

基于统计物理的爆轰产物物态方程研究

赵艳红[†] 刘海风 张弓木

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)
(2006 年 11 月 20 日收到, 2007 年 2 月 28 日收到修改稿)

用 van der Waals 等效单组分流体模型和 Ross 硬球微扰理论软球修正模型, 计算爆轰气相产物的状态方程, 用石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态描述凝聚成分, 由 Gibbs 自由能最小确定不同状态下的凝聚产物相态. 对爆轰产物混合系统采用 Gibbs 自由能最小原理, 通过化学平衡方程组求解炸药爆轰产物系统的平衡组分, 计算结果与 Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) 和 Lennard-Jones-Devonshire 结果相近. 使用该理论对炸药的爆轰参数做了预言, 与 BKW, Jones-Wilkins-Lee (JWL) 的计算结果比较后发现, 对于高密度炸药, 这几种方法的计算结果与实验值都符合很好. 对于低密度炸药, 所得计算结果比 BKW, JWL 的结果更接近实验值.

关键词: 爆轰产物, 物态方程, 化学平衡方程组

PACC: 6120

1. 引 言

爆轰产物的状态方程对描述炸药爆轰性质至关重要. 从 20 世纪 40 年代开始, 美国、法国和前苏联在爆轰产物物态方程研究领域做了大量的工作. 他们根据半经验理论及方法, 给出了大量数学物理模型^[1], 如 Jones-Wilkins-Lee (JWL), Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW), Lennard-Jones-Devonshire (LJD), Weeks-Chandler-Anderson (WCA) 等, 并发展了有关的计算方法及计算程序, 如 BKW, APPEGE, RUBY, LAMINEUR, TIGER, CHEQ 程序都能较成功地解决这一领域的一些问题. 其中 BKW, APPEGE, RUBY, LAMINEUR, TIGER 等 Fortran 程序中采用了 BKW 状态方程, 而 CHEQ 程序中应用了 20 世纪 70 至 80 年代发展起来的液体微扰理论, 并且用石墨、金刚石和液碳 3 种相态来描述凝聚成分, 但这些程序公开发表的并不多.

Mader^[2]对 BKW 状态方程做了较多的理论研究. 利用 BKW 状态方程能求出爆轰 Chapman-Jouguet (CJ) 点的爆轰速度(爆速)、爆轰压力(爆压)和爆轰温度(爆温), 但是计算出的爆温和实验值差别比较大, 而且它需要拟合两组炸药的实验数据. 然而, 即使采用两组实验拟合, CJ 点爆速的误差仍然达到

500 m/s. Fickett 等^[3]试图用 LJD 状态方程及相似解理论, 把单组分状态方程推广到混合物, 并比较了各种不同的混合原理, 但结果不如 BKW 方程与实验符合得好^[1].

WCA 理论^[4]将分子间的相互作用势分为排斥部分和吸引部分, 并用硬球液体代替软排斥参考液体来计算液体的热力学性质. WCA 理论只需考虑到一级微扰近似即可(收敛性很好). Ree^[5]修正的 WCA 理论仍采用硬球模型, 即用一个直径为 d 的硬球势来代表参考势, 这一点有待改进. Ross^[6]变分理论考虑了软球修正, 即考虑到参考势的排斥力并不像硬球那样完全不可压缩, 因此更接近体系的真实情况.

我们的目的是编制一个与组分有关的、仅由组分参数确定产物状态方程参数的程序. 一旦各种产物的势函数确定后, 就可以对任意的炸药进行计算, 而不需要其他的任何实验数据, 因此具有较强的预测能力, 这对研制新的炸药有很大的帮助.

本文采用了 van der Waals 等效单组分流体 (vdW1f) 模型和 Ross 硬球微扰理论软球修正模型, 计算爆轰气相产物的状态方程. 以石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态描述凝聚成分, 由 Gibbs 自由能最小原理确定不同状态下的凝聚产物相态. 根据这套状态方程自编了类 CHEQ

[†] E-mail: zhao_yanhong@iapcm.ac.cn

程序,并对炸药的爆轰参数做了预言。

2. 化学平衡方程组

炸药爆轰产物在爆轰波后达到热力学状态,随压力和温度变化准静态地维持着热力学平衡,产物的组分满足 Gibbs 自由能最小原理.根据此原理确定混合物的平衡组分一般有线形方法^[2,7]和最速下降法^[8]两种方法.在计算高密度炸药的平衡组分时,因为线性方法比较简单,因此得到了广泛的应用.从文献[7]中可以看到线性方法中方程组的维数为 $t + c + 1$,当固体产物的摩尔数变为零时,方程组中关于固体产物的方程未知数的个数大于方程的个数,无法进行正常求解,因此这种方法有比较大的局限性.为避免这一问题,在本文中引入最速下降法.最速下降法中线形方程组的维数为 $c + 1$,其中 c 是产物的元素种类,根据质量守恒定律可知,在化学反应过程中 c 是不会变化的,因此方程组较稳定,可以解任意产物的平衡方程.

考虑一个有 t 种可能组分的系统,其中包括 s 种气体, p 种固体物质,它们由 c 种不同的化学元素组成.化学反应满足质量守恒定律,即反应物中各元素的原子数与生成物中各元素的原子数相等,即

$$\sum_{i=1}^t a_{ij}n_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, c), \quad (1)$$

式中 a_{ij} 表示第 j 种元素在第 i 种组分分子式中的原子数, n_i 为第 i 种组分的摩尔数, b_j 是系统中第 j 种元素的总摩尔数.

令 $X = (n_1, n_2, \dots, n_t)$, $Y = (n_1^0, n_2^0, \dots, n_t^0)$,爆轰产物(包括固体和气体)的总 Gibbs 自由能表示为

$$F(X) = \sum_{i=1}^t \varphi_i, \quad (2)$$

式中 φ_i 为第 i 种产物的自由能, n_i 和 n_i^0 分别是第 i 种组分迭代后和迭代前的摩尔数.

将自由能 $F(X)$ 在组分初始点 Y 处进行 Taylor 展开,

$$\begin{aligned} Q(X) = F(X) &+ \sum_{i=1}^t \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{X=Y} \Delta_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{k=1}^t \left. \frac{\partial^2 F}{\partial n_i \partial n_k} \right|_{X=Y} \Delta_i \Delta_k, \quad (3) \end{aligned}$$

式中 $\Delta_i = n_i - n_i^0$.由质量守恒定律(1)和(3)式可构成求条件极值问题,

$$\alpha(X) = Q(X) + \sum_{j=1}^c \pi_j \left(- \sum_{i=1}^t a_{ij}n_i + b_j \right), \quad (4)$$

其中 π_j 为 Lagrange 因子.由 $\frac{\partial G}{\partial n_i} = 0$ 得

$$n_i = -\varphi_i(Y) + (n_i^0/n^0)n + \left(\sum_{j=1}^c \pi_j a_{ij} \right) n_i^0. \quad (5)$$

令

$$h_{jk} = h_{kj} = \sum_{i=1}^t (a_{ij}a_{ik})n_i^0 \quad (j, k = 1, 2, \dots, c), \quad (6)$$

将(6)和(1)式代入(5)式,整理后可得到关于 $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_c$ 的 $c + 1$ 维线性方程组(具体推导方法可参见文献[8])

$$\begin{aligned} &h_{1j}\pi_1 + h_{2j}\pi_2 + \dots + h_{cj}\pi_c + b_j u \\ &= \sum_{i=1}^t a_{ij}\varphi_i(Y) \quad (j = 1, 2, \dots, c), \quad (7) \\ &b_1\pi_1 + b_2\pi_2 + \dots + b_c\pi_c + 0 \cdot u \\ &= \sum_{i=1}^t \varphi_i(Y). \end{aligned}$$

将计算出的未知数代入(5)式,若得到的 n_i 都大于零,则可作为下一次迭代的初始值,否则按照最速下降法的规则,用 $\delta\Delta_i$ 代替 Δ_i 作为步长, δ 的选取应使 n_i 都大于零,且使

$$\frac{dF(\delta)}{d\delta} < 0.$$

对任一给定 (P, T) ,可假设一组较合理的平衡初值 n_i^0 ($i = 1, 2, \dots, t$),用 vdWlf 模型和 Ross 硬球微扰理论软球修正模型,求得爆轰气相产物的自由能,由修正的 Murnaghan 状态方程求出固体的自由能,代入化学平衡方程组进行迭代求解.当迭代误差 $\epsilon = \sum_{i=1}^t |n_i^0 - n_i| < 10^{-8}$ 时,即可认为定出了某一热力学平衡态.

3. 爆轰产物的物态方程模型

炸药爆轰产物混合系统的 Helmholtz 自由能可写为^[9,10]

$$\begin{aligned} &A(n_c, \{n_i\}, V, T) \\ &= A_f(\{n_i\}, V, T) + A_c(n_c, V, T), \quad (8) \end{aligned}$$

式中 A_f, A_c 分别为流体和固体的 Helmholtz 自由能, $\{n_i\}$ 表示流体中各组分的摩尔数,流体自由能又可表示为不考虑分子间相互作用贡献的相应理想气体的自由能 A_{id} 和体系分子间相互作用贡献的超额自由能 A_{im} 之和^[11],即

$$A_i(\{n_i\}, V, T) = A_{id}(\{n_i\}, V, T) + A_{im}(\{n_i\}, V, T). \quad (9)$$

3.1. 气相产物的状态方程

对于理想气体部分的 Helmholtz 自由能, 采用基于 Rosswi(单原子) Pennington 和 Kobe(双原子) 谐振子-刚性转子近似(多原子)等理论计算给出的拟

合函数结果^[2]

$$S^0 = a^* + b^* T + c^* T^2 + d^* T^3, \\ H - H^0 = \frac{b^* T^2}{2} + \frac{2c^* T^3}{3} + \frac{3d^* T^4}{4} + e^*, \quad (10)$$

$$\frac{F - H^0}{T} = - \left(a^* + \frac{b^* T}{2} + \frac{c^* T^2}{3} + \frac{d^* T^3}{4} \right) + \frac{e^*}{T},$$

式中各参数的取值见表 1.

表 1 理想气体状态方程中各拟合参数的取值

产物	$a^*/10^1$	$b^*/10^{-2}$	$c^*/10^{-6}$	$d^*/10^{-10}$	$e^*/10^3$	$H^0/10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
N ₂	4.39234	1.22256	-2.37900	1.79832	1.13916	0
CO	4.53308	1.23816	-2.41640	1.82818	1.21159	-113.809
CO ₂	4.74811	1.95446	-3.72129	2.77030	0.74628	-393.163
H ₂ O	4.25884	1.48081	-2.63918	1.92000	1.34280	-238.937
O ₂	4.70309	1.28715	-2.50022	1.90157	1.03538	0
H ₂	2.97035	1.14383	-2.20122	1.67761	1.17590	0
NH ₃	4.20181	1.91166	-3.16433	2.19780	1.20696	-39.1958
CH ₄	3.87568	2.36401	-3.70796	2.47071	1.04240	-66.9442
NO	4.84149	1.26939	-2.49460	1.89321	1.20920	89.8601

假定流体中各组分分子间相互作用势

$$\phi_{ij}(r) = \epsilon_{ij} \left\{ \frac{6}{\alpha_{ij} - 6} \exp \left[\alpha_{ij} \left(1 - \frac{r}{r_{ij}^*} \right) \right] - \frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij} - 6} \left(\frac{r}{r_{ij}^*} \right)^{-6} \right\}, \quad (11)$$

则根据各组分浓度 $x_i = n_i / \sum_j n_j$ 和分子间相互作用参数 $\epsilon_{ij}, \alpha_{ij}, r_{ij}^*$, 采用 vdW1f 模型, 可将混合物等效为一元流体, 等效分子势 $\phi(r)$ 中参数 ϵ, α, r^* 可以通过下列推广的混合法则计算^[12]:

$$(r^*)^3 = \sum_{ij} x_i x_j (r_{ij}^*)^3, \\ \epsilon = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \epsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3}{(r^*)^3}, \quad (12) \\ \alpha = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij} \epsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3}{\epsilon (r^*)^3}.$$

而 $\epsilon_{ij}, \alpha_{ij}, r_{ij}^*$ 利用推广的 Lorent-Berthelot 组合规则求出^[13], 即

$$\epsilon_{ij} = l_{ij} (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}, \\ \alpha_{ij} = m_{ij} (\alpha_i \alpha_j)^{1/2}, \quad (13) \\ r_{ij}^* = \frac{k_{ij} (r_{ii}^* + r_{jj}^*)}{2},$$

式中 l_{ij}, m_{ij}, k_{ij} 为修正系数, 除 $k_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2} = 0.965, k_{\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2} = 1.03$ 外, 其余 $l_{ij} = m_{ij} = k_{ij} = 1$ ^[13]. 用求出的炸药

爆轰产物的组分 n_i , 并结合(12)和(13)式, 求出 vdW1f 模型中等效分子势 $\phi(r)$ 中参数 ϵ, α, r^* . 其中 CO₂, CO, N₂, O₂, NH₃, H₂, CH₄, NO 等爆轰产物单一气相物质的势参数选取见文献[13], H₂O 的势参数选取见文献[14].

采用 Ross 硬球微扰理论软球修正模型, 计算炸药爆轰气相产物体系等效单组分流体分子间相互作用贡献的超额自由能 A_{int} .

炸药爆轰气相产物分子间相互作用贡献为^[15, 16]

$$A_{\text{int}} \leq A_{\text{HS}} + \frac{2\pi\rho}{T} \int_d^\infty \phi(r) g_{\text{PY}} \left(\frac{r}{d}, \eta \right) r^2 dr + F(\eta) Nkt, \quad (14)$$

式中 $A_{\text{HS}}, g_{\text{PY}} \left(\frac{r}{d}, \eta \right)$ 和 $F(\eta)$ 分别为硬球超额自由能、Percus-Yevick 硬球径向分布函数和软球修正项.

$$A_{\text{HS}} = \frac{NkT(4\eta - 3\eta^2)}{(1 - \eta)^3},$$

$$F(\eta) = 0.5\eta^4 + \eta^2 + 0.5\eta.$$

这里

$$\eta = \pi\rho d^3/6,$$

$$\rho = N/V,$$

其中 d 是硬球直径, d 的选取应使(14)式等号右端最小, 并将此最小值作为体系当前状态下的 Helmholtz 自由能 A_{int} .

令

$$\rho^* = \rho(r^*)^3,$$

$$T^* = kT/\epsilon,$$

根据热力学知识,体系的化学势

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}.$$

结合(9)(10)和(14)式可得气体组分化学势的表达式为

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln x_i + \ln(P/P_0) + \ln \gamma_i, \quad (15)$$

式中

$$\ln \gamma_i = c_0 + c_1 R_i + c_2 E_i + c_3 L_i,$$

$$R_i = \frac{\sum_j x_j (r_{ij}^*)^3}{(r^*)^3},$$

$$E_i = \frac{\sum_j x_j \epsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3}{\epsilon (r^*)^3},$$

$$L_i = \frac{\sum_j x_j \alpha_{ij} \epsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3}{\alpha \epsilon (r^*)^3},$$

$$c_0 = \Delta A + 1 - \frac{P}{\rho k T} + \ln(\rho k T / P),$$

$$c_1 = 2 \left(\frac{P}{\rho k T} - 1 - \frac{\Delta E}{N \epsilon T^*} \right),$$

$$c_2 = 2 \frac{\Delta E}{N \epsilon T^*} - 2 \alpha \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \alpha} \right)_{T^*, \rho^*},$$

$$c_3 = 2 \alpha \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \alpha} \right)_{T^*, \rho^*}.$$

这里

$$\Delta A = \frac{A_{\text{int}}}{N k T},$$

$$\begin{aligned} \frac{P}{\rho k T} = & 1 + \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} - (2\eta^4 + 2\eta^2 + 0.5\eta) \\ & + \frac{2\pi\rho}{T} \int_d^\infty \phi(r) g(r/d, \eta) r^2 dr \\ & + \frac{2\pi\rho}{T} \int_d^\infty \phi(r) \frac{\partial g(r/d, \eta)}{\partial \eta} \eta r^2 dr \quad (16) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta E}{N \epsilon T^*} = \frac{2\pi\rho}{T} \int_d^\infty \phi(r) g(r/d, \eta) r^2 dr, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \alpha} \right)_{T^*, \rho^*} = & \frac{2\pi\rho}{T^*} \int_d^\infty dr r^2 g(r/d, \eta) \\ & \times \left\{ \left[-\frac{6}{(\alpha-6)^3} + \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \left(\frac{6}{\alpha-6} \right) \right] \right. \\ & \times \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \right] \\ & \left. + \frac{6}{(\alpha-6)^3} \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right\}, \quad (18) \end{aligned}$$

式中 P 、 ΔE 分别为气体系统的压力和过剩的内能. 设 E_{id} 为理想气体的内能, 则气体系统的内能

$$E = E_{\text{id}} + \Delta E. \quad (19)$$

3.2. 固相产物的状态方程

碳在高压下的状态方程在冲击波物理中非常重要, 由于爆轰是一个瞬态的高温、高压过程, 很难对其进行直接观察和测量, 目前还没有一种方法能够给出爆轰 CJ 点上的爆轰产物的真实组成.

在早期的研究中几乎都把爆轰产物的碳作为石墨处理, 后来把爆轰产物中的碳当作石墨或金刚石的逐渐增多. 最近, Fried 等^[17]对碳的 4 种相态(石墨、金刚石、类石墨液碳、类金刚石液碳)作了详细的研究, 研究结果与最近的实验结果和从头计算结果符合很好. 文献 17 给出了碳的 4 种相的 Gibbs 自由能具体计算公式(适用范围为 $0 \leq P \leq 600 \text{ GPa}$, $300 \text{ K} \leq T \leq 15000 \text{ K}$)

$$V(P, T) = V_0 [nk_0 P + f(T)]^{1/n},$$

$$f(T) = \exp[-n(g(T) - g(T_0))],$$

$$g(T) = a_0 T + a_1 \left(T - \frac{T^*}{2} (\exp[-T/T^*] - 2) \right),$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \int_{P_0}^P V_i(P, T) dP, \quad (20)$$

式中 P_0 为一个标准大气压. 由(20)式, 我们计算出给定 (P, T) 下碳的石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态的 Gibbs 自由能, 由 Gibbs 自由能最小原理, 从 4 种相态中选出炸药爆轰产物中游离碳最可能存在的相态, 再根据热力学性质计算其他的热力学量.

相比于 Murnaghan 状态方程, 文献 17 在碳的 4 种相状态方程中引入了温度, 因此更符合实际情况. 一般炸药 CJ 点的爆压在 10^{10} Pa 量级, 爆温在 10^3 K 量级, 从碳的相图^[17]中可以看到此范围属金刚石态, 因此把爆轰产物中游离态的碳当作金刚石来处理是比较合理的.

由上述气体和固体产物的化学势, 根据热力学性质可求出化学平衡方程组中各产物的自由能 φ_i , 进而确定出各产物的平衡组分.

4. 炸药的 CJ 爆轰参数计算结果及分析

炸药爆轰产物体系的冲击压缩状态要满足 Hugoniot 关系

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1 + P_0)(V_0 - V_1).$$

爆速的表达式为

$$D = V_0 \left(\frac{P_1 - P_0}{V_0 - V_1} \right).$$

由于 CJ 点的爆速是最小的,利用抛物线最小法,由 Hugoniot 曲线上的三个点便可求解爆轰 CJ 点的爆速 D_{CJ} . PETN 炸药的 E_0 为 -3.99573×10^5 J/mol.

本文利用最速下降法,计算了密度为 1.77 g/cm³ 的 PETN 炸药在爆轰 CJ 点的爆轰产物摩尔数,并与 BKW 和 LJD 的计算结果进行了比较,如表 2 所列.为研究炸药的密度与产物之间的关系,我们对不同密度的 PETN 炸药分别进行了计算,结果见图 1.从图 1 可以看出,随着炸药密度的增加,变化最大的是与 C 元素相关的产物,CO 的摩尔数在减少,CO₂ 和游离态 C 的摩尔数在增加.这是因为低密度的炸药能量较小,化学反应不完全,而高密度的炸药能量较高,反应较完全,产物多以比较稳定的形式存在.

表 2 1 mol 密度为 1.77 g/cm³ 的 PETN 炸药 CJ 点的爆轰产物组成

产物	BKW(文献 2)]	LJD(文献 2)]	本文计算值
H ₂ O	4.00	3.93	3.869
H ₂		0.048	0.027
O ₂			
CO ₂	3.89	3.78	3.843
CO	0.223	0.447	0.435
NH ₃			0.066
CH ₄		0.012	0.002
NO		0.062	0.008
N ₂	2.0	1.97	1.963
C	0.89	0.76	0.719

图 2、图 3 为类 CHEQ, BKW, JWL 的爆速和爆压计算值与实验值的相对误差,可以看到当炸药的密度较大时,类 CHEQ, BKW, JWL 的计算结果都与实验值符合很好;当炸药密度较小时,计算值与实验值的偏差都较大.在 PETN 炸药的密度 ρ 0.25—1.77 g/cm³ 范围内,以实验值为标准,类 CHEQ 计算的爆速误差最大为 3.5%,爆压误差最大为 19%,而 BKW 的爆速误差最大为 21%,爆压误差最大为 51%,JWL 的爆速误差最大为 6%,爆压误差最大为 22%.低密度的炸药计算值与实验值相差较大,这是因为 BKW, JWL 参数多基于高密度炸药实验数据,外推到低密度时偏差较大;类 CHEQ 模型中的各产物势函数参数都来自于冲击 Hugoniot 数据,较好地反应了

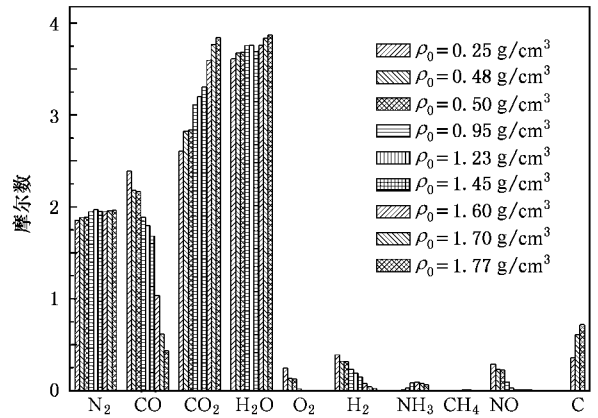


图 1 1 mol PETN 炸药在不同密度下 CJ 点的爆轰产物比较

产物间的排斥势,对低密度炸药的爆轰参数预估略差.但从总体看,新理论模型的预测能力是最好的(爆速的误差在 3.5% 以内).

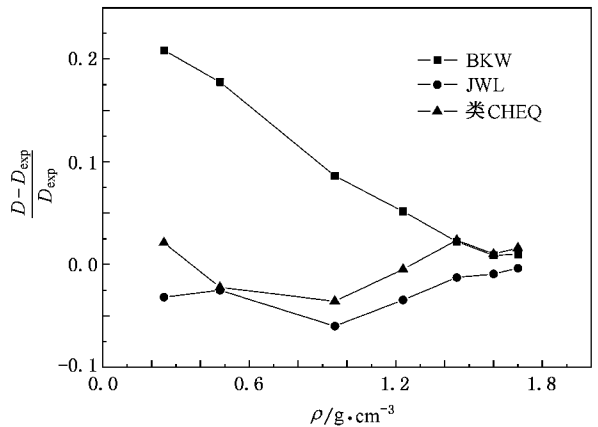


图 2 不同计算方法下不同密度的 PETN 炸药 CJ 点的爆速计算值 D 与实验值 D_{exp} 的比较

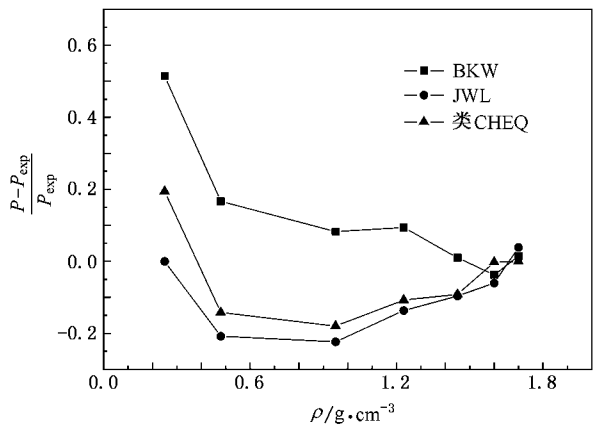


图 3 不同计算方法下不同密度的 PETN 炸药 CJ 点的爆压计算值 P 与实验值 P_{exp} 的比较

5. 结 论

本文采用 vdW1f 模型和 Ross 硬球微扰理论软球修正模型,计算爆轰气相产物的状态方程.用石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态描述凝聚成分,由 Gibbs 自由能最小原理,确定不同状态下的凝聚产物相态.对爆轰产物混合系统采用 Gibbs 自由能最小原理,通过求解化学平衡方程组,求解炸药爆轰产物系统的平衡组分,计算结果与 BKW 和 LJD 结果相近.根据这套状态方程自编了类 CHEQ 程序,对炸药的爆轰参数做了预言.与 BKW, JWL 的计算结果比较后发现,对高密度炸药,这几种方法计算结果与实验值都符合很好,对低密度炸药,

本文的计算结果比 JWL, BKW 结果都更接近实验值.

相比于其他的模型,类 CHEQ 模型具有如下优点:

(1) 类 CHEQ 模型中,各产物的势函数确定之后,就可以对任意的炸药进行计算,而不需要其他的任何实验数据,因此具有较强的预测能力.

(2) 根据 Gibbs 自由能最小求解化学反应平衡方程组时,抛弃了以前所使用的线性方法而改用最速下降法,从而解决了产物中固体成分消失而导致固体方程失效的问题,大大扩展了使用范围.

(3) 类 CHEQ 程序对低密度炸药计算出的爆压、爆速较其他模型而言,与实验的一致性更好,适用范围较广.

-
- [1] Chirat R, Pittion-Rossillon G 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4634
- [2] Mader C L 1979 *Numerical Modeling of Detonation* (Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press)
- [3] Fickett W, Davis W C 1979 *Detonation* (Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press)
- [4] Andersen H C, Weeks J D, Chandler D 1971 *Phys. Rev. A* **4** 1597
- [5] Ree F H 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 4601
- [6] Ross M 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1567
- [7] Liu H F, Chen D Q, Zhang S Z 1996 *Chin. J. High Pres. Phys.* **10** 284 (in Chinese) 刘海凤、陈栋泉、张世泽 1996 高压物理学报 **10** 284]
- [8] White W B, Johnson S M 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 751
- [9] Yang X D, Xie W, Wu B J 1998 *Chin. J. High Pres. Phys.* **12** 1 (in Chinese) 杨向东、谢文、武保剑 1998 高压物理学报 **12** 1]
- [10] Liu F S, Chen X M, Chen P S 1998 *Chin. J. High Pres. Phys.* **12** 28 (in Chinese) 刘福生、陈先猛、陈攀森 1998 高压物理学报 **12** 28]
- [11] Yang X D, Hu D, Jing F Q 1999 *Chin. J. High Pres. Phys.* **13** 93 (in Chinese) 杨向东、胡栋、经福谦 1999 高压物理学报 **13** 93]
- [12] Ree F H 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 409
- [13] Ree F H 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1251
- [14] Li D H, Yang B W, Cheng X L 2005 *J. Sichuan Univ. (Natural Science Edition)* **42** 108 (in Chinese) 李德华、杨缤维、程新路 2005 四川大学学报(自然科学版) **42** 108]
- [15] Ross M J 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1567
- [16] Chen Q F, Cai L C, Jing F Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 485 (in Chinese) 陈其峰、蔡灵仓、经福谦 1999 物理学报 **48** 485]
- [17] Fried L E, Howard W M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8734

Equation of state of detonation products based on statistical mechanical theory

Zhao Yan-Hong[†] Liu Hai-Feng Zhang Gong-Mu

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

(Received 20 November 2006 ; revised manuscript received 28 February 2007)

Abstract

The equation of state of gas detonation products is described by Ross 's modification of hard-sphere variation theory and the improved one-fluid van der Waals mixture model. The Gibbs free energy of dissociated carbon is calculated for the most probable state, which is determined by differentiating the four states of carbon, namely graphite, diamond, graphitelike and diamondlike. The equilibrium composition of detonation products are calculated by solving chemical equilibrium equations based on minimizing Gibbs free energy. The results are in good agreement with the results based on Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) and Lennard-Jones-Devonshire equations of state. The detonation properties of explosives are calculated with this theory. The results of high density explosives based on BKW, Jones-Wilkins-Lee (JWL) and our equations of state are in good agreement with the experimental data. For low density explosives our results are better than that of BKW and JWL.

Keywords : detonation products, equation of state, chemical equilibrium equations

PACC : 6120

[†] E-mail : zhaoyanhong@iapcm.ac.cn