

高温高压气体状态方程研究及钱学森方程改进

赵 波¹⁾ 崔季平 樊 菁

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京 100190)

摘要 钱学森根据分子动理论的普遍原则, 结合 Lennard-Jones Devanshire(LJD) 液体理论的结果, 给出了一个适用于高温高压气体的普适状态方程. 该方程有物理基础, 且具有计算精度高、形式简单及显含温度的优点. 本文用分子动力学方法检验了 LJD 理论的适用性, 并给出精确的高温高压气体状态方程分子动力学数值解, 在此基础上修订了钱学森状态方程. 改进后的钱学森状态方程在高密度范围内与 MD 结果平均绝对偏差率小于 10%.

关键词 高温高压气体, 钱学森状态方程, 分子动力学, Lennard-Jones 势

中图分类号: O521 文献标识码: A 文章编号: 0459-1879(2010)02-0151-08

引 言

1955 年钱学森发表了一篇题为“高温高压气体的热力学性质”的论文^[1]. 该论文从物质的分子动理论出发, 提出相当于凝聚态炸药爆轰状态下的状态方程应具有的形式为

$$\frac{PV}{kT} = 1 + f\left(\frac{T}{\theta_I}, \frac{V}{V^*}\right) \quad (1)$$

其中, P 为压强, T 为温度, V 为每分子占有体积, k 为 Boltzmann 常数, θ_I 为分子间相互作用势的特征温度, V^* 为由分子间相互作用特征长度决定的特征体积. 对于 Lennard-Jones(L-J) 势

$$u = 4\varepsilon \left[\left(\frac{D}{r} \right)^{12} - \left(\frac{D}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

取 $\theta_I = \varepsilon/k$, $V^* = D^3$ 是合适的. 对于状态方程 (1) 中 f 的形式, 还应该满足

$$\lim_{V \rightarrow \infty} f\left(\frac{T}{\theta_I}, \frac{V}{V^*}\right) = 0 \quad (3)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} f\left(\frac{T}{\theta_I}, \frac{V}{V^*}\right) = 0 \quad (4)$$

钱学森论文认为, 满足上述条件的 f 函数可以由量纲分析方法, 根据高温高压下的实验数据确定. 实际上后来确有这样的作法, 如 JWL 状态方程^[2], 它是包含有 6 个待定参数的等熵方程, 通过如圆筒实验来确定其值^[3], 这类方程是经验状态方程. 另一

途径则是用微观分析方法, 从分子尺度上通过统计热力学给出理论的状态方程. 对于高温高压气体成功的理论方法有 LJD (Lennard-Jones Devonshire) 理论^[4] 以及后来的 WCA (Weeks Chandler Anderson) 理论^[5~7]. LJD 理论实际上是自由体积理论的模型化处理, 适用于高稠密气体和液体. 其最终理论结果是 Wentorf 等^[8] 用大型的计算给出的 L-J 势流体一个完整表格, 这是钱学森确定其状态方程具体表达形式的依据. 根据钱学森的拟合分析, 由 LJD 理论结果在高温高压区域得到的状态方程可以表达为

$$\frac{PV}{kT} = 1 + \frac{1}{0.278\varsigma - 0.177} \quad (5)$$

$$\varsigma = \left(\frac{T}{\theta_I} \right)^{1/6} \left(\frac{V}{V^*} \right) \quad (6)$$

其中, V/V^* 在 1 附近, 而 $10 < T/\theta_I < 400$ 时, 方程 (5),(6) 的精度与 Wentorf 等的表格^[8] 对比, 其误差小于 10%. 同时可以得到与方程 (5),(6) 内在一致的其他热力学函数.

LJD 理论的一个扩展是由周富信等^[9] 完成的. 他们扩展 LJD 理论到 6-exp 势的情况, 在 V/V^* 由 1.0~0.3, T/θ_I 由 10~290 范围内完成了 PV/kT 的数值计算, 并列表表示, 在此基础上将压缩因子中“格子能”和“运动能”分别拟合得到. 其结果与数值计算结果对比, 在 V/V^* 由 1~0.3, T/θ_I 由 10~290 范围内误差小于 10%. LJD 理论的另一个扩展是由

2009-01-15 收到第 1 稿, 2009-06-18 收到修改稿.

1) E-mail: zhaowu99@sohu.com

Cowperthwaite 等^[10]完成的 JCZ 方程. 其特别之处是将状态方程分为冷压与热压两部分, 冷压部分用 LJD 理论, 热压部分采用 Gruneisen 形式, Gruneisen 系数的形式分别按固体理论对应于高密度和按维里方法对应于低密度. 其中的系数分区域用 LJD 理论计算和 MC(Monte Carlo) 理论计算拟合得到.

与自由体积理论不同的另一个发展方向是由 Zwanzig^[11]提出的微扰理论. Zwanzig 微扰论方法主要核心是把相互作用势 $u(r)$ 分为参考势 $u_0(r)$ 和扰动势 $u_1(r)$

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (7)$$

由非完整性引起的自由能超值在一阶微扰近似下的表达式为

$$A = A_0 + \frac{1}{2V} \int_0^\infty g_0(r) u_1(r) dr \quad (8)$$

其中, A_0 为参考势的自由能超值, $g_0(r)$ 为参考势下的径向分布函数. 显然取刚球分子为参考系统最为简单. 例如 Alder 等^[12]曾进行过分子动力学 (MD) 的模拟计算, 并有用分子动力学结果拟合成 $A_0^{[13]}$ 和 $g_0(r)^{[14]}$ 的解析表达式, 因此用刚球参考势和扰动一阶近似, 即可求得系统的自由能超值 A . 由热力学原理, 压力超值、焓超值等即可微分得到. 由 Weeks, Chandler 和 Anderson(WCA)^[5]完成的以刚球分子为参考系的一阶近似理论方法的论证, 形成 WCA 理论. 又经过 Ree^[6]和 Ross^[7]的进一步发展, 目前此方法已经被承认为适用于高温高压流体的合理理论方法之一.

液体与高温高压气体热力学性质的研究中分子动力学 (MD) 方法和 MC 方法是最为有力的工具. MD 和 MC 方法用有限的分子数目通过对边界的适当约束处理, 可以达到对宏观体系热力学性质的模拟. 因此以上无论是基于自由体积理论或者微扰理论的热力学性质计算, 最终检验都是要与 MD 方法或者是 MC 方法结果进行对比. 通常把 MD 和 MC 结果视为精确解. 但是无论是 MD 方法或 MC 方法的计算机模拟都是要耗费大量机时, 因此还无法直接应用, 与之不同的是近似方法如 JCZ 方程或者是改进了的 WCA 方法, 都可以作为研究问题的手段, 形成子程序直接纳入程序中应用.

本文是要在 MD 精确解的基础上拟合钱学森状态方程, 以达到与 JCZ 方程或 WCA 方法同样的目的. 钱学森方程不如 JCZ 方程及改进后的 WCA 方

法适用范围广是其弱点, 例如 Ross 改进的 WCA 方法适用范围是 $0.7 < T/\theta_I < 100$, $0.3 < V/V^* < 5$, 即 WCA 方法的优点是扩展到低密度区域仍然适用, 对比之下钱学森方程的适用范围要窄一些, 只适用于高温高压状态, 低密度区域则不适用, 但钱学森方程适用范围恰好处于凝聚态炸药爆轰性质的状态范围内. 此外还应当注意的是钱学森方程是简单的单一变量 ς 的显式表达, 而 WCA 方法给不出直接的显式形式, 所有热力学函数都要用数值积分和数值微分计算. 如果只是计算热力学平衡状态如 Hugniot 线, 两者都不会有什么问题. 但如果要耦合化学反应动力学计算, 则钱学森方程的显式表达方式计算优越性是不容置疑的. 在此基础上钱学森方程的实用意义是可以肯定的.

1 模型与方法

1.1 分子动力学模型

MD 方法研究高温高压气体状态方程没有理论模型限制, 可以对任意密度和温度给出精确结果, 是一种普遍适用的方法. 在本文 MD 研究过程中, 分子初始分布为密排结构, 系统共有 1000 个分子, 形成一立方体系, 边界采用周期性边界条件. 分子间的作用势采用 L-J 势, 如式 (2). 模拟过程中描写分子运动的方程是牛顿方程, 采用的数值算法是同时计算速度和位置的 Verlet 算法

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 \quad (9)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m} \Delta t \quad (10)$$

该算法位置估计有一 Δt^4 的误差, 速度估计有一 Δt^2 的误差, 研究表明此算法在实际应用中不仅是最简单的而且通常是最好的^[15], 在本文 MD 模拟中, 该算法完全满足系统研究需要.

系统的状态方程可表示为

$$\frac{PV}{kT} = 1 + Z \quad (11)$$

其中, $Z + 1$ 是压缩因子, Z 为系统密度和温度的函数

$$Z = f\left(\frac{T}{\theta_I}, \frac{V}{V^*}\right) \quad (12)$$

在 MD 具体模拟过程中, 系统各物理量皆用无量纲量来表征, 定义无量纲温度 T_r ($T_r = T/\theta_I$), 无量纲体积 V_r ($V_r = V/V^*$), 无量纲压力 P_r ($P_r = PV^*/\varepsilon$), 无量纲时间 t_r ($t_r = t\sqrt{\varepsilon/(mD^2)}$), 无量纲长度 r_r

($r_r = r/D$). 分子间作用势的截断距离取 $4.0r_r$, 作用势截断舍入误差小于 0.01% . 时间步长为 5.0×10^{-4} . 研究系统的无量纲温度 T_r 和无量纲体积 V_r 范围分别为 $1.0 \sim 100$, $0.3535 \sim 1.4142$.

1.2 NVT-MD 的温度

在 MD 模拟过程中, 初始给定的系统是一个微正则系统 (NVE). 为了准确地描述状态方程式 (11),(12), 需要具有确定的温度和密度, 微正则系统虽然能够保持系统密度不变, 但是在系统弛豫过程中, 系统初始状态的动能和势能将互相转化, 因此微正则系统不能准确地得到所需要的系统目标温度 (温度为分子平均动能的表征). 为了系统达到目标温度, 需要将系统与一个巨大的热源进行热接触, 使其成为一个真正的正则系统. Anderson^[16] 和 Nose^[17] 提出的正则系综方法都能够很好地实现这个目标, 本文工作中采用的是前者方法.

图 1 是已经达到目标状态的平衡系统温度波动图, 系统 $V_r = 0.8485$, 目标温度 $T_r^* = 5.0$. 由图可知在此条件下温度最大波动小于 2% , 计算状态方程时采用的温度为 2000 个时间步长下实际测量的平均温度.

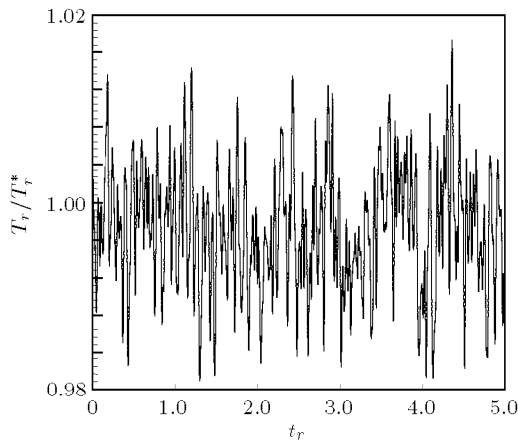


图 1 平衡系统温度波动图

Fig.1 Temperature fluctuation of equilibrium system

1.3 系统压强计算

分子动力学研究中, 平衡态的压强计算主要有两种不同的方法^[18]. 一是维里方法, 该方法只能计算系统边界处压强.

$$PV_N = NkT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i,j < i}^N r_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (13)$$

其中, V_N 为系统体积, N 为系统分子总数, T 为系统温度, r_{ij} 为分子 i 和 j 间的坐标向量, u_{ij} 为

分子 i 和 j 间作用势.

二是计算应力方法. 系统任意一个平面 i 的应力由两部分组成, 第 1 部分是穿过平面的粒子间相互作用力引起的应力 σ_{i1} ; 第 2 部分是穿过平面的动量流产生的应力 σ_{i2} . 取单位时间和单位面积的平均值即可以得到应力 σ_i .

$$\sigma_i = \sigma_{i1} + \sigma_{i2} \quad (14)$$

当系统是平衡态均质体系, 并采用周期性边界条件时两种方法计算结果完全一样, 而采用固定边界条件时, 维里方法由于未全部考虑体系与边界的相互作用, 以至产生 $1/N$ 的误差. 当系统处于非平衡态或者是非均质体系时, 计算应力方法可以准确地得到体系边界和内部的压力分布, 而维里方法此时不能使用. 在两者的精确性方面, 由于计算应力方法可以取体系全部空间的应力均值, 所以结果更优. 在本文的研究中, 压强的计算采用计算应力方法在不同的时间点测量压强 (取 15 个时间点), 其平均值为状态方程计算所采用的压强, 不同状态下测量的标准差与平均值的比值最大不超过 3% .

2 结果及分析

2.1 高温高压气体状态方程数值解

根据式 (11), 确定高温高压气体状态方程, 实际上就是确定压缩因子 $Z + 1$, 在 NVT-MD 研究中, 有了平衡态系统温度、体积和压力后, 即可确定压缩因子. 本节给出状态方程在 $T_r(1.0 \sim 100)$, $V_r(0.3535 \sim 1.4142)$ 范围内的 MD 数值解 (如表 1), 并将 MD 结果与 Wentorf 等^[8] 根据 LJD 理论得出的数值解进行了对比, 结果标识在图 2 和图 3 中, 其中图 2 为 $Z + 1$ 的等温线图, 图 3 为 $Z + 1$ 的等体积线图. 为了便于图示说明, 在等温线图中仅给出 MD 与 Wentorf 数值解在 $T_r(3, 10, 20, 50)$ 的对比值, 在等体积线图中仅给出 MD 与 Wentorf 数值解在 $V_r(0.5657, 0.6363, 0.8485, 1.0607)$ 的对比值.

从等温线图中可以观察到, 在 T_r 相同、 $V_r < 0.9$ 时, MD 得到的压缩因子基本上都小于 Wentorf 对应的数值解, 表明高温高压气体中分子的排列不是 LJD 理论中的类固密排结构, 系统的可压缩性大于 LJD 理论的假设. 其中温度较小 ($T_r < 10$) 时, 两者的差值较小, 表明此时分子排列比较接近于 LJD 理论的笼子结构, 其中在 $T_r = 10$, $0.7 \leq V_r \leq 0.85$ 时两者计算结果恰好能够基本一致, 说明在此小范

表 1 高温高压气体压缩因子

Table 1 The compressibility factor of the high-pressure and high-temperature gases

V_r T_r	0.353 5	0.424 2	0.495 0	0.565 7	0.636 3	0.707 1	0.848 5	0.989 9	1.060 7	1.131 4	1.272 8	1.414 2
1.0	1615	681	271	131	78.9	43.6	13.3	3.70	3.53	3.30	1.32	0.277
2.0	915	343.7	138.7	67.5	42.2	25.1	10.1	8.02	6.14	4.83	3.20	2.32
3.0	583	221	90.0	52.4	30.9	19.2	9.40	7.47	6.01	4.93	3.59	2.76
3.5	507	191	78.9	45.9	27.4	17.5	11.4	7.23	5.88	4.82	3.49	2.79
4.0	448	168	70.7	40.8	25.0	16.1	10.9	6.94	5.72	4.78	3.58	2.79
5.0	382	141	58.9	34.1	21.3	14.5	9.79	6.46	5.47	4.64	3.49	2.78
7.0	274	104	44.7	26.2	17.1	12.3	8.76	5.86	4.90	4.21	3.14	2.61
10.0	198	75.7	33.5	20.2	14.0	12.1	7.64	4.94	4.26	3.78	2.76	2.31
20.0	105	41.4	20.1	13.7	10.8	7.82	4.87	3.64	2.97	2.56	2.03	1.66
50.0	48.5	21.7	12.8	7.48	5.36	3.68	2.54	1.90	1.84	1.45	1.26	1.04
100	29.3	11.1	6.33	3.87	2.77	2.04	1.48	1.25	1.03	0.91	0.87	0.74

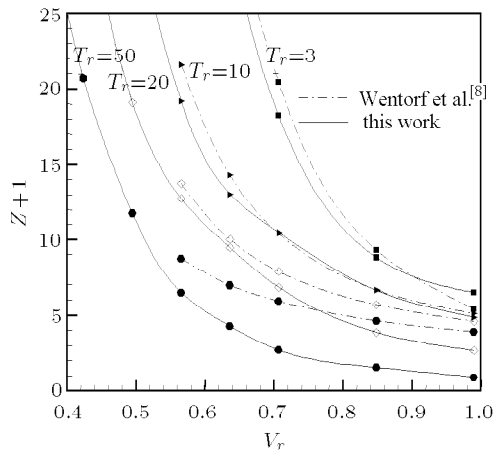


图 2 压缩因子的等温线图

Fig.2 Isotherms of the compressibility factor

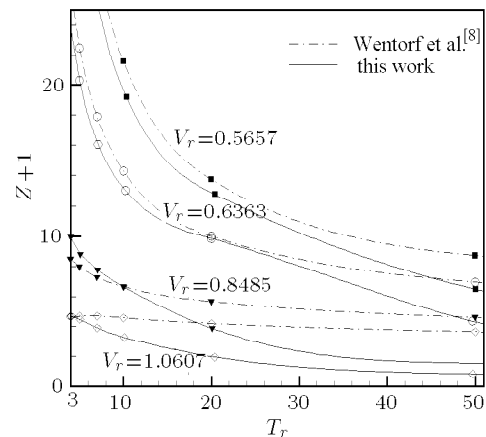


图 3 压缩因子的等体积线图

Fig.3 Isochores of the compressibility factor

围内系统可以完全用 LJD 理论来描述. 随着温度增加, 两者差值越大, 表明温度越高, 分子排列更加无

序, 分子排列不能形成规则的笼子结构, 系统不能使用 LJD 理论来描述.

从等体积线图中可以观察到, 温度较小 ($T_r < 10$) 且密度较大 ($V_r \leq 0.6363$) 时, MD 数据与 Wentorf 等 [8] 的数据相差不是特别大, 基本能够保持较一致的变化趋势, 表明此时系统状态接近 LJD 理论的液体状态. 温度较高 ($T_r > 10$) 或者密度相对较低 ($V_r > 0.6363$) 时, 随着 V_r 增大, MD 数据与 Wentorf 等的数值解差值逐渐增大, 表明此时系统有逐渐增多的空位, 系统结构更加接近于气态, 比液体结构具有更强的可压缩性. 从等温线图和等体积线图中可以确定 LJD 理论在研究高温高压气体状态方程时近似适用范围大致为 $T_r < 10$, $V_r < 0.85$ 的区域. 在此区域外, LJD 理论将不能反映系统真实状态, 计算结果与真实系统状况存在较大偏差. 因此基于 LJD 理论 Wentorf 数值解而得到的钱学森状态方程 (5),(6) 必然需要根据分子动力学实验结果进行改进.

径向分布函数是描述非晶系统结构的有力工具, 能够反映出参考粒子周围近程规律性, 考察径向分布函数也可以说明 LJD 理论在高温高压下是不完全适用的, 此时它已不能正确描述系统状态. 图 4 是不同条件下的归一化径向分布函数 $g^*(r)(g^*(r_r) = \rho(r_r)/\rho_V)$. 图中 I 的系统条件为 $T_r = 1.0$, $V_r = 0.6363$; II 的系统条件为 $T_r = 1.0$, $V_r = 1.4142$; III 的系统条件为 $T_r = 5.0$, $V_r = 1.4142$. 从图中可以看出在系统温度不高, 密度较大的时候, 系统结构呈现较显著的多近邻有序, 此时分子类似处于一笼子中, LJD 理论还基本能正确地描述系统状态 (如图中 I). 在系统温度较高, 或者密度较小时, 径向分

布函数仅在最近邻处出现一个较显著的峰, 此时系统分子排列已无多近邻有序结构 (图中 II 和 III), 故 LJD 理论的笼子模型在此范围内不能正确表达系统状态, 相应状态方程的解必然出现较大偏差.

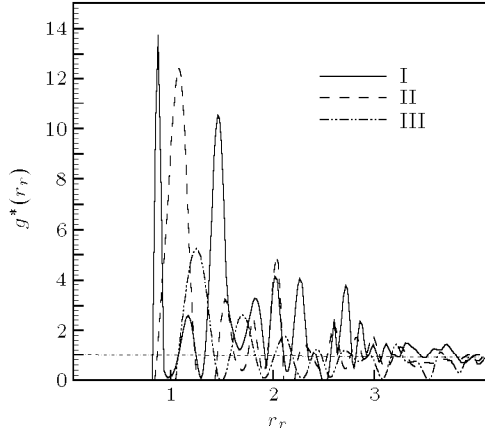


图 4 不同温度和压强下系统径向分布函数

Fig.4 Radius function of system for different temperatures and pressures

2.2 改进钱学森状态方程

基于高温高压气体状态方程的分子动力学精确解, 可以对钱学森状态方程进行修正. 如式 (5) 和式 (6) 所示的钱学森状态方程中 Z 可以表达为

$$Z = \frac{1}{\alpha \left(\frac{T}{\theta_I} \right)^a \left(\frac{V}{V^*} \right)^b - \beta} \quad (15)$$

要由状态方程的数值解研究高温高压气体状态方程的解析形式, 即要确定式 (15) 中的各参数. 各参数的确定方法如式 (16)~ 式 (18).

$$\frac{b}{a} = - \left. \frac{\partial \ln(T/\theta_I)}{\partial \ln(V/V^*)} \right|_{Z=\text{const}} \quad (16)$$

$$a(1 + Z\beta) = - \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial (T/\theta_I)} \right|_{\frac{V}{V^*}=\text{const}} \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{(1 + Z\beta)/Z}{(T/\theta_I)^a (V/V^*)^b} \quad (18)$$

确定 b/a 的方法如图 5 所示, 该图表示的是 MD 数据的等压缩因子线, 各直线是由最小二乘法拟合, 在计算中 Z 的范围为 2~100, 共采用了 44 个数据点. 由图可知当 $Z > 15$ 时, 各等压缩因子数据点成线性关系, 各直线斜率保持一致, 其均值为 -5.8, 平均绝对偏差率为 1.94%. 当压缩因子减小时各数据点不能保持严格的线性关系, 且其拟合直线斜率逐渐增大, 当 $Z = 2$ 时拟合直线斜率为 -3.33. 但直到 $Z = 6$, 拟合直线的斜率还比较接近 -5.8, 其值为

-5.1. 因此确定方程 (16) 中 b/a 值为 5.8. 该值在高温高压气体系统中基本保持不变, 表明 ς 中无量纲温度和无量纲密度的相互关联关系基本唯一. 在式 (6) 中其比值为 6.0, 与 MD 模拟得到的值基本相同.

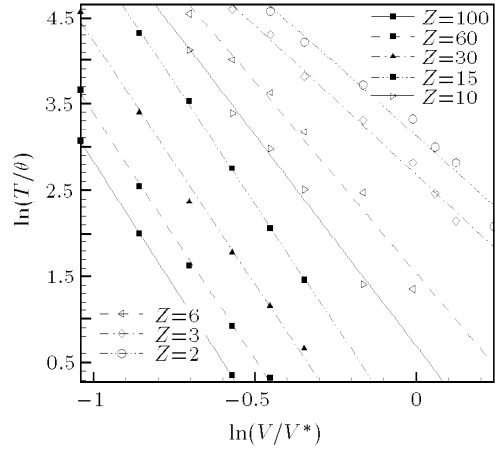


图 5 MD 数据等压缩因子线

Fig.5 Iso compressibility compactor of MD data for calculated b/a

在保持无量纲体积不变的情况下, 研究 Z 与无量纲温度之间的关系即可以确定 a, β 的值, 如式 (17). 图 6 为确定 a, β 的等体积线图, 当 $V_r < 0.9899$ 时, 拟合直线的斜率和截距基本保持不变, 综合考虑各个等体积线数据, 确定 $a = 0.60, \beta = 0.006$. 对 $T_r(3.0 \sim 100), V_r(0.3535 \sim 1.0607)$ 所有的数据计算式 (18) 的值, 并进行最小二乘拟合, 所得直线如图 7, 其斜率即为 α 值, 计算确定 $\alpha = 0.103$. 最终根

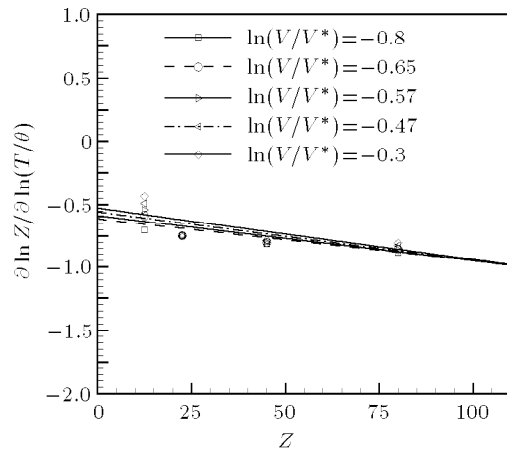


图 6 确定 a, β 值

Fig.6 Isochores for calculated a, β

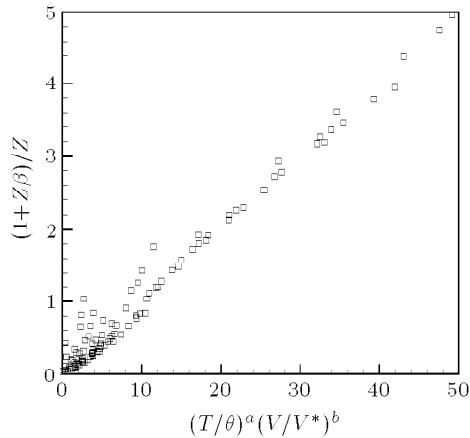


图 7 确定 α 值
Fig.7 Calculated α

据 MD 数据改进的钱学森状态方程为

$$Z = \frac{1}{0.103\zeta - 0.006} \tag{19}$$

$$\varsigma = \left(\frac{T}{\theta_I}\right)^{3/5} \left(\frac{V}{V^*}\right)^{7/2} \tag{20}$$

由式 (19) 和式 (20) 计算的压缩因子与 MD 值在 $T_r(2.0 \sim 100)$, $V_r(0.3535 \sim 0.9899)$ 范围内符合很好. 表 2 给出了两者的列表比较, 表中未列出数值是改进的钱学森方程计算结果与 MD 解偏差大于 50% 的数据点.

表 2 MD 解与改进的钱学森方程压缩因子对比表
Table 2 Comparison of compressibility factor form exact MD calculations and improved Tsien's EOS

$T_r \backslash V_r$		0.353 5	0.424 2	0.495 0	0.565 7	0.636 3	0.707 1	0.848 5	0.989 9
2.0		915	343.7	138.7	67.5	42.2	25.1	10.1	8.02 ^a
		—	—	135.5	64.7	39.1	25.3	13.0	7.83 ^b
3.0		583	221	90.0	52.4	30.9	19.2	9.40	7.47
		—	237	86.2	48.2	30.0	19.7	10.36	6.34
3.5		507	191	78.9	45.9	27.4	17.5	11.4	7.23
		—	192	76.0	43.1	27.0	17.7	9.49	5.85
4.0		448	168	70.7	40.8	25.0	16.1	10.91	6.94
		—	164	68.6	38.8	24.6	16.3	8.84	5.45
5.0		382	141	58.9	34.1	21.3	14.5	9.79	6.46
		—	132	58.2	33.2	21.2	14.5	7.73	4.89
7.0		274	104	44.7	26.2	17.1	12.3	8.76	5.86
		354	95.7	45.5	26.3	16.9	11.7	6.50	4.18
10.0		198	75.7	33.5	20.2	14.0	12.1	7.64	4.94
		207	70.2	35.3	20.6	13.6	9.56	5.43	3.54
20.0		105.1	41.4	20.1	13.7	10.84	7.82	4.87	3.64
		97.0	41.0	22.1	13.6	9.21	6.56	3.90	2.67
50.0		48.5	21.7	12.8	7.48	5.36	3.68	2.54	1.90
		45.7	21.9	12.7	8.10	5.66	4.16	2.64	1.97
100		29.3	11.1	6.33	3.87	2.77	2.04	1.48	1.25
		28.0	14.2	8.50	5.58	3.98	3.06	2.08	1.63

a: MD calculations, b: improved Tsien's EOS

2.3 其他热力学函数

根据钱学森状态方程 (11),(19),(20), 可以积分出系统内能和焓, 由此可以推导出系统任意热力学函数, 它们自构成一完备体系. 由热力学定律

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{21}$$

结合钱学森状态方程可以得到

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\frac{3kT}{5V} \frac{0.103\varsigma}{(0.103\varsigma - 0.006)^2} \tag{22}$$

式中 E 为系统每分子内能, 若 E_∞ 为理想气体每分子内能, 则系统每分子内能超值为

$$(E - E_\infty)_T = -\int_V^\infty \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{23}$$

将式 (22) 代入式 (23) 得

$$(E - E_\infty)_T = \frac{6}{35} \frac{kT}{0.103\varsigma - 0.006} \tag{24}$$

积分改进后的钱学森方程精确适用范围内的内能超值, 其结果与式 (24) 计算结果之差可以考察式 (24)

的精确程度, 计算表明将钱学森方程积分到 $V/V^* \rightarrow \infty$ 范围, 其内能超值误差最大不超过 10%, 因此按式 (23), 式 (24) 计算的内能超值是合适的. 同理也可以得到系统每分子焓超值

$$(H - H_\infty)_T = \frac{41}{35} \frac{kT}{0.103\zeta - 0.006} \quad (25)$$

在此基础上对热力学函数进行微分, 可以得到系统每分子比热超值和熵超值等热力学参数. 由于比热和熵是由内能和焓微分得到, 故它们的精度相对较低. 但是由以上可知, 钱学森状态方程是一个基本状态方程, 由它可以计算出系统所有热力学信息, 且它们具有内在一致性.

3 结 论

本文用 NVT-MD 方法研究高温高压气体的系统结构及其可压缩性, 确定了基于无量纲温度和无量纲密度表达的高温高压气体状态方程分子动力学数值解, 并根据分子动力学结果改进了钱学森高温高压气体状态方程. 总结如下:

(1) 要实现系统的 NVT-MD 模拟, 必须将系统与热浴进行耦合以达到系统所需要的温度. 且在高温高压系统中, 热浴的作用时间 t_r 不得小于 1.0.

(2) LJD 理论在研究高温高压气体状态方程时, 由于其过低估计了系统的可压缩性, 故计算的系统压力偏大, 该理论不能真实地反映出高温高压气体系统状态. 对比可以发现 LJD 理论仅在 $T_r < 10$, $V_r < 0.85$ 附近的小范围内与 MD 模拟符合较好.

(3) MD 或者 MC 的数值解是高温高压气体状态的精确解. 本文给出了 $T_r(1.0 \sim 100)$, $V_r(0.3535 \sim 1.4142)$ 范围内的高温高压气体状态方程 MD 数值解表.

(4) 根据 MD 研究结果, 改进了高温高压气体解析状态方程——钱学森方程, 钱学森状态方程是一个形式简单, 具有单一表征参数 ζ , 与具体物质无关的普适基本状态方程, 由该方程可以计算出系统内能、比热、焓和熵等一系列热力学函数. 改进后的钱学森状态方程消除了原方程计算基础的理论缺陷, 且在高温高压范围计算结果具有相当高的精度, 改进后的状态方程计算结果与 MD 数值在 $T_r(2.0 \sim 100)$, $V_r(0.3535 \sim 0.9899)$ 范围内的平均绝对偏差率不超过 10%.

钱学森状态方程是目前形式最为简单的高温高压气体显式状态方程, 与硝基甲烷的实验数据及理论计算对比可以发现改进后的钱学森状态方程计算

结果符合很好. 钱学森状态方程恰好适用于凝聚态炸药爆轰后状态范围内, 且便于耦合化学反应动力学进行理论计算.

参 考 文 献

- 1 Tsien HS. Thermodynamic properties of gas at high temperatures and pressures. *Jet Propulsion*, 1955, 25: 471~473
- 2 Fickett W, Davis WC. Detonation: Theory and Experiment. New York: Dover Publications, 2000
- 3 徐锡申, 张万箱. 实用物态方程理论导引. 北京: 科学出版社, 1986 (Xu Xishen, Zhang Wanxiang. Introduction of Practical Equation of State. Beijing: Science Press, 1986 (in Chinese))
- 4 Lennard-Jones JE, Devonshire AF. *Proceedings of the Royal Society of London Series A. Mathematical and Physical Science*, 1937, 160: 57~70
- 5 Weeks JD, Chandler D, Andersen HC. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, 54: 5237~5247
- 6 Ree FH. Equilibrium properties of high-density fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, 64: 4601~4605
- 7 Ross M. A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system. *Journal of Chemical Physics*, 1979, 71: 5
- 8 Wentorf JRH, Buehler RJ, Hirschfelder JO, et al. Lennard-Jones and Devonshire equation of state of compressed gases and liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 1950, 18: 1484~1500
- 9 周富信, 唐沧雅, 陈致英. LJD 状态方程的简便公式. 力学学报, 1983, 19(2): 179~183 (Zhou Fuxin, Tang Tsangya, Chen Zhiying. The simple formula of LJD equation of state. *Acta Mechanica Sinica*, 1983, 19(2): 179~183 (in Chinese))
- 10 Cowperthwaite M, Zwislner WH. The JCZ equations of state for detonation products and their incorporation into the TIGER code. In Sixth Symposium (International) on Combustion, 1976. 162~170
- 11 Zwanzig RW. High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22: 1420~1426
- 12 Alder BJ, Wainwright TE. Studies in molecular dynamics. ii. behavior of a small number of elastic spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 1960, 33: 1439~1451
- 13 Carnahan NF, Starling KE. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 51: 635~636
- 14 Verlet L, Weis JJ. Equilibrium theory of simple liquids. *Physical Review A*, 1972, 5: 939
- 15 Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications. Academic Press, 1996
- 16 Andersen HC. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72: 2384~2393

- 17 Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 511~519
- 18 Tsai DH. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 1979, 70: 1375~1382

(责任编辑: 刘俊丽)

AN IMPROVEMENT OF TSIEN'S EQUATION OF STATE IN HIGH-TEMPERATURE AND HIGH-PRESSURE GASES

Zhao Bo¹⁾ Cui Jiping Fan Jing

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract According to the general principle of molecular dynamics theory and the Lennard-Jones Devonshire(LJD) liquid theory, H.S.Tsien given an fundamental equation of state for gases at high temperatures and pressures. Tsien's EOS has physical foundation, high accuracy explicit temperature, and simple form. In this paper, we tested the applicability of LJD liquid theory in high-temperature and high-pressure gases by constant volume-temperature molecular dynamics, and obtained exact MD calculations for high temperature and pressure gases EOS. Based on the MD exact numerical solution. The AAD between theaso data and the improved Tsien's Eos results is less than 10%. in high density vesign.

Key words high-temperature and high-pressure gases, Tsien's equation of state, molecular dynamics, Lennard-Jones potential