将 VPLm EOS 作为气相爆轰产物状态方程用于含能材料爆轰参数预测具备良好的计算准确性



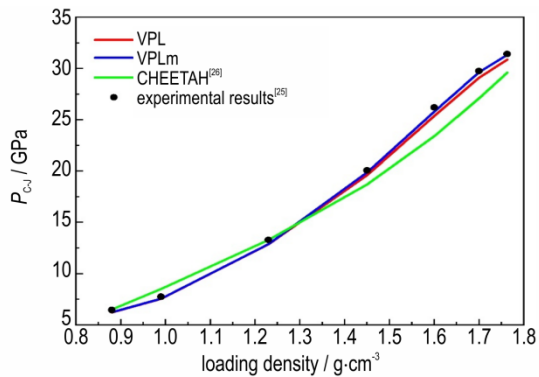
a. comparison between calculated and experimental results



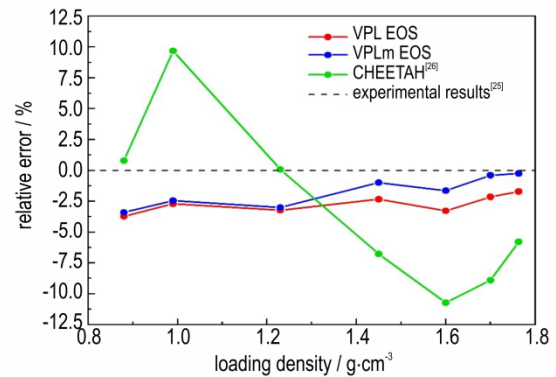
b. relative error between calculated and experimental results

图5 PETN爆速-装药密度关系计算与对比

Fig.5 Comparison between calculated and experimental detonation velocities of PETN under different loading densities



a. comparison between calculated and experimental results



b. relative error between calculated and experimental results

图6 PETN爆轰C-J压力-装药密度关系计算与对比

Fig.6 Comparison between calculated and experimental detonation C-J pressures of PETN under different loading densities

和稳定性,不仅对CHNO类炸药,对如AN、LiQ-NO、HN<sub>3</sub>等HNO、NO、HN类含能材料的爆轰C-J参数也能够做出准确预测。此外,对于NG和HN<sub>3</sub>的爆温,VPL EOS和VPLm EOS预测结果相近且都与实验值符合得较好,考虑到温度主要受分子间吸引作用影响,VPLm EOS中Exp-6m势对近距排斥作用的改进并不会对温度描述产生显著影响。

## 2.2 高能量密度含能材料爆轰C-J参数计算

为了检验和评价VPLm EOS对具备较高能量密度炸药在较高密度下爆轰参数预测的准确性,使用VPLm EOS计算了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、5,5'-联四唑-1,1-二氧二羟铵(TKX-50)、奥克托今(HMX)3种典型高能量密度炸药在较高密度下的爆轰C-J参数,并与文献[24,34-37]对比,结果如表4所示。

从表4可以看出,VPLm EOS对这3种炸药的爆轰参数能够实现准确预测。其中对于CL-20在较高密度下爆轰C-J参数计算准确性好于VPL EOS,对TKX-50和

HMX在较高密度下爆轰C-J参数的预测准确性也要略优于VPL EOS。VPLm EOS对于这3种炸药的爆速预测相对误差普遍低于1.6%,对于爆轰C-J压力预测相对误差普遍不超过2.5%。这表明,由于VPLm EOS中的Exp-6m势能够更准确、精细地刻画分子间近距排斥作用,使得其在准确预测具有高能量密度炸药在高压高密度下的爆轰参数方面表现更为突出。

## 2.3 叠氮化铅爆速-密度关系计算

另一方面,使用VPLm EOS并结合WCP EOS,计算了典型含金属起爆药LA的爆速-装药密度关系,并参考相关文献记载的实验值<sup>[38-40]</sup>将VPLm EOS计算结果分别与基于VPL EOS、Explo5<sup>[41]</sup>、CHEETAH<sup>[42]</sup>得到的计算结果进行了对比,如图7所示。

通过以上对比可以看到,在较低装药密度下,VPLm EOS和VPL EOS对LA的爆速预测值与实验值间吻合度较高,准确性明显优于CHEETAH和Explo5。在较高装药密度下,VPL EOS对较高装药密度LA爆速

表3 ETN、NG、EGDN、Liq-NO、HN<sub>3</sub>、HN、AN七种炸药爆轰C-J参数计算与对比Table 3 Comparison between calculated and experimental detonation C-J parameters of ETN, NG, EGDN, Liq-NO, HN<sub>3</sub>, HN, and AN

type	$\rho_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$P_{C-J} / \text{GPa}$	$T_{C-J} / \text{K}$	methods
ETN $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_{12}$	1.702	7970			experiment <sup>[27]</sup>
		7780 (-2.38%)	25.8	4699	VPL
		8113 (1.79%)			CHEETAH <sup>[33]</sup>
		7853 (-1.47%)	26.1	4745	VPLm
NG $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	1.60	8080			experiment <sup>[27]</sup>
		7850 (-2.85%)	26.5	4689	VPL
		8206 (1.56%)	26.8		CHEETAH <sup>[33]</sup>
		7924 (-1.93%)	26.9	4736	VPLm
EGDN $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	1.49	7650	25.3	4300	experiment <sup>[24, 28]</sup>
		7536 (-1.49%)	24.2 (-4.35%)	4377 (1.79%)	VPL
		7624 (-0.34%)	22.7 (-10.28%)	4356 (1.30%)	EquiC <sup>[33]</sup>
		7602 (-0.63%)	24.8 (-1.98%)	4281 (-0.44%)	VPLm
Liq-NO NO	1.3	7300	10.0		experiment <sup>[29]</sup>
		7415 (1.58%)	20.5	5086	VPL
		7517 (2.97%)	20.4		CHEETAH <sup>[33]</sup>
		7355 (0.75%)	20.7	5034	VPLm
HN <sub>3</sub>	1.127	5620	16.6	4710	experiment <sup>[30]</sup>
		5609 (-0.20%)	9.5 (-5.00%)	3172	VPL
		5552 (-1.21%)	9.5 (-5.00%)	2869	Explo5 <sup>[33]</sup>
		5622 (0.04%)	9.6 (-4.00%)	3196	VPLm
HN $\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	1.64	7570	16.6	4710	experiment <sup>[31]</sup>
		7403 (-2.21%)	16.2 (-2.41%)	4828 (2.51%)	VPL EOS
		7572 (0.03%)	16.4 (-1.20%)	4748 (0.81%)	EquiC <sup>[23]</sup>
		7467 (-1.36%)	16.7 (0.60%)	4813 (2.19%)	VPLm
AN $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	1.05	8800	21.1		experiment <sup>[32]</sup>
		8940 (1.59%)	20.1 (-4.74%)	3561	VPL
		8973 (1.97%)	30.1 (42.65%)	2232	EquiC <sup>[33]</sup>
		8810 (0.11%)	21.6 (2.37%)	3542	VPLm
AN $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	1.05	4500			experiment <sup>[24]</sup>
		4526 (0.80%)	4.2	1685	VPL
		4488 (-0.27%)	4.5	1750	VPLm

Note:  $\rho_0$ ,  $D$ ,  $P_{C-J}$ ,  $T_{C-J}$  are the loading density, detonation velocity, detonation C-J pressure, and detonation C-J temperature of explosives.

预测略有偏高, VPLm EOS的预测准确性不仅明显优于CHEETAH和Explo5,也要优于VPL EOS。这显然与VPLm EOS中Exp-6m势在近距离排斥作用描述上的改进有关,特别是LA的气相爆轰产物为高密度下分子间排斥效应明显的N<sub>2</sub>,相比原Exp-6-∞势采用基于Exp-6m势构建的状态方程显然会提升对较高密度下叠氮化铅爆轰参数预测准确性。此外,对不同密度叠氮化铅爆速的准确预测表明VPLm EOS在评价火工药剂爆轰性能方面具有较高应用价值,能够用于相关火工器件装药的精密设计和输出性能评价。

### 3 结论

本研究对Exp-6势的函数形式进行了分析,在此基础上引入合适的势函数项对近距离排斥阶段下分子势能曲线描述进行了改进,建立了新的Exp-6m势函数。在此基础上建立了VPLm EOS状态方程,完成了对原VPL EOS在分子势函数形式上的优化,得到结论如下:

(1) 对N<sub>2</sub>冲击压缩P-V关系的计算和对比表明, VPLm EOS能够准确描述高密度气体分子,在较高压力区域的准确性优于VPL EOS。

表4 CL-20、TKX-50、HMX高密度下爆轰C-J参数计算与对比

Table 4 Comparison between calculated and experimental detonation velocities of CL-20, TKX-50 and HMX under higher loading densities

type	$\rho_0 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$P_{C-J} / \text{GPa}$	$T_{C-J} / \text{K}$	methods
CL-20 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	1.942	9210	39.0		experiment <sup>[34]</sup>
		9287 (0.84%)	37.8 (-3.08%)	4927	VPL
		9156 (-0.59%)	39.7 (1.79%)	4883	VPLm
	1.93	9065	39.2		experiment <sup>[35]</sup>
		9225 (1.77%)	37.3 (-4.85%)	4906	VPL
TKX-50 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4$	1.8	9094 (0.32%)	39.4 (0.51%)	4847	VPLm
		9037			experiment <sup>[36]</sup>
		9148 (1.23%)	31.5	3251	VPL
	1.7	8997 (-0.44%)	32.4	3247	VPLm
		8509			experiment <sup>[37]</sup>
HMX $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	1.89	8648 (1.63%)	27.6	3332	VPL
		8533 (0.28%)	28.8	3331	VPLm
		9110	39.0		experiment <sup>[24]</sup>
	1.6	9184 (0.81%)	37.9 (-2.82%)	4274	VPL
		9045 (-0.71%)	38.4 (-1.54%)	4300	VPLm
1.6	7910	28.0	4300	experiment <sup>[24]</sup>	
	8143 (2.95%)	26.8 (-4.29%)	4439 (3.23%)	VPL	
	8030 (1.52%)	27.3 (-2.50%)	4407 (2.49%)	VPLm	

Note:  $\rho_0$ ,  $D$ ,  $P_{C-J}$ ,  $T_{C-J}$  are the loading density, detonation velocity, detonation C-J pressure, and detonation C-J temperature of explosives.

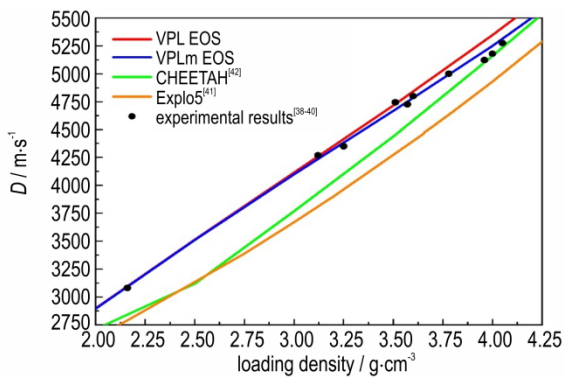


图7 LA爆速-装药密度关系计算与对比

Fig.7 Comparison between calculated and experimental detonation velocities of LA under different loading densities

(2) 使用 VPLm EOS 计算了 PETN、NG 等几 8 种低碳/无碳含能材料的爆轰 C-J 参数,其中爆速计算偏差普遍不超过 1.5%;CL-20、TKX-50、HMX3 种典型高能量密度含能材料在较高装药密度下的爆轰参数准确性相比 VPL EOS 有了一定提升,其中爆速计算相对误差普遍不超过 1.6%,爆压计算相对误差普遍不超过 2.5%。

(3) 使用 VPLm EOS 计算了典型含金属起爆药 LA 的爆速-装药密度关系,其准确性显著优于 CHEETAH 和 Explo5。

## 参考文献:

- [1] 韩勇. 炸药爆轰产物状态方程理论与应用研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2015.  
HAN Yong. Theoretical and applied research on the equation of state for detonation products[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2015.
- [2] ZANG Xiao-wei, ZHOU Xiang, BIAN Hai-tao, et al. Prediction and construction of energetic materials based on machine learning methods[J]. *Molecules*, 2023, 28(1): 322.
- [3] SUCESKA M, ANG H G, STIMAC B, et al. BKW EOS: history of modifications and further improvement of accuracy with temperature-dependent covolumes of polar molecules[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(1): e202100278.
- [4] STIEL L, BAKER E, SAMUELS P, et al. Extended JCZ3 equation of state and JAGUAR implementation for high explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(1): e202200039.
- [5] 吴雄. VLW 爆轰产物状态方程的发展及应用[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(1): 1-7.  
WU Xiong. Development and application of VLW equation of state for detonation products[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2021, 44(1): 1-7.
- [6] SUCESKA M, BRAITHWAITE M, KLAPOTKE T, et al. Equation of state of detonation products based on exponential-6 potential model and analytical representation of the excess Helmholtz free energy [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(5): 564-571.
- [7] CHIRAT R, PITTION-ROSSILLON G. A new equation of state for detonation products[J]. *The Journal of Chemical Physics*,



- 1981, 74(8): 4634-4645.
- [8] BAI J F, ZHANG P, ZHOU C W, et al. Theoretical studies of real-fluid oxidation of hydrogen under supercritical conditions by using the virial equation of state [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 243(): 111945.
- [9] 彭钺, 张蕾, 谢明伟, 等. 一种新爆轰产物状态方程及其在炸药爆轰性能预测上的应用[J]. 含能材料, 2024, 32(9): 942-951. PENG Yue, ZHANG Lei, XIE Ming-wei, et al. A novel equation of state for detonation products and its application in predicting the detonation performance of explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(9): 942-951.
- [10] 彭钺. 爆轰产物状态方程与含能金属盐爆轰性能计算研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2023. PENG Yue. Equation of state of detonation products and calculation of detonation properties of energetic metal salts[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2023.
- [11] PENG Yue, ZHANG Lei, XIE Ming-wei, et al. Analysis and comparative study on the detonation performance of different heavy metal azides through theoretical calculations[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2024, 2891: 022016.
- [12] PEYROVEDIN H, KHORRAM M, SHARIATI A. Application of hard-core Exponential-6 intermolecular potential function to determine the second osmotic virial coefficients of polymer solutions[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(2): 931-950.
- [13] 孙承伟, 卫玉章, 周之奎. 应用爆轰物理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 19-30. SUN Cheng-wei, WEI Yu-zhang, ZHOU Zhi-kui. Applied Explosive Physics[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 272-273.
- [14] RICE W E, HIRSCHFELDER J O. Second virial coefficients of gases obeying a modified buckingham (Exp-Six) potential[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(2): 187-192.
- [15] ZHANG Z G, DUAN Z H. Prediction of the PVT properties of water over wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2005, 149(3-4): 335-354.
- [16] BELONOSHOV A, SAXENA S K. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: II. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3191-3208.
- [17] DUAN Z H, MOLLER N, WEARE J H. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20000 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(10): 3839-3845.
- [18] ZAUG J M, CARTER J A, BASTEA S, et al. Experimental measurement of speeds of sound in dense supercritical carbon monoxide and development of a high-pressure, high-temperature equation of state[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(18): 5675-5682.
- [19] MAZEVET S, BLOTTIAU P, KRESS J D, et al. Quantum molecular dynamics simulations of shocked nitrogen oxide[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(22): 224207.
- [20] SPAN R, LEMMON E W, JACOBSEN R T, et al. A reference quality equation of state for nitrogen[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1998, 19(4): 1121-1132.
- [21] JONES H D, GRAY M V. Theoretical equation of state for simple liquids at high pressure [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(10): 6604-6606.
- [22] VAN THIEL M, REE F H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: graphite-diamond transition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(5): 1761-1767.
- [23] FRIED L E, HOWARD W M. Explicit Gibbs free energy equation of state applied to the carbon phase diagram [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(13): 8734-8743.
- [24] HOBBS M L, BAER M R. Calibrating the BKW-EOS with a Large Product Species database and Measured C-J Properties [C]//Tenth Symposium (International) on Detonation, Boston, MA, USA, 1993.
- [25] GREEN L G, LEE E L. Detonation pressure measurements on PETN [C]//13th International Detonation Symposium, Norfolk, VA, USA, 2006.
- [26] HOBBS M L, SCHMITT R G, MOFFAT H K. JCZS3-an improved database for EOS calculations[R]. SAND2018-6389C, 2018.
- [27] MANNER V W, PRESTON D N, TAPPAN B C, et al. Explosive performance properties of erythritol tetranitrate (ETN)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(4): 460-462.
- [28] KOZAK G D. Measurement and calculation of the ideal detonation velocity for liquid nitrocompounds[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1998, 34(5): 581-586.
- [29] FEDOROFF B T, SHEFFIELD O E. Encyclopedia of Explosives and Related Items (Vol. 6) [M]. Springfield: National Technical Information Service, 1974: 133-134.
- [30] VICTOROV S B, EI-RABII H, GUBIN S A, et al. An accurate equation-of-state model for thermodynamic calculations of chemically reactive carbon-containing systems [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(S1): 35-49.
- [31] KURBANGALINA R K, PATSKOV E A, STESIK L N, et al. Detonation of liquid hydrazoic acid and its aqueous solutions[J]. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1970, 11(4): 672-677.
- [32] UTKIN A V, MOCHALOVA V M, TORUNOV S I, et al. Detonation properties of hydrazine nitrate [C]//Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1147: 012034.
- [33] HALLSTADIUS P. Development of an analytical exponential-6 equation of state through Monte Carlo simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2023, 159(16): 164501.
- [34] TARVER C M, SIMPSON R L, URTIEW P A. Shock initiation of an  $\epsilon$ -CL-20-estane formulation [C]//AIP Conference Proceedings, 1996, 370(1): 891-894.
- [35] 汪嗣良. 压装CL-20炸药爆轰特性参数测试[D]. 北京: 北京理工大学, 2016. WANG Si-liang. Detonation Characteristic Parameters Testing of Pressed CL-20 explosive [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [36] XING X L, ZHAO S X, WANG X F, et al. The Detonation Properties Research on TKX-50 in High Explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 408-412.
- [37] 葛忠学, 毕福强. 高能不敏感含能材料-HATO[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 434-435. GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. High energy insensitive energetic material-HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 434-435.

- [38] MATYAS R, PACHMAN J. Primary Explosives[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013: 28.
- [39] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002: 233-248.
- CAI Rui-jiao. Principles of pyrotechnic design[M] Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002: 233-248.
- [40] MU Y F, ZHANG W, SHEN R Q, et al. Observations on detonation growth of lead azide at microscale[J]. *Micromachines*, 2022, 12(3): 451.
- [41] JAFARI M, KESHAVARZ M H, ZAMANI A, et al. A novel method for assessment of the velocity of detonation for primary explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(4): 342-347.
- [42] JUNG P C. Initiation and detonation in lead azide and silver azide at sub-millimeter geometries[D]. Lubbock: Texas Tech University, 2006.

## Improvement and Application of Virial-Peng-Long Equation of State

PENG Yue<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, XIE Ming-wei<sup>1</sup>, YUAN Xiao-xia<sup>1</sup>, MA Hong-liang<sup>1</sup>, LI Fang<sup>1</sup>, LI Ming<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Applied Physic-Chemistry Research Institute, State Key Laboratory of Transient Chemical Effects and Control, Xi'an 710061, China; 2. Shaanxi Applied Physic-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061)

**Abstract:** To further improve the accuracy of the Virial-Peng-Long (VPL) equation of state (EOS) in describing the thermochemical relations of gaseous detonation products, and to enhance the accuracy of the VPL EOS in predicting the detonation performance of energetic materials, the abnormal inflection points in the short-range repulsive stage were corrected based on the analysis of the mathematical form of Exponential-6 (Exp-6) potential to obtain a novel exponential molecular potential: Exponential-6modified (Exp-6m) with the globally continuous and smooth potential function curve. On this basis, a high-order virial type gaseous detonation product EOS: Virial-Peng-Long modified (VPLm) EOS was established based on the theoretical values of 2-5th virial coefficients of Exp-6m potential. On one hand, the detonation Chapman Jouguet (C-J) parameters of oxygen rich equilibrium explosives such as PETN and NG, as well as high-energy density explosives such as CL-20, were calculated using the VPLm EOS. The results show that VPLm EOS can accurately evaluate the detonation performance for explosives. The prediction deviation of detonation C-J pressure of PETN at higher densities less than 1.5%, and the prediction deviation of detonation velocity of high-density CL-20 can also be controlled within 1.6%. The calculation accuracy has been significantly improved compared to the VPL EOS. On the other hand, VPLm EOS was applied to calculate the detonation velocity of typical metal-containing primary explosive, lead azide (LA), at different densities. The results show that the VPLm EOS had better accuracy in predicting the detonation velocity of LA than Explo5 and CHEETAH, and can more accurately evaluate the detonation velocity of LA at higher densities compared to the VPL EOS.

**Key words:** Virial-Peng-Long equation of state; molecular potential function; detonation performance; lead azide( LA)

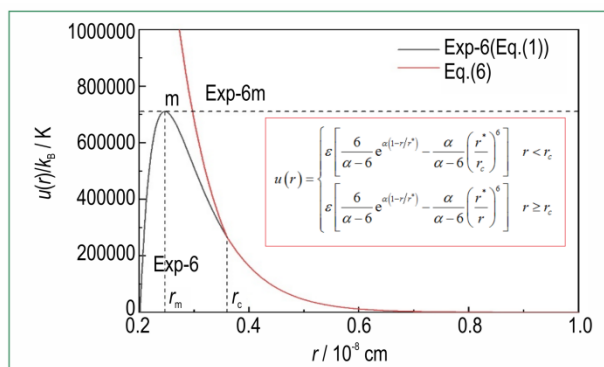
**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025032

(责编: 高毅)

图文摘要:



"improved" VPLm EOS

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B^*(T^*)(b_0/V_m) + C^*(T^*)(b_0/V_m)^2 + D^*(T^*)(b_0/V_m)^3 + E^*(T^*)(b_0/V_m)^4$$

In order to improve the Virial-Peng-Long (VPL) equation of state (EOS) for calculating the detonation performance of energetic materials more accurately, an Exponential-6modified (Exp-6m) potential that can accurately describe the close range repulsion curve was established by improving the original Exponential-6 (Exp-6) potential.