

文章编号: 1006-9941(2016)05-0462-07

高温高压 CO₂ 状态方程研究

韩勇¹, 郭向利¹, 龙新平²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621999)

摘要: 针对爆轰环境下高温高压气体的热力学状态描述, 本研究提出了一种基于 Lennard-Jones (LJ) 势能函数的对比态维里型状态方程 VHL (Viral-Han-Long)。基于该状态方程形式和优化的 LJ 势参数, 计算了爆轰产物气体组分 CO₂ 的压力、体积和温度 (pVT) 热力学关系, 并与 VLW 状态方程的计算结果进行了比较, 结果表明, 采用 VHL 状态方程计算得到 CO₂ 体积平均绝对偏差为 0.971%, 最大偏差为 4.04%, 采用 VLW 状态方程计算所得平均绝对偏差 20.2%, 最大偏差 87.149%。VLW 状态方程在描述 CO₂ 的高温高压热力学状态时, 具有明显的温度相关性, 在爆轰环境温度下, 计算所得体积偏差随温度的升高而逐渐减小。与 VLW 状态方程相比, VHL 状态方程能够更好的描述爆轰环境下高温、高压 CO₂ 气体的 pVT 热力学关系。

关键词: 状态方程; Lennard-Jones (LJ) 势能函数; CO₂; 高温高压

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.007

1 引言

炸药爆轰时, 爆轰产物处于高温高压状态, 爆轰产物压力由数十吉帕逐渐衰减至兆帕量级, 温度也由数千开尔文逐渐衰减至 1000K 甚至更低, 建立能够准确描述爆轰产物气体高温、高压的状态方程对有效表征爆轰产物状态变化过程具有十分重要的意义。

目前, 实现爆轰产物气体所处的高温、高压试验条件十分困难, 关于高温、高压气体状态的实验数据很少。分子动力学 (MD) / 蒙特卡罗方法 (MC) 是研究爆轰产物气体高温高压热力学性质的有力工具, 它们通过有限的分子数目, 结合边界的约束处理, 能够准确计算气体的宏观热力学性质。然而 MD 方法和 MC 方法计算耗时, 且无法直接应用。解析形式的状态方程则可以直接应用于实际问题, 形成子程序直接纳入相关程序中应用。在描述爆轰产物气体方面, 已有 BKW^[1]、VLW^[2]、LJD^[3]、JCZ^[4] 等解析状态方程形式。其中, VLW 状态方程为我国吴雄教授借鉴相似理论, 认为各阶维里系数在高温下是相似的, 高阶维里系数可以通过二阶维里系数求得, 进而将维里物态方程以

一种简化形式写出, 形成了 VLW 爆轰产物状态方程^[5-6], 其成功应用于炸药爆轰性能的理论计算。与 BKW 状态方程相比, VLW 状态方程在描述爆轰环境下气体高温高压热力学状态时有了一定改善。然而 VLW 状态方程形式仍然存在一些不足, VLW 状态方程不能有效描述爆轰产物气体组分的高温高压热力学状态, 从而使其所采用的爆轰产物势参数缺乏必要的物理基础支撑。作者^[7]前期应用 VLW 状态方程计算 H₂O 冲击 Hugoniot 曲线的结果表明, 即使在优化后的势参数条件下, VLW 状态方程仍然不能在宽的压力范围有效描述 H₂O 的高温高压状态。

针对 VLW 状态方程存在的上述不足, 本研究提出了一种描述爆轰环境下高温、高压气体的对比态维里型状态方程 VHL (Viral-Han-Long), 该状态方程基于 LJ 势能函数, 通过对炸药爆轰产物中的重要气体组分 CO₂ 高温高压热力学状态的描述, 表明对比态 VHL 状态方程能够有效地描述爆轰环境下 CO₂ 气体的压力、体积和温度 (pVT) 热力学关系。

2 对比态 VHL 状态方程

理论上, 任何气体的状态方程, 都可以用维里形式描述。然而, 实践中随着维里系数阶数的提高, 计算的复杂性迅速增大。Barker 等^[8]基于 LJ 势能函数, 针对无量纲第三阶、第四阶、第五阶系数, 进行了精确的理论计算, 其以表格形式列出了特定温度时的系数值, 不

收稿日期: 2015-06-30; 修回日期: 2015-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(11372291)

作者简介: 韩勇(1976-), 男, 副研究员, 主要从事爆炸力学研究。

e-mail: y_han76@126.com

通信联系人: 龙新平(1961-), 男, 研究员, 主要从事爆炸力学研究。

e-mail: longxinping@vip.sina.com

适宜实际使用。在前期研究中,作者等^[9]提出用一种简化维里型状态方程形式描述高温甲烷气体的热力学 pVT 状态。为有效描述爆轰环境下其它气体产物的 pVT 热力学关系,本研究提出了一种基于对比态原理的维里型状态方程形式 VHL,表达式见(1)。

$$\frac{pV}{RT} = 1 + wB^* + w^2 C^* + w^3 D^* + w^4 E^* + (a + bT^*) w^f \quad (1)$$

$$C^* = c_1 T^{*c_2} + c_3 T^{*c_4} + c_5 T^{*c_6} + c_7 T^{*c_8} + c_9 T^{*c_{10}}$$

$$D^* = d_1 T^{*d_2} + d_3 T^{*d_4} + d_5 T^{*d_6} + d_7 T^{*d_8} + d_9 T^{*d_{10}}$$

$$E^* = e_1 T^{*e_2} + e_3 T^{*e_4}$$

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon}$$

$$w = \frac{b_0^2}{b_{CH_4} V}$$

$$b_0 = 2\pi N\sigma^3 / 3$$

式中, p 为气体实际压力, GPa; V 为摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为温度, K; R 为摩尔气体常数 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; N 为阿佛加德罗常数 $6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 第二阶无量纲维里系数 B^* 采用变步长辛卜生求积法近似计算获得^[10]; C^* 、 D^* 分别为第三阶和第四阶无量纲维里系数, $c_1 \sim c_{10}$ 、 $d_1 \sim d_{10}$ 为常数,通过该表达式所得第三阶和第四阶无量纲维里系数值与理论值十分吻合;对于第五阶以上的无量纲维里系数,则采用组合函数表示,其系数值 $e_1 \sim e_4$ 、 a 、 b 、 f 由无极性分子 CH_4 的热力学数据^[11-12] (温度 1000 K 以上的 112 组 pVT 数据) 确定;各阶维里系数的拟合常数获得方式见文献[9]所述,具体数值见表 1。 T^* 为无量纲温度, b_{CH_4} 为 67.21, w 为对比态参量, VHL 状态方程通过参量 w 实现其它气体与甲烷状态方程的对比。 ε 、 σ 为 LJ 势参数。

表 1 VHL 状态方程中各阶维里系数拟合常数

Table 1 Fitting constant values of each virial coefficient in VHL Equation of State (EOS)

coefficient value		coefficient value		coefficient value	
c_1	-0.96665	d_1	-2.31154	e_1	2.15701
c_2	-4.51039	d_2	-7.49608	e_2	-2.52736
c_3	-2.58733	d_3	-2.56864	e_3	0.27080
c_4	-0.85487	d_4	-1.14947	e_4	-1.00190
c_5	2.08033	d_5	2.09534	a	-0.00243
c_6	-0.51631	d_6	-0.84757	b	0.00018
c_7	2.02825	d_7	2.81486	f	3.60800
c_8	-2.15543	d_8	-4.44480		
c_9	-0.12489	d_9	-0.30669		
c_{10}	-7.65161	d_{10}	-11.36945		

3 CO₂ 气体高温高压热力学状态的计算

由于液态 CO₂ 样品制备条件苛刻、难度大,其高温、高压的基础实验数据较少。1990 年初, Schott 等^[13] 才发表了用化爆技术在 5~30 GPa 区域获得的一组试验点。 Nellis 等^[14] 用二级轻气炮技术在 25~70 GPa 区域获得了一组试验点。刘福生等^[15] 利用二级轻气炮作冲击加载手段,获得了 CO₂ 在 20~60 GPa 区域六个 Hugoniot 数据点。实验数据点偏少,且缺乏温度的直接测量数据。因此,本研究以 Belonoshko 等^[12] 的分子动力学计算数据作为 CO₂ 的基础数据,温度范围为 718~4978 K,压力范围为 0.5116~111.078 GPa,基于 VHL 状态方程,应用复形调优法^[16] 优化了 CO₂ 的 LJ 势参数,势参数值与文献值比较见表 2 所示。采用 VHL、VLW 状态方程计算结果和分子动力学计算值比较见表 3 所示,不同温度或压力下 CO₂ 体积计算偏差如图 1、图 2 所示。由表 3、图 1 和图 2 可得,采用 VHL 状态方程计算得 CO₂ 体积平均绝对偏差为 0.971%,最大偏差为 4.04%, VHL 状态方程计算所得体积偏差与压力和温度参量无明显的相关性。VLW 状态方程计算所得体积偏差则与温度具有明显的相关性,在较低温度下,计算所得体积偏差较大,最大偏差 87.149%,随着温度的升高,计算体

表 2 本研究所采用 CO₂ 势参数值与文献值比较

Table 2 Comparison of the potential parameter values of CO₂ used in this paper and literature ones

$(\varepsilon/k)/\text{K}$	$b_0/\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	reference
247.0	63.37	[17]
205.0	85.05	[5]
181.8	67.30	this paper

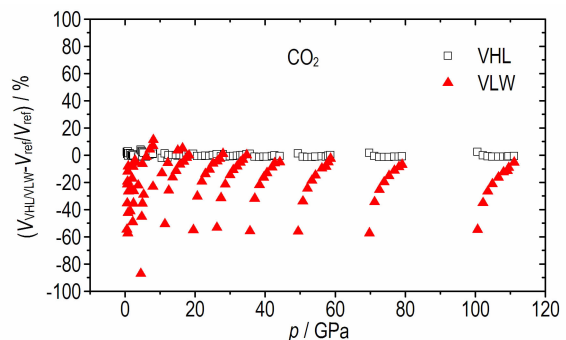


图 1 不同压力下 VHL 状态方程、VLW 状态方程预测 CO₂ 的体积误差百分比

Fig. 1 Error percentage of volume predicted by VHL EOS and VLW EOS at different pressure

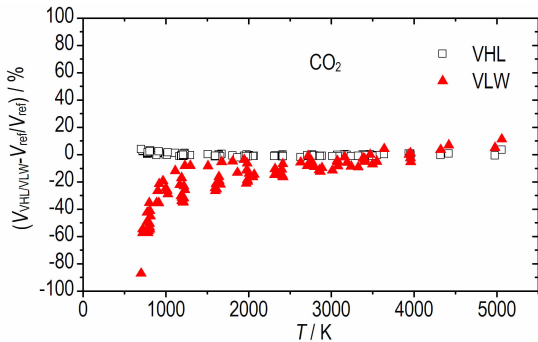


图2 不同温度下 VHL 状态方程、VLW 状态方程预测 CO_2 的体积误差百分比

Fig. 2 Error percentage of volume predicted by VHL EOS and VLW EOS at different temperature

积偏差逐渐减小,但仍普遍高于VHL状态方程计算结果,采用VLW状态方程计算所得平均绝对偏差20.2%。

为验证对比态VHL状态方程在更低压力下的有效性,同时与VLW状态方程计算结果比较,本研究引

用NIST数据库的数据^[18],对 CO_2 在1000 K,20~800 MPa的热力学状态进行了计算,结果见表4所示。采用对比态VHL状态方程计算得 CO_2 体积绝对平均偏差为0.698%,采用VLW状态方程计算所得体积绝对平均偏差为11.988%。在固定温度1000 K条件下,随着压力的增加,VLW计算所得体积偏差逐渐增大,在压力为800 MPa时,体积偏差最大达-19.771%。其原因可能与VLW状态方程形式的高阶维里系数过度简化有关,随着压力增大,描述多个气体分子同时相互作用的高阶维里系数的准确性要求提高,而VLW状态方程中,除第二阶维里系数与理论值相符合外,随着维里系数阶级的增大,其与理论值的差距也逐渐增大,故 CO_2 的体积计算结果偏差随压力增大而增大。而本文所提出的对比态VHL状态方程的第三阶、第四阶维里系数均与理论值吻合,高阶维里系数则通过甲烷高温高压热力学状态数据优化获得,其具有扎实物理基础,因此,该状态方程能够很好描述 CO_2 高温状态下较低压力范围内的热力学状态。

表3 VHL、VLW 状态方程计算 CO_2 高温 pVT 关系

Table 3 The pVT relation of CO_2 at high temperature calculated by the means of VHL EOS and VLW EOS

No.	T/K	p/GPa	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			error/%	
			MD ^[12]	VHL	VLW	VHL	VLW
1	718.8	0.5116	40	40.91	18.13	2.275	-54.675
2	798.8	0.5829	40	40.31	25.83	0.775	-35.425
3	920.2	0.6396	40	40.73	31.43	1.825	-21.425
4	963.9	0.6835	40	40.36	32.26	0.900	-19.350
5	1113	0.7732	40	40.43	35.22	1.075	-11.950
6	1230	0.8460	40	40.44	36.72	1.100	-8.200
7	1296	0.9208	40	39.85	36.74	-0.375	-8.150
8	720.6	0.7745	35	35.95	14.89	2.714	-57.457
9	774.7	0.8446	35	35.53	20.11	1.514	-42.543
10	902.0	0.9464	35	35.46	25.66	1.314	-26.686
11	805.7	1.480	30	30.36	17.63	1.200	-41.233
12	999.4	1.743	30	29.99	22.55	-0.033	-24.833
13	1190	1.991	30	29.80	24.87	-0.667	-17.100
14	1509	2.290	30	30.04	27.48	0.133	-8.400
15	1675	2.439	30	30.17	28.40	0.567	-5.333
16	1807	2.668	30	29.81	28.49	-0.633	-5.033
17	1945	2.832	30	29.75	28.86	-0.833	-3.800
18	773.8	2.168	27	27.26	13.79	0.368	-49.227
19	887.3	2.362	27	27.02	17.49	-0.515	-35.604
20	1016	2.488	27	27.11	20.00	-0.184	-26.362
21	1168	3.699	25	24.71	19.42	-1.160	-22.320
22	1983	4.952	25	24.77	23.39	-0.920	-6.440
23	2719	6.067	25	24.72	24.72	-1.120	-1.120
24	3637	7.065	25	25.04	26.03	0.160	4.120
25	4419	7.914	25	25.18	26.72	0.720	6.880
26	5060	8.082	25	25.87	27.81	3.480	11.240

Table 3 continued

No.	T/K	p/GPa	V/cm ³ · mol ⁻¹			error/%	
			MD ^[12]	VHL	VLW	VHL	VLW
27	700.8	4.482	22	22.66	2.799	4.040	-87.149
28	812.9	4.721	22	22.45	11.92	3.076	-45.271
29	913.4	4.955	22	22.31	14.03	2.433	-35.583
30	1024	5.290	22	22.12	15.43	1.561	-29.155
31	1218	7.930	20	20.19	15.35	0.950	-23.250
32	1864	10.52	20	19.56	17.35	-2.200	-13.250
33	2628	12.18	20	19.63	18.86	-1.850	-5.700
34	4321	15.05	20	19.92	20.70	-0.400	3.500
35	4978	16.36	20	19.88	21.00	-0.600	5.000
36	803.2	11.35	18	18.23	8.88	1.278	-50.689
37	1228	12.47	18	18.00	13.31	0.000	-26.056
38	1641	13.56	18	18.00	15.07	0.000	-16.278
39	1977	14.52	18	17.99	15.94	-0.056	-11.444
40	2414	15.64	18	18.02	16.77	0.111	-6.833
41	2756	16.74	18	17.96	17.17	-0.222	-4.611
42	3161	17.56	18	18.04	17.68	0.222	-1.778
43	3469	18.24	18	18.06	17.99	0.333	-0.056
44	783.0	19.47	16	16.14	7.19	0.875	-55.087
45	1186	20.62	16	15.88	11.14	-0.750	-30.375
46	1645	21.92	16	15.88	12.91	-0.750	-19.313
47	2006	22.94	16	15.92	13.79	-0.500	-13.813
48	2318	24.11	16	15.90	14.31	-0.625	-10.562
49	2770	25.07	16	16.00	15.01	0.000	-6.187
50	3072	26.32	16	15.94	15.27	-0.375	-4.563
51	3384	27.04	16	15.99	15.59	-0.063	-2.562
52	3956	27.99	16	16.12	16.16	0.750	1.000
53	803.7	26.22	15	15.09	7.01	0.600	-53.280
54	1195	27.39	15	14.85	10.27	-1.000	-31.533
55	1608	28.63	15	14.83	11.77	-1.133	-21.533
56	2069	29.97	15	14.87	12.81	-0.867	-14.600
57	2400	30.92	15	14.91	13.36	-0.600	-10.933
58	2711	31.95	15	14.92	13.77	-0.533	-8.200
59	3075	32.89	15	14.97	14.19	-0.200	-5.400
60	3401	33.67	15	15.01	14.52	0.067	-3.200
61	3938	34.74	15	15.10	15.01	0.667	0.067
62	787.2	35.67	14	14.12	6.17	0.857	-55.900
63	1219	37.02	14	13.84	9.51	-1.143	-32.071
64	1659	38.36	14	13.81	10.91	-1.357	-22.071
65	2050	39.58	14	13.83	11.71	-1.214	-16.357
66	2340	40.50	14	13.85	12.17	-1.071	-13.071
67	2793	41.97	14	13.89	12.74	-0.786	-9.000
68	3190	42.68	14	13.96	13.19	-0.286	-5.786
69	3401	44.18	14	13.90	13.29	-0.714	-5.071
70	789.6	49.45	13	13.14	5.70	1.077	-56.123
71	1192	50.77	13	12.86	8.57	-1.077	-34.054
72	1594	52.07	13	12.81	9.80	-1.462	-24.646
73	1984	53.32	13	12.82	10.57	-1.385	-18.692
74	2313	54.38	13	12.84	11.07	-1.231	-14.846
75	2886	56.21	13	12.87	11.74	-1.000	-9.692
76	3079	57.43	13	12.85	11.89	-1.154	-8.538
77	3551	58.00	13	12.93	12.34	-0.538	-5.077
78	3956	58.71	13	12.99	12.67	-0.077	-2.538
79	782.0	69.77	12	12.21	5.11	1.750	-57.425

Table 3 continued

No.	T/K	p/GPa	V/cm ³ · mol ⁻¹			error/%	
			MD ^[12]	VHL	VLW	VHL	VLW
80	1208	71.24	12	11.91	7.86	-0.750	-34.525
81	1613	72.64	12	11.84	8.94	-1.333	-25.508
82	1991	73.98	12	11.83	9.61	-1.417	-19.917
83	2407	75.37	12	11.84	10.17	-1.333	-15.250
84	2854	76.90	12	11.86	10.64	-1.167	-11.333
85	3238	78.24	12	11.87	10.97	-1.083	-8.583
86	3498	79.16	12	11.88	11.16	-1.000	-7.000
87	807.0	100.7	11	11.26	4.96	2.364	-54.882
88	1209	102.2	11	10.98	7.12	-0.182	-35.264
89	1599	103.6	11	10.90	8.06	-0.909	-26.755
90	1971	104.9	11	10.88	8.66	-1.091	-21.273
91	2416	106.6	11	10.87	9.20	-1.182	-16.400
92	2866	108.1	11	10.88	9.63	-1.091	-12.500
93	3012	109.2	11	10.87	9.73	-1.182	-11.545
94	3326	109.6	11	10.89	9.98	-1.000	-9.236
95	3959	111.1	11	10.92	10.41	-0.727	-5.364

Note: error=100×(V_{EOS}-V_{MD})/V_{MD}

表 4 1000 K 时 CO₂ pVT 关系的 VHL、VLW 状态方程计算值及与 NIST 数据库数据的比较Table 4 Comparison of the calculated values of CO₂ pVT relation at 1000 K by VHL EOS and VLW EOS and the data of CO₂ in NIST database

No.	p/GPa	V/cm ³ · mol ⁻¹			error/%	
		NIST ^[18]	VLW	VHL	VLW	VHL
1	0.02	434.60	436.9	437.40	0.529	0.648
2	0.04	228.77	230.1	231.50	0.581	1.187
3	0.06	161.37	161.6	163.70	0.143	1.472
4	0.08	128.35	127.5	130.30	-0.662	1.527
5	0.10	108.89	107.0	110.50	-1.736	1.438
6	0.12	96.073	93.35	97.31	-2.834	1.289
7	0.14	86.969	83.57	87.96	-3.908	1.135
8	0.16	80.153	76.19	80.94	-4.944	0.985
9	0.18	74.842	70.41	75.48	-5.922	0.847
10	0.20	70.578	65.76	71.08	-6.826	0.716
11	0.22	67.069	61.91	67.47	-7.692	0.595
12	0.24	64.124	58.68	64.43	-8.490	0.482
13	0.26	61.613	55.92	61.84	-9.240	0.374
14	0.28	59.442	53.53	59.60	-9.946	0.270
15	0.30	57.542	51.44	57.64	-10.604	0.172
16	0.32	55.862	49.58	55.91	-11.246	0.079
17	0.34	54.364	47.93	54.36	-11.835	-0.009
18	0.36	53.017	46.45	52.97	-12.387	-0.092
19	0.38	51.798	45.11	51.71	-12.912	-0.170
20	0.40	50.687	43.89	50.56	-13.410	-0.242
21	0.42	49.669	42.77	49.52	-13.890	-0.309
22	0.44	48.732	41.75	48.55	-14.327	-0.371
23	0.46	47.866	40.80	47.66	-14.762	-0.430
24	0.48	47.062	39.92	46.83	-15.176	-0.484
25	0.50	46.312	39.11	46.07	-15.551	-0.533
26	0.52	45.611	38.35	45.35	-15.919	-0.578
27	0.54	44.954	37.64	44.67	-16.270	-0.621
28	0.56	44.336	36.97	44.04	-16.614	-0.660
29	0.58	43.754	36.35	43.45	-16.922	-0.697
30	0.60	43.204	35.76	42.89	-17.230	-0.732
31	0.62	42.683	35.20	42.36	-17.532	-0.764

Table 4 Continued

No.	p/GPa	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			error/%	
		NIST ^[18]	VLW	VHL	VLW	VHL
32	0.64	42.189	34.67	41.85	-17.822	-0.794
33	0.66	41.719	34.17	41.38	-18.095	-0.822
34	0.68	41.272	33.70	40.92	-18.347	-0.848
35	0.70	40.845	33.24	40.49	-18.619	-0.872
36	0.72	40.438	32.81	40.08	-18.863	-0.896
37	0.74	40.049	32.40	39.68	-19.099	-0.920
38	0.76	39.676	32.01	39.30	-19.322	-0.941
39	0.78	39.319	31.63	38.94	-19.555	-0.963
40	0.80	38.976	31.27	38.59	-19.771	-0.983

Note: error = $100 \times (V_{\text{EOS}} - V_{\text{NIST}}) / V_{\text{NIST}}$.

4 结 论

本研究提出了一种基于 LJ 势能函数的对比态维里型状态方程 VHL 用于描述爆轰环境下 CO₂ 的高温高压热力学状态。采用 VHL 状态方程计算得 CO₂ 体积平均绝对偏差为 0.971%，最大偏差为 4.04%，采用 VLW 状态方程计算所得平均绝对偏差 20.2%，最大偏差 87.149%。因此，在计算 CO₂ 高温、中高压热力学状态时，VHL 状态方程的计算准确性得到了大幅度提高。VHL 状态方程计算所得体积偏差与压力和温度参量无明显的相关性；VLW 状态方程计算所得体积偏差则与温度具有明显的相关性，随着温度的升高，计算体积偏差逐渐减小。

参考文献：

- [1] Mader C L. Numerical modeling of explosives and propellants [M]. CRC press, 2007: 377–380.
- [2] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 爆轰产物状态方程[J]. 中国科学: B 辑, 2008, 38(12): 1129–1132.
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. VLW equation of state of detonation products[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 38(12): 1129–1132.
- [3] Fickett W, Wood W W. Tables of the Lennard-Jones and Devonshire equation of state at high temperatures and densities[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(10): 1624–1626.
- [4] Fried L E, Howard W M. An accurate equation of state for the exponential-6 fluid applied to dense supercritical nitrogen[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109(17): 7338–7348.
- [5] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 状态方程的回顾与展望[J]. 高压物理学报, 1999, 13(1): 55–58.
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. Review and look forward to the progress of VLW equation of state[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(1): 55–58.
- [6] 龙新平, 何碧, 蒋晓华, 等. 论 VLW 状态方程[J]. 高压物理学报, 2003, 17(4): 247–254.
LONG Xin-ping, HE Bi, JIANG Xiao-hua, et al. Discussions on the VLW equation of state[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2003, 17(4): 247–254.
- [7] 韩勇, 龙新平, 蒋治海, 等. 用 VLW 状态方程计算水的冲击 Hugoniot 曲线[J]. 爆炸与冲击, 2010, 30(1): 17–20.
HAN Yong, LONG Xin-ping, JIANG Zhi-hai, et al. A theoretical calculation for the hugoniot of water using the VLW equation of state[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010, 30(1): 17–20.
- [8] Barker J A, Leonard P J, Pompe A. Fifth virial coefficients[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 44(11): 4206–4211.
- [9] 韩勇, 龙新平, 郭向利. 一种简化维里型状态方程预测高温甲烷 pVT 关系[J]. 物理学报, 2014, 63(15): 150505.
HAN Yong, LONG Xin-ping, GUO Xiang-li. Prediction of methane pVT relations at high temperatures by a simplified virial equation of state[J]. *Acta Phys Sin*, 2014, 63(15): 150505.
- [10] 韩勇, 龙新平, 黄毅民, 等. L-J, Exp-6 两种形式势能函数对计算无量纲第二维里系数的影响[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 574–577.
HAN Yong, LONG Xin-ping, HUANG Yi-min, et al. Effect of L-J or Exp-6 potential function on calculation of reduced second virial coefficient [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailliao)*, 2009, 17(5): 574–577.
- [11] Duan Z, Møller 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 20,000 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(10): 3839–3845.
- [12] Belonoshko A, Saxena S K. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids; II. CO₂, CH₄, CO, O₂ and H₂[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(11): 3191–3208.
- [13] Schott G L. Shock-compressed carbon dioxide; Liquid measurements and comparisons with selected models[J]. *High Pressure Research*, 1991, 6(3): 187–200.
- [14] Nellis W J, Mitchell A C, Ree F H, et al. Equation of state of shock-compressed liquids; Carbon dioxide and air[J]. *J Chem Phys*, 1991, 95: 5268–5272.
- [15] 刘福生, 陈先猛, 陈攀森, 等. 液态 CO₂ 高温高密度状态方程研究[J]. 高压物理学报, 1998, 12(1): 28–33.
LIU Fu-sheng, CHEN Xian-meng, CHEN Pan-sen, et al. Equation of state of liquid CO₂ at high temperatures and high densities[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1998, 12(1): 28–33.
- [16] 徐士良. 常用算法程序集[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995: 414.
- [17] Ben-Amotz D, Herschbach D R. Estimation of effective diame-

ters for molecular fluids [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(3): 1038–1047.
[18] Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide

covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1996, 25(6): 1509–1596.

High Temperature and High Pressure Equation of State of Carbon Dioxide

HAN Yong¹, GUO Xiang-li¹, LONG Xin-ping²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Aiming at the thermodynamic state description of high temperature and high pressure gases under detonation circumstance, a contrast state type virial equation of state (EOS) named as VHL (Viral-Han-Long) based on Lennard-Jones (LJ) potential function is presented in this study. Based on the VHL EOS and optimized LJ potential parameters, the thermodynamic relations of pressure, volume and temperature (pVT) of detonation products component carbon dioxide (CO_2) were calculated and compared with the calculated results by VLW EOS. Results show that the average absolute deviation (AAD) of the volume is about 0.971% and the maximum error is 4.04%, the average absolute deviation (AAD) of the volume obtained by VLW EOS is about 20.2% and the maximum error is 87.149%. In describing the thermodynamic state of CO_2 at high temperature and high pressure, VLW EOS has an obvious dependence on temperature. At the detonation environment temperature, the calculated deviation of the volume decreases with the rise of temperature. Compared with VLW EOS, VHL EOS can better describe the pVT thermodynamic relations of high temperature and high pressure CO_2 gas under detonation environment.

Key words: equation of state; Lennard-Jones (LJ) potential function; CO_2 ; high temperature and high pressure

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.007