

# 一种简化维里型状态方程预测高温甲烷 $PVT$ 关系\*

韩勇<sup>1)†</sup> 龙新平<sup>2)</sup> 郭向利<sup>1)</sup>

1)(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

2)(中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2014年3月26日收到; 2014年4月14日收到修改稿)

为满足描述爆轰环境下高温气体高温、中高压状态的需求, 本文提出了一种基于Lennard-Jones(LJ)势能函数的简化维里型状态方程Han-Long(HL). 应用HL状态方程计算了甲烷1000 K以上112组理论和实验数据, 计算所得体积平均绝对偏差约为1%, 最大误差为3.28%, 远低于DMW状态方程和BS状态方程的计算偏差. 采用HL状态方程计算了甲烷冲击试验的热力学数据, 计算所得体积偏差均小于3%. 结果表明, HL状态方程能够很好的描述高温甲烷的热力学状态.

**关键词:** 状态方程, Lennard-Jones势能函数, 甲烷, 高温

**PACS:** 05.70.Ce, 51.30.+i

**DOI:** 10.7498/aps.63.150505

## 1 引言

1873年, Van der Waals考虑分子间力的作用, 首先提出了第一个有实用意义的状态方程, 从而开辟了实际气体状态方程研究的新纪元<sup>[1]</sup>. 在随后的一百多年里, 不同领域的研究人员开发了近三千多个状态方程, 如RK状态方程<sup>[2]</sup>, BWRs状态方程<sup>[3]</sup>, MH状态方程<sup>[4]</sup>, PR状态方程<sup>[5]</sup>和Tait状态方程<sup>[6]</sup>等, 绝大多数是根据化工研究的需要而产生的, 因而其应用范围被限制在几百大气压范围内. 为满足地球科学研究的需求, 地球化学家自20世纪80年代以来, 开始发展高温、高压状态方程. 1981年Kerrick等<sup>[7]</sup>修正了RK状态方程, 使其压力应用范围扩展到1.5 GPa. 1992年Duan等<sup>[8]</sup>建立了Duan-Moller-Weare(DMW)状态方程, 该方程的应用范围能够达到2 GPa. 2007年, Zhang等<sup>[9]</sup>基于DMW状态方程, 根据压力范围(0—0.02 GPa, 0.2—10.0 GPa)给出了甲烷两套状态方程系数, 其将描述甲烷状态的的压力、温度范围分别扩展到10

GPa, 2573 K. Belonoshko和Saxena<sup>[10]</sup>针对多种气体提出了显容型维里方程, BS方程, 该方程可较好的再现压力、温度范围分别为400 MPa—187.265 GPa, 400—4400 K内甲烷的 $PVT$ 关系. 2011年, Galibin<sup>[11]</sup>提出了一种指数形式的维里状态方程, 并对甲烷在140—700 K范围的状态参数进行了计算, 结果符合较好. 这些高温、高压状态方程的出现, 有效解决了地球科学研究方面的需求, 但在描述爆轰环境下高温气体时, 仍然存在较大偏差. 这是由于爆轰环境下的高温气体随着爆轰产物的膨胀过程, 将经历高温、高压到高温、中压的热力学状态变化, 温度从数千K降低到1000 K左右, 压力从数十GPa降低到数十MPa. 为满足爆轰环境下高温气体描述的需求, 研究人员提出了多种状态方程形式, 如BKW<sup>[12]</sup>, VLW<sup>[13]</sup>和JCZ<sup>[14]</sup>等解析形式的状态方程, 这些状态方程主要基于炸药爆轰性能参数或高压冲击Hugoniot数据进行产物组分势参数调整, 其物理基础薄弱. 在描述爆轰产物气体膨胀后期的高温、中压状态时偏差较大. 基于微扰理

\* 国家自然科学基金(批准号: 11372291)和科技创新基金(批准号: KJCX-201202)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: y\_han76@126.com

论描述高温气体热力学状态的方法则给不出直接的显式形式, 所有的热力学函数都要用数值积分和数值微分计算, 不便于应用<sup>[15-17]</sup>.

本文提出了一种简化维里型状态方程HL, 用于描述爆轰环境下高温甲烷的PVT关系. 比较分析了HL, DMW和BS三种状态方程在计算高温甲烷气体PVT关系的优劣, 同时考察了HL状态方程描述甲烷冲击Hugoniot实验状态的有效性.

## 2 简化维里型状态方程HL

理论上, 任何气体的状态方程, 都可以用维里形式描述:

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

式中 $P$ 为压力,  $V_m$ 为摩尔体积,  $R$ 为摩尔气体常数,  $T$ 为温度;  $B(T)$ ,  $C(T)$ ,  $D(T)$ ..., 为第二、第三、第四..., 维里系数. 维里物态方程(1)具有清楚的物理意义, 方程中第一项对应理想气体; 第二项描述了两个分子的相互作用; 第三项考虑了三个分子的作用, 余此类推. 对于处在高温、中高压状态下的气体, 多分子同时碰撞相互作用的情况已不可忽略, 必须考虑高阶维里项. 但是, 随着维里系数阶数的提高, 计算的复杂性迅速增大, 甚至变得极其困难. Hu等<sup>[18]</sup>基于简单的硬球势计算了高阶维里系数, 其势函数形式不利于高温高压下实际气体的准确描述. Benjamin等<sup>[19,20]</sup>应用多体势函数针对多种气体的高阶维里系数进行了MC计算, 计算过程十分复杂, 不利于工程方面的应用. 因此, 本文建立了一种简化的维里型状态方程HL, 使其能够较好描述高温下超临界气体甲烷的PVT关系, 具体过程如下.

根据统计物理理论, 维里方程的第二维里系数的表达式为

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

式中 $N$ 为阿佛加德罗常数,  $u(r)$ 为气体分子间相互作用势能函数,  $k$ 为波尔兹曼常数. 研究表明, LJ势能函数能够较好的表征多种气体分子间的相互作用<sup>[9,21-23]</sup>. 本文研究中采用LJ势能函数形式, 具体形式为

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

式中,  $\epsilon$ 为势阱深度,  $\sigma$ 为势能函数为零时对应的分子间半径.  $4\epsilon(\sigma/r)^{12}$ 代表排斥力对势能所做的贡献, 排斥力指数选用12, 反映着排斥力变化的陡峭, 只有在距离很小时, 该项才会显著增长;  $-4\epsilon(\sigma/r)^6$ 代表吸引力对势能所做的贡献. 无量纲第二维里系数 $B^*$ 表示为

$$B^* = \frac{B(T)}{b_0}, \quad (4)$$

式中 $b_0 = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3$ . 文献<sup>[24]</sup>中已将LJ形式势能函数的 $B^*$ 通过下式计算获得:

$$B^* = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{-2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) T^{*-(2j+1)/4}. \quad (5)$$

无量纲温度 $T^* = kT/\epsilon$ . 韩勇等则利用变步长辛卜生(Simpson)求积法近似计算了 $B^*$ , 两种方法计算所得结果十分符合<sup>[25]</sup>.

对于维里方程的无量纲第三阶、第四阶、第五阶系数, Barker等<sup>[26]</sup>基于LJ势能函数, 进行了精确的理论计算, 其以表格形式列出了 $T^*$ 在特定温度时的系数值, 不利于日常研究工作的需要. 胡绍鸣等<sup>[27]</sup>根据Barker理论计算值, 针对第四阶、第五阶维里系数给出了有限级数形式经验表达式, 但在部分无量纲温度范围时, 计算误差较大, 与理论值相比, 有的甚至达到20%. 本文通过非线性优化方法, 基于Barker理论计算的结果, 以解析函数形式表达了第三阶、第四阶无量纲维里系数; 对于更高阶维里系数, 本文通过简化的组合函数进行表达, 具体见HL状态方程

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + wB^* + w^2C^* + w^3D^* + [w^4E^* + (a + bT^*)w^c], \quad (6)$$

式中,  $B^*$ 根据(5)式计算,

$$C^* = c_1T^{*c_2} + c_3T^{*c_4} + c_5T^{*c_6} + c_7T^{*c_8} + c_9T^{*c_{10}},$$

$$D^* = d_1T^{*d_2} + d_3T^{*d_4} + d_5T^{*d_6} + d_7T^{*d_8} + d_9T^{*d_{10}},$$

$$E^* = e_1T^{*e_2} + e_3T^{*e_4},$$

$$w = \frac{b_0}{V_m}.$$

$c_1-c_{10}$ ,  $d_1-d_{10}$ ,  $e_1-e_4$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ 具体数值见表1所示. 第三阶、第四阶无量纲维里系数的拟合曲线与文献计算值的比较和误差百分比分别如图1、图2所示. 第三阶无量纲维里系数计算值与文献值最大误差出现在 $T^* = 2.2$ , 误差值为1.97%; 第四

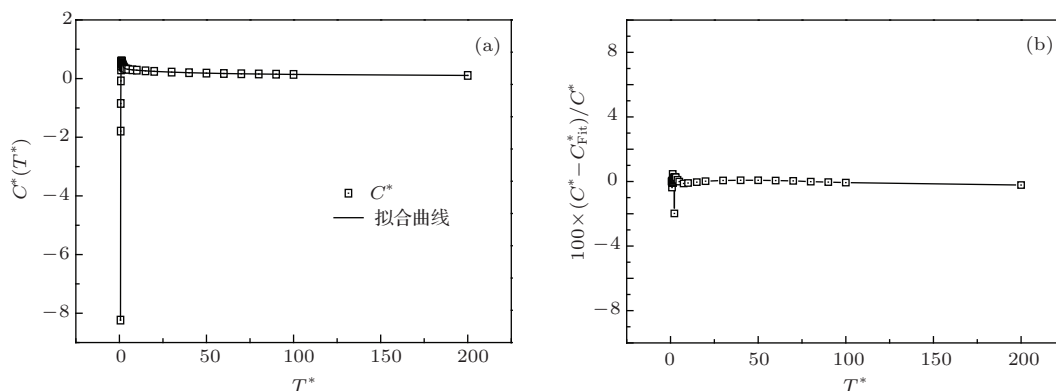


图1 第三阶无量纲维里系数 (a) 拟合曲线与文献计算值比较; (b) 拟合曲线数据与文献计算至误差百分比

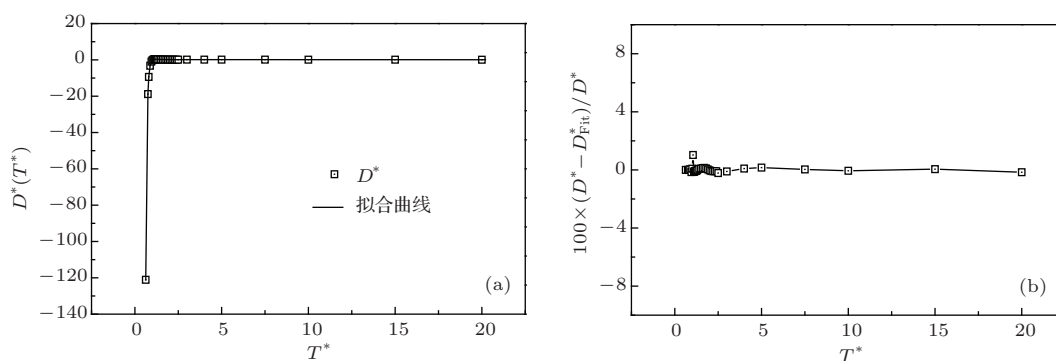


图2 第四阶无量纲维里系数 (a) 拟合曲线与文献计算值比较; (b) 拟合曲线数据与文献计算至误差百分比

阶无量纲维里系数计算值与文献值最大误差出现在  $T^* = 1.05$ , 误差值为 1.03%. 在高温条件下, 如凝聚相炸药和气相气体爆轰的温度范围 (通常大于 1000 K), 误差接近于零.

表1 各阶无量纲维里系数拟合公式的常数

系数	数值	系数	数值	系数	数值
$c_1$	-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	$e_3$	0.2708
$c_4$	-0.85487	$d_4$	-1.14947	$e_4$	-1.0019
$c_5$	2.08033	$d_5$	2.09534	$a$	-0.002431
$c_6$	-0.51631	$d_6$	-0.84757	$b$	0.0001776
$c_7$	2.02825	$d_7$	2.81486	$c$	3.608
$c_8$	-2.15543	$d_8$	-4.4448		
$c_9$	-0.12489	$d_9$	-0.30669		
$c_{10}$	-7.65161	$d_{10}$	-11.36945		

### 3 结果与讨论

HL 状态方程计算甲烷高温 PVT 关系时, 需要用到甲烷的 LJ 势参数. 由于状态方程形式的不同,

在不同文献中甲烷采用的势参数值并不完全相同, 如表 2 所示. 因此, 结合 HL 状态方程形式, 微调甲烷的 LJ 势参数值是合理的.

表2 本文所采用甲烷势参数值与文献值比较

$(\epsilon/k)K$	$b_0/(ml/mol)$	文献
154.0	63.40	[8]
140.94	64.72	[9]
147.5	64.43	[28]
139.571	65.17	[29]
147.94	65.43	[30]
149.0	67.21	本文

令:

$$\text{Error} = (V_{\text{exp}} - V_{\text{HL}}) / V_{\text{HL}} \times 100\%,$$

$$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(V_{\text{exp}} - V_{\text{HL}}) / V_{\text{HL}}| \times 100\%.$$

采用本文所提出的 HL 状态方程计算高温甲烷的 PVT 关系见表 3 所示. 计算 112 个数据点的 AAD 为 1%, 当温度为 1116.6 K, 压力为 0.14953 GPa 时, 计算体积最大偏差为 3.28%. 表 3 中同时

表3 HL, DMW, BS 三种状态方程计算甲烷高温 PVT 关系  
(No.1—66 MD 数据来源于参考文献 [8], No.67—112 MD 数据来源于参考文献 [10])

No.	T/K	P/GPa	V/(cm <sup>3</sup> /mol)				No.	T/K	P/GPa	V/(cm <sup>3</sup> /mol)			
			MD	DMW	BS	HB				MD	DMW	BS	HB
1	1214	1.8935	30.000	30.26	29.45	29.77	57	2104.4	1.35735	40.000	41.02	40.08	40.04
2	1128.6	0.02819	360.00	357.79	780.60	361.29	58	2448.2	1.55133	40.000	41.3	40.22	39.97
3	1612.4	0.04074	360.00	361.27	563.42	361.5	59	1008.1	1.03722	35.000	35.32	34.46	34.83
4	2314.6	0.05872	360.00	361.51	426.15	362.1	60	1176.6	1.18636	35.000	35.48	34.29	34.71
5	1223.1	0.06676	180.00	179.86	328.56	182.87	61	1362.6	1.35438	35.000	35.60	34.11	34.54
6	1504	0.08332	180.00	178.44	275.88	182.36	62	1582.4	1.53025	35.000	35.90	34.13	34.53
7	1840	0.10356	180.00	179.39	237.65	181.07	63	1869.1	1.73178	35.000	35.8	34.38	34.69
8	2250.6	0.12613	180.00	180.65	213.35	182.31	64	2208	2.00991	35.000	35.98	34.33	34.49
9	2761	0.15518	180.00	180.64	194.10	182.13	65	2892.7	2.24388	35.000	38.15	36.41	36.1
10	3376.9	0.18946	180.00	181.19	180.77	182.35	66	1193.8	2.0041	30.000	29.56	28.81	29.1
11	1001.5	0.08805	120.00	121.24	236.05	123.85	67	1091.4	0.75006	40.000	40.14	40.13	40.26
12	1211.6	0.10964	120.00	120.03	197.56	122.95	68	1196.8	0.81556	40.000	40.25	40.07	40.25
13	1468.3	0.13676	120.00	119.34	169.49	121.53	69	1301.2	0.883	40.000	40.29	39.97	40.18
14	1796.4	0.1692	120.00	119.08	151.13	121.28	70	1093.2	1.06006	35.000	35.54	34.98	35.37
15	2175.1	0.20736	120.00	118.48	138.48	120.56	71	1204.3	1.19436	35.000	35.19	34.44	34.86
16	2660.3	0.25036	120.00	119.98	131.32	121.8	72	1300.3	1.1938	35.000	36.09	35.28	35.7
17	3234.6	0.30711	120.00	119.41	124.40	120.86	73	1214.4	1.89349	30.000	30.26	29.44	29.77
18	1116.6	0.14953	90.000	90.79	139.23	92.95	74	1741.7	2.42146	30.000	31.08	29.6	29.93
19	1330.6	0.18381	90.000	89.74	122.47	91.94	75	2372.1	2.95379	30.000	32.13	30.11	30.27
20	1577.6	0.22332	90.000	88.81	111.44	91.0	76	2952.1	3.49193	30.000	32.65	30.31	30.21
21	1010.1	0.52325	45.000	45.33	46.079	45.24	77	3523.8	3.89823	30.000	33.42	30.87	30.49
22	1128.2	0.58339	45.000	45.45	45.83	45.19	78	4210.3	4.37792	30.000	34.15	31.46	30.72
23	1265.7	0.65467	45.000	45.52	45.54	45.08	79	1208.8	3.44015	25.000	24.94	24.55	24.64
24	1474.4	0.75083	45.000	45.12	45.59	45.21	80	1840	4.3292	25.000	25.92	24.64	24.82
25	1700.6	0.85929	45.000	45.29	45.51	45.15	81	2368.2	5.01324	25.000	26.69	24.8	24.94
26	2003.7	0.99061	45.000	45.73	45.75	45.29	82	3035.8	5.79811	25.000	27.55	25.1	25.09
27	2329.1	1.15079	45.000	45.75	45.56	44.98	83	3563.1	6.43844	25.000	28.05	25.27	25.1
28	2768.7	1.3101	45.000	46.63	46.38	45.49	84	4232.7	7.09839	25.000	28.77	25.67	25.27
29	3229.7	1.52277	45.000	46.71	46.30	45.15	85	1121.7	7.49296	20.000	18.67	19.72	19.61
30	1053.8	0.73979	40.000	40.40	39.85	39.98	86	1885.7	9.25539	20.000	19.19	19.65	19.66
31	1127.4	0.81387	40.000	39.99	39.23	39.44	87	2426.4	10.383	20.000	20.09	19.68	19.71
32	1222.3	0.86384	40.000	40.31	39.40	39.63	88	3030.2	11.4731	20.000	21.1	19.8	19.81
33	1880.7	0.26971	90.000	88.46	104.19	90.51	89	3678.9	12.6366	20.000	21.93	19.93	19.86
34	2266.1	0.31562	90.000	90.52	101.74	92.37	90	4209.8	13.4066	20.000	22.6	20.12	19.97
35	2698.1	0.38108	90.000	89.88	97.34	91.42	91	1173.4	22.2418	15.000	12.04	15.03	14.91
36	1015.9	0.20535	70.000	70.35	95.43	71.69	92	1777	24.0442	15.000	—	15.05	14.97
37	1332.6	0.27508	70.000	70.43	84.79	71.67	93	2488.9	26.1675	15.000	19.37	15.08	15.04
38	1773.2	0.37231	70.000	69.71	78.60	71.27	94	3042.9	28.0655	15.000	19.27	15.06	15.03
39	2128.6	0.44649	70.000	69.97	76.55	71.26	95	3492.7	30.6225	15.000	17.91	14.89	14.87
40	2573.1	0.5412	70.000	70.02	74.79	70.94	96	4369.3	33.983	15.000	12.2	14.82	14.78
41	3090.3	0.64192	70.000	70.64	74.17	71.16	97	1236.8	40.8258	13.000	—	12.96	12.9
42	1140.8	0.31225	60.000	60.33	69.41	61.05	98	1765	42.5522	13.000	15.9	12.98	12.91
43	1346.1	0.3719	60.000	60.39	66.97	60.95	99	2349.6	44.4777	13.000	11.52	13	12.96
44	1605.7	0.44279	60.000	59.93	65.54	61.07	100	2895.5	46.2077	13.000	17.81	13.03	13
45	1913.6	0.53412	60.000	59.72	63.90	60.58	101	3740.2	48.9166	13.000	—	13.06	13.04
46	2278.7	0.62583	60.000	60.35	63.69	60.92	102	4143.8	50.4988	13.000	17.47	13.06	13.03
47	2718.4	0.73536	60.000	60.92	63.57	61.13	103	1232.5	81.274	11.000	15.39	10.96	10.99
48	3223.9	0.87539	60.000	60.86	62.87	60.62	104	1748	83.1603	11.000	—	10.96	10.95
49	1072.1	0.43402	50.000	50.25	52.81	50.37	105	2455.9	85.7287	11.000	—	10.97	10.95
50	1268.6	0.51788	50.000	50.27	51.89	50.16	106	2966.7	87.5879	11.000	11.89	10.98	10.96
51	1524.3	0.62209	50.000	50.44	51.34	50.04	107	3535.9	89.5964	11.000	10.33	10.99	10.97
52	2193.5	0.86681	50.000	50.49	51.45	50.31	108	4292.7	92.4208	11.000	16.03	10.99	10.98
53	2626.4	1.00597	50.000	51.26	52.03	50.73	109	1192.1	179.571	9.0000	—	9.046	9.198
54	3130.9	1.19288	50.000	51.42	51.92	50.43	110	1781.2	182.024	9.0000	13.88	9.036	9.105
55	1310.4	0.90829	40.000	40.61	39.59	39.82	111	2304.4	184.188	9.0000	15.88	9.027	9.072
56	1794.5	1.19011	40.000	40.97	39.81	39.93	112	3045.8	187.265	9.0000	—	9.014	9.043

表4 HL 状态方程计算甲烷冲击试验的 PVT 关系

P/GPa	T/K	V/(cm <sup>3</sup> /mol)		
		试验值	文献计算值 error/% <sup>[9]</sup>	本文计算值 error/%
4.6	728	21.68	21.63(-0.23)	21.55(-0.60)
15.9	1912	17	17.22(1.29)	16.85(-0.88)
29.4	3268	14.9	15.93(6.91)	14.95(0.34)
60.0	6528	12.7	14.40(13.39)	12.98(2.20)
62.2	3626	12	13.63(13.58)	12.15(1.25)
84.4	3906	11	12.78(16.18)	11.21(1.91)
119.6	4438	9.97	11.91(19.46)	10.24(2.71)

列出了采用 DMW 状态方程和 BS 状态方程的计算结果. 由表 3 可得, DMW 适宜描述压力较低时甲烷的热力学状态, 在高压状态下, 如 10 GPa 以上, 体积计算偏差很大, 甚至无有效解. 温度为 2304.4 K, 压力为 184.188 GPa 时, 计算体积误差达 76%. BS 状态方程则适宜描述压力较高时甲烷的热力学状态, 当压力较低时, 如 100 MPa 量级时, 体积计算偏差很大, 计算 112 个数据点的 AAD 达 9.4%, 当温度为 1128.6 K、压力为 0.02819 GPa 时, 最大误差达到 116.8%. 由此可得, 在描述爆轰环境下高温甲烷的热力学状态时, HL 状态方程明显优于 DMW, BS 状态方程.

为进一步验证 HL 状态方程描述高温、高压甲烷状态的有效性, 本文应用 HL 状态方程计算了甲烷冲击试验下的热力学数据, 并与文献 [9] 计算值进行了比较, 见表 4 所示. 随着冲击压力的增加, 文献计算值偏差逐渐变大, 压力为 29.4 GPa 时, 体积计算偏差达 6.91%, 压力为 60 GPa 时, 误差达 13.39%. 采用 HL 状态方程计算的体积误差均小于 3%, 表明 HL 状态方程也能够很好的描述甲烷的冲击试验状态.

## 4 结 论

本文提出了一种描述高温甲烷状态的简化维里型状态方程 HL, 该状态方程的第二阶、第三阶和第四阶无量纲维里系数值与文献理论计算值符合很好. 高阶函数以组合函数形式近似表达. 通过与甲烷的文献数据和冲击实验数据的比较可得, 与 DMW 状态方程、BS 状态方程相比, HL 状态方程能够很好的描述爆轰环境下高温甲烷的热力学状态.

## 参考文献

[1] Han X H, Chen G M, Wang Q, Cui X L 2005 *Natural Gas Chemical Industry* **30** 52 (in Chinese) [韩晓红, 陈光

明, 王勤, 崔晓龙 2005 天然气化工 **30** 52]  
 [2] Redlich O, Kwong N S 1949 *Chem. Rev.* **44** 233  
 [3] Starling K E, Han M S 1972 *Hydrocarbon Processing* **51** 129  
 [4] Martin J J, Hou Y C 1955 *AIChE J.* **1** 142  
 [5] Peng D Y, Robinson D B 1976 *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** 59  
 [6] Li M, Chen C L, Sun J X, Tian R G, Xiao J R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3795  
 [7] Kerrick D M, Jacobs G K 1981 *Am. J. Sci.* **281** 735  
 [8] Duan Z H, Muller N, Weare J H 1992 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56** 3839  
 [9] Zhang C, Duan Z H, Zhang Z G 2007 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** 2036  
 [10] Belonoshko A, Saxena S K 1991 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55** 3191  
 [11] Galibin N S 2011 *High Temperature* **49** 199  
 [12] Mader C L 2008 *Numerical modeling of explosives and propellants* (New York: CRC Press) p453  
 [13] Wu X, Long X P, He B, Jiang X H 2008 *Science in China (Series B: Chemistry)* **38** 1129 (in Chinese) [吴雄, 龙新平, 何碧, 蒋小华 2008 中国科学 **38** 1129]  
 [14] Sun C W, Wei Y Z, Zhou Z K 2000 *Applied Detonation Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) p323 (in Chinese) [孙承纬, 卫玉章, 周之奎 2000 应用爆轰物理 (北京: 国防工业出版社) 第 323 页]  
 [15] Marvin B 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 535  
 [16] Zhao Y H, Liu H F, Zhang G M, Zhang G C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 123401 (in Chinese) [赵艳红, 刘海风, 张弓木, 张广财 2011 物理学报 **60** 123401]  
 [17] Zhao Y H, Liu H F, Zhang Q L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 230509 (in Chinese) [赵艳红, 刘海风, 张其黎 2012 物理学报 **61** 230509]  
 [18] Hu J W, Yu Y X 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 086404  
 [19] Benjamin K M, Schultz A J, Kofke D A 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 7810  
 [20] Benjamin J, Robert H, Eckard B, Eckhard V 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 084308  
 [21] Khasare S B 2011 *Chin. Phys. B* **20** 085101  
 [22] Khasare S B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 045102  
 [23] Galashev A Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 123602  
 [24] Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York Press) p34  
 [25] Han Y, Long X P, Huang Y M, Jiang Z H 2009 *Chinese Journal of Energetic Materials* **17** 547 (in Chinese) [韩勇, 龙新平, 黄毅民, 蒋治海 2009 含能材料 **17** 547]

- [26] Barker J A, Leonard P J, Pompe A 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 4206 *Phys.* **125** 074510
- [27] Hu S M, Li C F 1993 *Computers and Applied Chemistry* **10** 115 (in Chinese) [胡绍鸣, 李辰芳 1993 计算机与应用化学 **10** 115]
- [28] Docherty H, Galindo A, Vega C, Sanz E 2006 *J. Chem.*
- [29] Shmulovich K I, Tereschenko E N, Kalinichev A G 1982 *Geokhimiya* **11** 1598
- [30] Jorgensen W L, Madura J K, Swenson C J 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 6638

## Prediction of methane $PVT$ relations at high temperatures by a simplified virial equation of state\*

Han Yong<sup>1)†</sup> Long Xin-Ping<sup>2)</sup> Guo Xiang-Li<sup>1)</sup>

1) (Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

( Received 26 March 2014; revised manuscript received 14 April 2014 )

### Abstract

In order to meet the demand of describing the supercritical gas under high temperature and medium-high pressure conditions, such as in detonation circumstance, a simplified virial equation of state (EOS), named Han-Long (HL), is presented, which is based on Lennard-Jones potential function. One hundred and twelve sets of theoretical data for methane above 1000 K are calculated using HL EOS. We obtain that the volume average absolute deviation (AAD) is about 1% and the maximum error is 3.28%; this error is far lower than the calculation deviation of DMW (Duan-Moller-Weare) EOS and BS (Belonoshko-Saxena) EOS. The shockwave data of methane is also calculated by HL EOS and the AAD are less than 3%. Results show that HL EOS can well describe the thermodynamic state of CH<sub>4</sub> at high temperatures.

**Keywords:** equation of state, Lennard-Jones potential function, methane, high temperatures

**PACS:** 05.70.Ce, 51.30.+i

**DOI:** 10.7498/aps.63.150505

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11372291), and the Innovation Foundation of Institute of Chemical Materials, China ( Grant No. KJCX-201202).

† Corresponding author. E-mail: [y\\_han76@126.com](mailto:y_han76@126.com)