

## ビリアル状態方程式による高圧気体爆轟特性の計算Ⅱ.

## 酸素—水素系の爆轟特性

越 光男\*, 松為宏幸\*

分子間相互作用に基づいて導出されたビリアル状態式を用いて、当量比の酸素—水素混合気の爆轟特性値を広い初期圧範囲(1~1000気圧)において計算した。特に最も重要な生成物である水について量子化学計算の結果から得られた指数関数型の斥力ポテンシャル及び経験的な $r^{-12}$ に比例する斥力ポテンシャルの各々について導出された状態式について計算を行い、各々の結果をKihara-Hikita-Tanaka状態式及びVan der Waals状態式による計算結果及び実験結果と比較した。高圧における爆轟速度は分子間の斥力ポテンシャルにより大きく影響され、より断熱的なポテンシャルによる状態式ほど、速い爆速を与える事がわかった。

## 1. 緒 言

高圧爆轟の特性計算のために種々提案されている経験的状态式に関して、Chapman-Jouguet(CJ)理論により計算された爆速が実測値と良く一致したとしてもそれは爆速が必ずしも仮定された状態式に対して敏感ではないためであり、CJ温度、圧力は実測値と一致しない事が多い、ということが指摘されている<sup>1), 2)</sup>。またこれらの経験的状态式の適用範囲も必ずしも明らかではない。正確な分子間相互作用にもとずいて非経験的に状態式を導出する事は爆轟のような巨視的な現象がどの程度分子論の立場から説明できるのかという点に於いてそれ自体興味のある課題であるが、こうした経験的状态式の問題点を検討する上でも重要であると思われる。

ビリアル状態式は、その展開係数が分子間相互作用と直接に関係づけられる事、及び展開の項数を増やしていく事によりいくらかでも精度を上げる事ができる事から非経験的状态式として優れているが、正確な分子間相互作用ポテンシャルが特に極性分子については得る事が困難であり、また高次のビリアル係数の計算が一般には極めて困難である事から高圧爆轟の特性計算にはあまり用いられていない。しかしながら近年の量子化学計算の発展により様々な分子についての分子間相互作用がより正確に計算できるようになってきている。前報<sup>3)</sup>に於いて燃焼・爆発系の平衡生成物として特

に重要な水分子について現在までに提案されている代表的な分子間相互作用ポテンシャルを用い、第二、第三ビリアル係数を計算していた。その結果、分散力による遠距離引力ポテンシャルを含まない純量子化学計算に基づくポテンシャルは低温においては実測値とは一致しないが、高温では遠距離引力の寄与は無視でき、ビリアル係数は分子の衝突直径と近距離斥力ポテンシャルによって決まる事を明らかにした。また高温の、爆轟特性計算のためのビリアル状態方程式を得る目的で、量子化学計算に基づく斥力ポテンシャルと経験的な遠距離斥力ポテンシャルを持つReimers, Watts, Kleinのポテンシャル(RWK2)<sup>4)</sup>及び経験的な $r^{-12}$ に比例する斥力ポテンシャルを持つStockmayer(S)ポテンシャルについてビリアル係数を求めた。

本報においてはこれらのRWK2及びSポテンシャルに基づくビリアル状態式を用いて酸素—水素系の高圧爆轟特性値を計算し、結果をKihara-Hikita-Tanaka<sup>5), 6), 7)</sup>及びVan der Waals状態式による計算値と比較した。

## 2. 計算方法

## 2.1 水分子の状態式

状態式の非理想性が問題となる圧力領域での当量比の酸素—水素系爆轟のCJ状態では、後に示すように平衡生成物の大部分(70%以上)が水分子である。したがって酸素—水素系の爆轟特性値の計算では水分子の状態式は特に重要である。Fig. 1に前報にて計算したビリアル係数を用いてビリアル状態式

$$PV/RT=1+B(T)/V+C(T)/V^2 \quad (1)$$

により計算した水分子の圧縮率 $Z=PV/RT$ の値を示

昭和62年5月18日受理

\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-812-2111(内線)7308

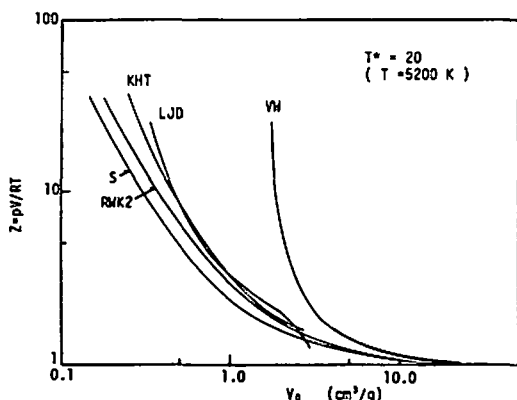


Fig. 1 Compressibility factor of water at  $T=5200$  K.

す。また比較のために Van der Waals 状態式 (VW)

$$(P+a/V^2)(V-b)=RT \quad (2)$$

及び Kihara-Hikita-Tanaka 状態式 (KHT)

$$PV/RT = (1+ax+bx^2+Cx^3+dx^4+ex^5)/(1-ax) \quad (3)$$

$$x \equiv (\lambda/pV)^{1/3}(1/V)$$

及び凝縮系等の高密度の状態式として優れていると考えられる Lennard-Jones-Devonshire (LJD) 状態式による圧縮率も Fig. 1 に示されている。ここで VW 式のパラメータは  $a=5.454 \times 10^6 \text{ atm}(\text{cm}^3/\text{mol})^2$ ,  $b=1.69 \text{ cm}^3/\text{g}$  を用いた<sup>8)</sup>。KHT 式のパラメータは文献(7)より、また LJD 式の計算値は文献(9)より採った。

(2)式から明らかのように VW 式は単位質量当りの体積  $V_0$  がコポリウム  $b$  以下の領域では発散する。一方 LJD 式は  $V_0 < b$  の領域において適用可能である。この領域では KHT 式は LJD 式と良く一致するがより低密度領域での KHT 式の妥当性は不明である。S 又は RWK2 ポテンシャルによるビリアル状態式(以下 S 及び RWK2 状態式と略記)は全ての密度領域にわたりなめらかな値を与える。S 状態式による圧縮率は他の状態式に比して小さいがこれは S ポテンシャルの斥力部分が  $r^{-12}$  に比例し、最も“強い”分子間相互作用を用いているためである。RWK2 式は  $b > V_0 > 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  の領域で KHT 又は LJD 式に比較的近い。RWK2 ポテンシャルは指数関数型の斥力部分をもつが、前報に於いて示したようにその角度平均ポテンシャルはほぼ  $r^{-10}$  に比例し、KHT 式で仮定されている  $r^{-9}$  に比例する斥力ポテンシャルに近い。本報で用いたビリアル状態式は展開の第三項までしか含んでいないが、RWK2 式が  $V_0 < 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  の領域で KHT, LJD 式との差が大きくなっているのはこの領域ではもはや三項までの展開によるビリアル状態式が収束せず、より高次の項が必要なためと思われる。

## 2.2 酸素-水素混合気の状態式

Table 1 Lennard-Jones parameters  
(All values are taken from ref. 10)

	$\epsilon/k$ (K)	$b_0$ (cm <sup>3</sup> /mol)
H <sub>2</sub> O	260.0	27.68
H <sub>2</sub>	59.7	28.49
O <sub>2</sub>	106.7	52.54
H	37.0	11.18
O	106.7	35.77
OH	79.8	39.30

酸素-水素混合気の爆轟の CJ 状態において存在する化学種として H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H, O, OH の 6 種を考慮した。各々の化学種の状態式として H<sub>2</sub>O については前節で述べた S 又は RWK2 状態式を、他の化学種については Lennard-Jones の 12-6 ポテンシャルに基づくビリアル係数を用いた。混合気のビリアル係数は次式で示される加性則を用いて計算した<sup>9)</sup>。

$$B(T) = \sum_i \sum_j B_{ij}(T) X_i X_j \quad (4)$$

$$B_{ij}(T) = B^*(T_{ij}^*) \cdot (b_0)_{ij}$$

$$T_{ij}^* = T/\epsilon_{ij}^*$$

$$\epsilon_{ij}^* = (\epsilon_i^*, \epsilon_j^*)^{1/2}$$

$$(b_0)_{ij} = \{ (b_0)^{1/3}_i + (b_0)^{1/3}_j \} / 2^3$$

$$(b_0)_i = 2\pi N \sigma_i^3 / 3$$

$$C(T) = \sum_i \sum_j \sum_k C_{ijk}(T) X_i X_j X_k \quad (5)$$

$$C_{ijk}(T) = C^*(T_{ijk}^*) (b_0)^2_{ijk}$$

$$T_{ijk}^* = T/\epsilon_{ijk}^*$$

$$\epsilon_{ijk}^* = (\epsilon_i^*, \epsilon_j^*, \epsilon_k^*)^{1/3}$$

$$(b_0)_{ijk} = \{ [(b_0)^{1/3}_j + (b_0)^{1/3}_k] / 3 \}^3$$

ここで  $B^*(T^*)$  及び  $C^*(T^*)$  は無次元化されたビリアル係数で既に計算値の表が得られている。X<sub>i</sub> は分子種  $i$  のモル分率、 $\epsilon_i^* = \epsilon_i/k$  及び  $\sigma_i$  は LJ ポテンシャルのパラメータ、N はアボガドロ数である。用いた LJ パラメータの値<sup>10)</sup>を表 1 に示す。(4)又は(5)式を用いるために H<sub>2</sub>O のビリアル係数に対しては表 1 の LJ パラメータにより S 又は RWK2 ポテンシャルによるビリアル係数の値を無次元化して  $B^*_{\text{H}_2\text{O}}(T^*)$  を、また(5)式では  $i=j=k = \text{H}_2\text{O}$  の場合にのみ  $C^*_{\text{H}_2\text{O}}(T^*)$  を用いた。実際の爆轟計算に於いては任意の温度における  $B(T)$ ,  $C(T)$  の値とその温度、組成に関する微分値が必要となる。これらを求めるために  $B^*(T^*)$ ,  $C^*(T^*)$  及び  $B^*_{\text{H}_2\text{O}}(T^*)$ ,  $C^*_{\text{H}_2\text{O}}(T^*)$  の値を各々 3 次のスプライン関数により表現し、任意の温度におけるその値と微分値を求めた。

## 2.3 爆轟特性値の計算

ビリアル状態式を用いて爆轟特性値を計算するためにマイクロコンピュータ(NEC PC9801VM2)上で実行可能なプログラムを開発した。CJ爆轟特性値の計算方法については既に多くの解説があり<sup>11)~13)</sup>、ウゴニオ曲線

$$E - E_0 = (P + P_0)(V_0 - V)/2 \quad (6)$$

上での最小爆速を求める方法と、レーリー線との接点を求める方法があるが、ここでは前者の方法を用いた。(6)式で $E_0$ ,  $P_0$ ,  $V_0$ は各々初期状態に対する内部エネルギー、圧力、体積である。内部エネルギー $E$ はビリアル状態式を用いた場合、次式で与えられる。

$$E/nRT = [B(T) - T(\delta B(T)/\delta T)]n/V + [C(T) - T(\delta C(T)/\delta T)]n^2/2V^2 + \sum_i X_i E_i/RT \quad (7)$$

$E_i$ は化学種ごとの理想気体の内部エネルギーでGordon等<sup>14)</sup>の熱力学データの多項式表示より計算される。ウゴニオ線はまず $V$ を仮定し、 $T$ を変数として平衡計算を行い線型逆補間法により(6)式を満たす $T$ ,  $P$ を決める事により得た。平衡計算は系の全化学ポテンシャルを最小にする方法により行った。ビリアル状態式に対する化学ポテンシャル $\mu_i$ は次式で与えられる。

$$\mu_i/RT = E_i/RT - S_i/R + \ln X_i + \ln P - \ln Z + [2B(T) + (\delta B(T)/\delta X_i)]n/V + [3C(T) + (\delta C(T)/\delta X_i)]n^2/2V^2 \quad (8)$$

$S_i$ は理想気体のエントロピーである。CJ点は以下の

放物線近似を用いる収束計算により求めた。まず任意の $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ を選び、ウゴニオ線上の圧力、内部エネルギーを上述の方法により選び各点において爆速

$$D = V_0((P - P_0)/V_0)^{1/2} \quad (9)$$

を計算し、 $V-D$ 平面上で $(V_i, D_i)$  ( $i=1, 2, 3$ )を通る放物線を求め、その放物線の最小値を与える $V=V_4$ において再び $D=D_4$ を求める。 $D_1 \sim D_4$ のうち最大のものを除いた3点について再び放物線を求め、以下 $D$ 及び $V$ の値が収束するまでこの手順を繰返す。用いたアルゴリズム及びプログラムをチェックする目的で理想気体についてGordon等のプログラム<sup>14)</sup>を用いた計算結果との比較を行ったが、相対誤差1%の範囲内で両者の結果は一致した。

### 3. 結果及び考察

当量比の酸素-水素混合気について初期密度 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{g/cm}^3$ (理想気体の場合、初期圧力1~1000気圧)の範囲で計算を行った。Fig. 2にCJ状態における平衡組成を理想気体の状態式及びRWK2状態式により求めた結果を示す。状態式の実非理想性が顕著になる初期密度範囲( $\rho_0 > 0.2$ )では生成物の70%以上が水分子である事がわかる。ビリアル状態式を用いた場合、初期密度の増加に伴い、 $\text{H}_2\text{O}$ 以外の化学種が理想気体の状態式を用いた場合に比してより急速に減少する。これは一般にCJ圧力が理想気体を仮定した場合に比して高いためであるが、同一

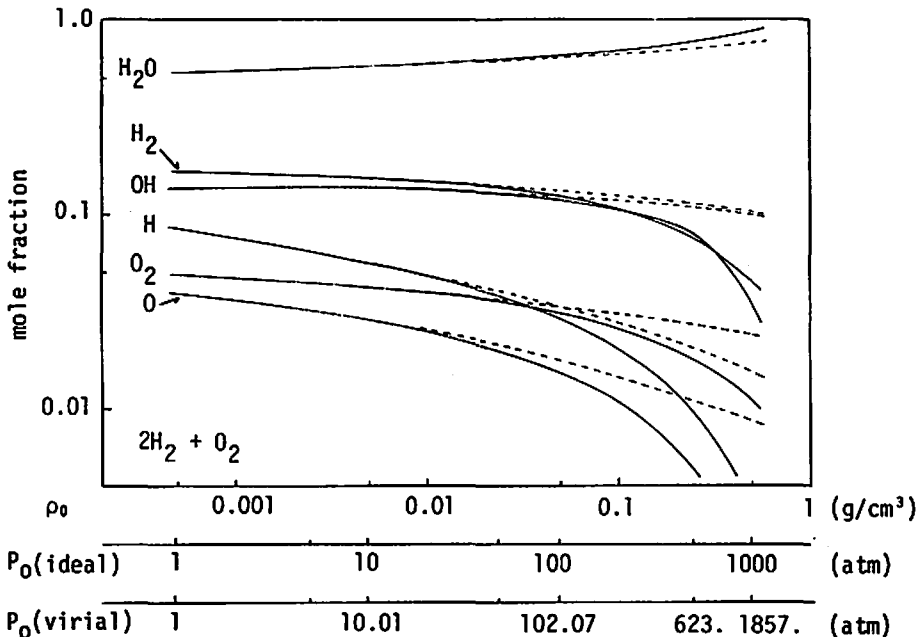


Fig. 2 Equilibrium composition of a stoichiometric Mixture of hydrogen and oxygen at the C-J state. Full line ; calculated by using the virial equation of state with the RWK2 potential for water. dotted line ; calculated with the equation of state for the ideal gas

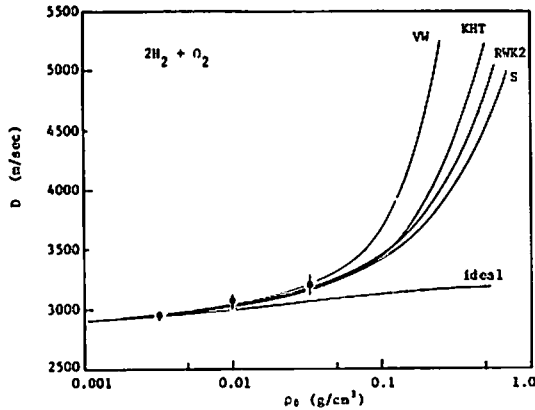


Fig. 3 C-J detonation velocities calculated with various equations of state. The shaded square represents the experimental results by Geader and Cherchill [Ref.17].

の初期密度で比較した場合、初期圧力が状態式の非理想性により高くなっているためでもある。Fig. 2の横軸に示されるように理想気体で1000気圧に対応する初期密度では、ビリアル状態式を用いた場合には1857気圧となる。

Fig. 2に爆轟速度の計算値をKHT<sup>15)</sup>及びVW式<sup>16)</sup>による計算結果と共に示す。なおKHT式による計算では初期状態を理想気体で近似している。またGeader等<sup>17)</sup>の初期圧12, 35, 70気圧における実験値も合わせて示した。初期圧35気圧程度の圧力においても理想気体からのずれは無視できないが、実験値が得られている圧力領域において理想気体以外のいずれの状態式による爆轟速度も実験値の誤差範囲内で一致しており、状態式の妥当性は判断できない。より高い初期密度では状態式のちがいによる爆轟速度の差異が顕著になってくる。VW式が最も速い爆轟速度を与えるが、初期密度が0.2g/cm<sup>3</sup>以上の領域におけるVW式の妥当性はFig. 1に示されるように疑問である。S, RWK2及びKHT式による爆轟速度を比較すると、各々の状態式で用いられているポテンシャルの斥力部分の勾配(分子間距離依存性)が大きい程低い爆速が得られている。この事から $\rho_0 > 0.1 \text{ g/cm}^3$ の領域では分子間相互作用ポテンシャルの“堅さ”(或いは断熱性)が爆轟速度に大きな影響をおよぼしている事がわかる。Fig. 4にCJ圧力の計算結果を示す。最も大きな圧縮率を与える状態式によるCJ圧力が最も高いが、これはむしろ当然である。CJ温度の計算値はFig. 5に示されるが、内部エネルギーが状態式の関数形そのものにより大きく変わるため、CJ温度の状態式による差異は単純ではなく圧縮率の大きさのみからは予測でき

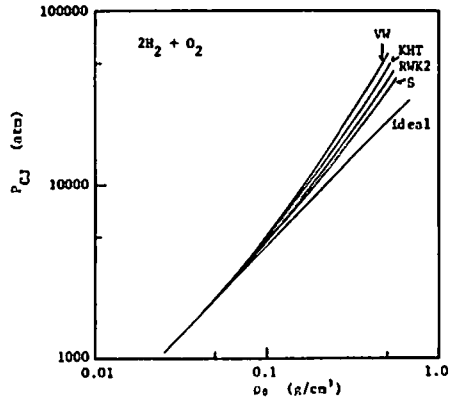


Fig. 4 C-J pressures calculated with various equations of state.

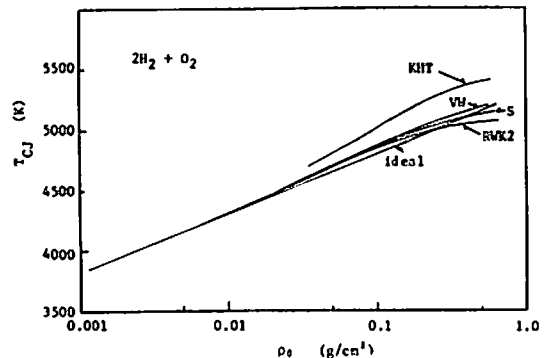


Fig. 5 C-J temperatures calculated with various equations of state.

ない。理想気体の状態式を用いた場合、CJ温度は初期密度の対数に対してほぼ直線的に増加するのに比して、いずれの非理想気体の状態式の場合も初期密度に対するCJ温度の増加率は高密度になるに従って低下する。これは化学反応による発熱の一部が高密度では分子の圧縮に用いられる為であると理解される。KHT式によるCJ温度は他の状態式による値より大きいがこの原因については現在のところ明らかではない。

#### 4. 結論

指数関数型の斥力ポテンシャルをもつ半経験的ポテンシャル(RWK2)及び逆べき乗の $r^{-12}$ に比例する斥力ポテンシャルをもつ経験的ポテンシャル(S)に基づいて得られたビリアル状態式を用いて当量比の酸素-水素系の爆轟特性値を計算し、 $r^{-9}$ に比例する斥力ポテンシャルに基づくKHT式、及びVW式による計算結果と比較した。実測の爆轟速度が得られている初期密度領域においてはこれらの状態式による計算値は互いに良く一致し、爆速の実験値との比較からは状態式の妥当性は検討できなかった。実測値の得られていない高

初期密度領域においては状態式による爆速, CJ温度, 圧力の差異が顕著となるが, 分子間相互作用の斥力部分が爆速に大きく影響し断熱的なポテンシャル程高い爆速を与える事を見出した。また第三項までの展開によるビリアル状態式はLJD式またはKHT式が適用できない低密度領域から, VW式が適用できない高密度領域( $\rho_0 < 0.5 \text{g/cm}^3$ )まで適用可能である事を示した。 $\rho_0 < 0.5 \text{g/cm}^3$ の高密度領域ではもはや第三項までのビリアル展開では取束しない事が予想され, この密度領域へのビリアル状態式の適用は今後の課題として残されている。

#### 謝 辞

本報告で引用したKHTコードによる爆轟特性計算は通産省化学技術研究所, 田中克己博士によりなされた。筆者の依頼に応じて下さった同博士についで感謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) O. Heuze, *Phys. Rev.*, A 34, 428(1986)
- 2) O. Heuze, H. N. Presles and P. Bauer, 4th International Chemical Engineering Conference, Coimbra, Portugal, (1985)
- 3) 越 光男, 松為宏幸, *工業火薬協会誌*, 48, 317(1987)
- 4) J. R. Reimers, R. O. Watts and M. L. Klein, *Chem. Phys.*, 64, 95(1982)
- 5) T. Kihara and T. Hikita, 4th Symp. (International) on Combustion, 458(1953)
- 6) 木原太郎, 疋田 強, *工業火薬協会誌*, 13, 46 (1952)
- 7) 田中克己, *工業火薬協会誌*, 43, 239(1982)
- 8) R. A. Strehlow, (水谷訳) *基礎燃焼学*, 森北出版 (1973)
- 9) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids" Wiley, New York(1954)
- 10) G. Dixon-Lewis, "Computer modeling of combustion reaction in flowing system with transport" in *Combustion Chemistry*, ed. by W. C. Gardiner, Jr., Springer-Verlag, New York, (1984)
- 11) 田中克己, 疋田 強, *工業火薬協会誌*, 36, 210 (1975)
- 12) C. L. mader "Numerical modeling of detonation", Univ. California Press, (1979)
- 13) O. Heuze, P. Bauer, N. M. Presles and C. Brochet, Proc. 8th International Symp. on Detonation, Albuquerque, New Mexico, (1985)
- 14) S. Gordon and B. J. McBride, Report NASA SP-273, NASA Lewis Research Center. (1971)
- 15) 田中克己, 私信
- 16) N. S. Astapov, Yu. A. Nikolaev and V. Yu. Vi'yariskii, *Fiz. Goreniya Vzryra*, 20, 98(1984)
- 17) R. L. Geader and S. W. Cherrhill, *AIChE J.* 6, 501(1960)

---

## The Estimation of Detonation Properties Using Virial Equation of State

### II . Calculation of Hydrogen-Oxygen Detonation Characteristics

by Mitsuo KOSHI\* and Hiroyuki MATSUI\*

The C-J parameters of the detonation in the mixtures of hydrogen-oxygen with high initial densities have been calculated by using the virial equation of state. The virial coefficients of water which were obtained based on the selected potential function in our previous study have been used with the virial coefficients of other species derived from Lennard-Jones potential. Results were compared with those obtained by using Kihara-Hikita-Tanaka and Van der Waals equations of state. The effect of the repulsive part of the potentials on the C-J parameters has been discussed.

(\*Department of Reaction Chemistry, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan 113)