

тические диаграммы вырождаются в диаграммы типа сигары с точкой минимума.

На фиг. 4 приведены зависимости скоростей роста от температуры для различных составов жидкой фазы. Линейная зависимость скоростей кристаллизации от температуры для чистых  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент свидетельствует о нормальном механизме роста изученных сплавов. В то же время нелинейная температурная зависимость скорости для  $c_1^{\alpha} = 0,65 - 0,7$  означает специфику проявления нормального механизма для многокомпонентных систем.

Таким образом, в общем случае критерием того или иного механизма роста может служить, по-видимому, степень шероховатости растущих граней.

Расчет на ЭВМ проведен В. Ф. Киселевым.

Поступила 1 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cherepanova T. A., Shirin A. V., Borisov V. T. Computer simulation of crystal growth from solution.— In: Industrial crystallization. N. Y., 1977.
2. Черепанова Т. А., Ширин А. В., Борисов В. Т. Моделирование роста бинарного кристалла на ЭВМ.— «Кристаллография», 1977, т. 22, № 2.
3. Suzuki M., Kubo R. Dynamics of the Ising model near the critical point. I.— «J. Phys. Soc. Japan», 1968, vol. 24, N 1.

УДК 536.715

### ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ВОДЫ В ОБЛАСТИ ОДНОРОДНЫХ И ДВУХФАЗНЫХ СОСТОЯНИЙ

С. В. Бобровский, В. М. Гоголев, М. Г. Менжулин,  
Р. В. Шилова

(Ленинград)

Для решения многих задач газовой динамики необходимо единое математическое описание термодинамических свойств воды в широкой области состояний охватывающей как обычные, так и сверхвысокие давления и температуры. Существующие уравнения состояния (например, [1—4] и др.) справедливы в ограниченных диапазонах изменения термодинамических параметров. В работе [5] предложен способ построения интерполяционного уравнения состояния воды и водяного пара в широкой области однородных состояний, полученные термодинамические функции описывают с удовлетворительной точностью свойства среды в области давлений  $p > 10^8$  Па (1 Па =  $10^{-5}$  бар). В данной работе уточняются и развиваются результаты работы [5] с целью построения единого аналитического описания свойств воды в области однородных и двухфазных состояний.

Описание термодинамических свойств во всей области однородных состояний основывается на определении термодинамических функций среды для некоторых опорных состояний и достаточно гладкой интерпо-

ляции между этими состояниями. Для построения интерполяционных термодинамических функций представим свободную энергию в виде

$$(1) \quad F = E_x + F_R + F_{\text{OH}} + \Delta F_1 + \Delta F_2 + F_e,$$

где  $E_x$  — энергия упругого взаимодействия при  $T = 0$ ;  $F_R$  — тепловая часть свободной энергии конденсированного состояния среды;  $F_{\text{OH}}$  — свободная энергия водородных связей и других эффектов, не учитываемых слагаемыми (1);  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  — поправки, учитывающие процессы испарения и диссоциации соответственно;  $F_e$  — свободная энергия электронного состояния.

Водородные связи существуют в области ниже критической температуры  $T_{\text{кр}}$ . Поэтому в области  $T > T_{\text{кр}}$  принимается  $F_{\text{OH}} \equiv 0$ .

Выражение для  $F_R$  может быть найдено из предположения, что в конденсированном состоянии молекула воды совершает поступательные колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях; вращательные колебания в двух направлениях, перпендикулярных дипольной оси; свободное вращение вокруг дипольной оси. Свободная энергия поступательных и крутильных колебаний может быть записана в дебаевском приближении [6]. Тогда на основании известных соотношений статистической физики [6] получим

$$(2) \quad F_R = \frac{R}{\mu} T \ln \left[ (1 - e^{-\Theta_D/T})^5 \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \prod_{i=1}^3 (1 - e^{-\Theta_i/T}) \right],$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молекулярный вес воды;  $\Theta_D$  — характеристическая температура Дебая;

$$(3) \quad \Theta_r = h^2/8\pi^2kI,$$

$I$  — момент инерции молекулы воды относительно дипольной оси;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\delta = 2$  — фактор симметрии молекулы воды;  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$  — характеристические температуры внутренних колебаний молекулы воды ( $\Theta_1 = 5510\text{K}$ ;  $\Theta_2 = 2370\text{K}$ ;  $\Theta_3 = 5660\text{K}$ ).

Поправку  $\Delta F_1$  определим в виде, аналогичном [7],

$$(4) \quad \Delta F_1 = \frac{R}{\mu} T \ln (1 + Z_1^{n_1})^{1/n_1},$$

где  $Z_1(v, T)$  — некоторая неизвестная функция.

Определим ее так, чтобы при  $Z_1 \gg 1$  выражение (2) переходило в свободную энергию идеально-газового недиссоциированного состояния молекул воды [6]:

$$F_{\text{иг}} = \frac{R}{\mu} T \ln \left[ \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \left( \frac{N_A}{2,72\mu v} \right) \left( \frac{\Theta_{r_1} \Theta_{r_2} \Theta_{r_3}}{T^3} \right)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \prod_{i=1}^3 (1 - e^{-\Theta_i/T_i}) \right] + F_{e_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $v$  — удельный объем;  $m$  — вес молекулы воды;  $N_A$  — число Авогадро;  $\Theta_{r_1}, \Theta_{r_2}, \Theta_{r_3}$  — характеристические температуры, определяемые выражением (3), в котором  $I_1, I_2, I_3$  соответствуют моментам инерции молекулы воды относительно трех взаимно перпендикулярных направлений;  $\Theta_{r_1} = 40,1\text{K}$ ;  $\Theta_{r_2} = 20,9\text{K}$ ;  $\Theta_{r_3} = 13,3\text{K}$ .

Из условия предельных переходов получим

$$(5) \quad Z_1 = A_1 v^{-1} T^{-5/2} [1 - \exp(-\Theta_D/T)]^{-5},$$

где  $A_1 = \left(\frac{h^2}{2\pi m k}\right)^{3/2} \frac{N_A}{2,72\mu} (\Theta_{r_1} \Theta_{r_3})^{1/2} = 0,02 K^{5/2} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Поправку  $\Delta F_2$  определим в аналогичном (4) виде

$$(6) \quad \Delta F_2 = -\frac{R}{\mu} T \ln(1 + Z_2^{n_2})^{1/n_2}$$

и потребуем, чтобы при  $Z_2 \gg 1$  выражение (6) переходило в свободную энергию идеально-газовой полностью диссоциированной смеси компонентов молекулы воды, состоящей из атомов кислорода и водорода:

$$F_{\text{д}} = \frac{R}{\mu} T \ln \left[ \frac{h^2 2^{4/9} (N_A/\mu)^{2/3}}{2\pi m_O^{1/3} m_H^{2/3} (2,72)^{2/3} k T v^{2/3}} \right]^{9/2} + F_{eO} + F_{eH},$$

где  $m_O$ ,  $m_H$  — массы атомов кислорода и водорода;  $F_{eO}$ ,  $F_{eH}$  — свободные энергии электронного состояния атомов кислорода и водорода соответственно.

Постоянные  $n_1$  и  $n_2$  в выражениях (4), (6) являются свободными параметрами. Их значения ( $n_1 = 0,4$  и  $n_2 = 0,5$ ) выбраны из условия наилучшего соответствия полученных термодинамических функций экспериментальным данным. Свободная энергия электронного состояния  $F_e$  в общем виде может быть представлена следующим образом:

$$(7) \quad F_e = -\frac{R}{\mu} T \ln g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + F_{ев},$$

где  $g_0$ ,  $\varepsilon_0$  — статистический вес и энергия в основном состоянии соответственно;  $F_{ев}$  — свободная энергия электронного возбуждения.

Тогда из условий предельных переходов следует

$$Z_2 = A_2 v^2 T^{-3/2} \exp(-\varepsilon/kT) \text{ при } T \leq 7,38 \cdot 10^4 \text{ К,}$$

$$Z_2 = A_2' v^2 T^{3/2} \exp(\varepsilon/kT) \text{ при } T > 7,38 \cdot 10^4 \text{ К,}$$

где

$$(8) \quad A_2 = \frac{(2\pi)^{3/2} k^3 \mu^{1/2} \mu_O^{3/2} \mu_H^{3/2} \cdot 2,72^2 \sigma_O \sigma_H g_{O0}^2 g_{H0}^2}{4h^6 N_A^5 g_{O_{H_2O}} \pi^{1/2}} \prod_{i=1}^3 \Theta_{r_i} \prod_{i=1}^{3'} \Theta_i = 8,6 \cdot 10^8;$$

$A_2' = 1,067 \cdot 10^{-6}$ ;  $\mu_O$  и  $\mu_H$  — атомные веса кислорода и водорода;  $\varepsilon$  — энергия диссоциации молекулы воды на атомы кислорода и водорода.

В данной работе выражение для  $F_{ев}$  не строится. Для описания давления  $p_e$  и энергии  $E_e$  теплового возбуждения электронов используются уточненные по сравнению с [8] интерполяционные формулы, построенные на основе численных расчетов модели атома Томаса—Ферми [9]. На основании (1), (2), (4)—(8) с помощью известных термодинамических соотношений получим следующие выражения для давления и внутренней энергии:

$$(9) \quad p = p_x + p_k + p_{OH} + \Delta p_1 + \Delta p_2 + p_e;$$

$$(10) \quad E = E_x + E_k + E_{OH} + \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_e,$$

где  $p_x$ ,  $E_x$  — давление и энергия упругого взаимодействия;

$$\begin{aligned}
 (11) \quad p_{\kappa} &= 5 \frac{R}{\mu} \frac{\gamma}{v} \frac{\Theta_D}{\exp(\Theta_D/T) - 1}, \quad \gamma = - \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln v}, \\
 \Delta \bar{p}_1 &= \frac{R}{\mu} \frac{T}{v} \left[ 1 - 5\gamma \frac{\Theta_D/T}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \right] Z_1^{n_1} / (1 + Z_1^{n_1}), \\
 \Delta p_2 &= 2 \frac{RT}{\mu v} \frac{Z_2^{n_2}}{1 + Z_2^{n_2}}, \\
 p_e &= \frac{R}{\mu} \frac{10^{-4} T^2}{1,235 \bar{v}^{1/3} + T \bar{v} \cdot 10^{-5}} \left( 1 + \frac{\bar{v}^{1/2}}{1,02 + 7,69 \cdot 10^{-10} T^{3/2} \bar{v}} \right)^{-1} \frac{1}{\left( \frac{10^{12}}{v T^3} + 1 \right)}, \\
 E_{\kappa} &= \frac{RT}{\mu} \left[ 5 \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{\exp(\Theta_D/T) - 1} + \frac{1}{2} + \sum_{i=1}^3 \frac{(\Theta_i/T)}{\exp(\Theta_i/T) - 1} \right], \\
 \Delta E_1 &= \frac{5}{2} \frac{RT}{\mu} \left[ 1 + 2 \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \right] \frac{Z_1^{n_1}}{1 + Z_1^{n_1}}, \\
 \Delta E_2 &= \frac{RT}{\mu} \left( \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{Z_2^{n_2}}{1 + Z_2^{n_2}}, \\
 E_e &= p_e v \left[ \frac{3}{2} \frac{(0,358 T^{8/9} + 1,825 \cdot 10^4) \bar{v}^{1/3} \cdot 10^4}{T^{3/2} + 2,94 \cdot 10^8 + 25,4 T \bar{v}} \right] \left[ 1 + \frac{2,1 \cdot 10^6 v^{-0,261} T^2}{(T + 1,665 \cdot 10^6 v^{-0,223})^{\varepsilon}} \right],
 \end{aligned}$$

где  $\bar{v} = v/v_0$ ;  $v_0 = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ . В формуле (11)  $\gamma$  — коэффициент Грюнайзена. Можно считать, что величина и температура  $\Theta_D$  являются функциями только удельного объема. Тогда будет иметь место связь [6]

$$\Theta_D = \Theta_{D_0} \exp \left( - \int_{v_0}^v \frac{\gamma}{v} d\bar{v} \right).$$

Величина  $\Theta_{D_0}$  может быть найдена из данных по скорости звука при нормальном объеме  $v_0$ . Пользуясь приближением Дебая и учитывая, что молекула воды обладает пятью дебаевскими степенями свободы, получим

$$\Theta_D = (h/k)(5N/4\pi v)^{1/3} a.$$

Для  $v_0 = 1,0018 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$  и  $a_0 = 1483 \text{ м/с}$  имеем  $\Theta_{D_0} = 170 \text{ К}$ .

Вид функции  $\gamma(v)$  определим на основе следующих представлений. Известны асимптотические значения этой функции [6, 10]:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \gamma(v) = 0,5, \quad \lim_{v \rightarrow 0} \gamma(v) = 2/3.$$

Для получения промежуточных точек использовался ряд экспериментальных изохов в закритической области состояний, в которой  $p_{\text{OH}} = 0$ .

Рассмотрение изохов позволяет исключить  $p_{\kappa}$  для каждой пары температур и определить из (9) величины  $\gamma$  и  $\Theta_D$ . Вычисленные значения  $\gamma(v)$  аппроксимируются зависимостями:

$$\begin{aligned}
 \gamma &= 0,4053 + 29,10(\sigma - 0,0949)^2 \text{ при } \sigma \leq 0,1, \\
 \gamma &= 0,3437 + 0,3530(\sigma + 0,32)^2 \text{ при } 0,1 \leq \sigma \leq 1,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,0282 + 0,9305\sigma \text{ при } 1 \leq \sigma \leq 1,2, \\ \gamma &= 1/2 + [\sigma/(1,8\sigma^2 - 4,15294\sigma + 3,88593)]^2 \text{ при } \sigma \geq 1,2, \end{aligned}$$

где  $\sigma = v_0/v$ .

Функция  $p_x$  определялась в несколько этапов. В области плотностей  $\sigma < 1,3$  с этой целью использовались известные данные по зависимостям между  $p$ ,  $v$  и  $T$  воды и водяного пара [3, 4]. Определение  $p_x$  выполнялось в закритической области температур, в которой  $p_{\text{ОН}} = 0$ . Величина  $p_x$  находилась как разность между полным давлением и тепловой частью уравнения (9). Приняв эти величины  $p_x$  справедливыми и в области температур  $T < T_{\text{кр}}$ , с помощью данных по зависимостям между  $p$ ,  $v$  и  $T$  и уравнения (9) нашли составляющие давления  $p_{\text{ОН}}$ .

Это позволило использовать данные по динамической сжимаемости воды для определения  $p_x$  в области плотностей  $1,3 < \sigma < 2,3$  с помощью уравнений (9), (10) и общих условий на фронте ударной волны (например, [11]). В области сверхвысоких сжатий использовались результаты расчета холодной составляющей давления по модели атома Томаса — Ферми [9].

Между этими областями функция  $p_x(v)$  плавно интерполировалась. Результаты вычисления  $p_x$  представлены в табл. 1 в виде интерполяционных зависимостей:

$$p_x = \left( a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i \sigma^{n+i-1} \right) 10^{-1} \text{ Па.}$$

Функция  $p_{\text{ОН}}(v, T)$  может быть представлена в виде

$$(12) \quad p_{\text{ОН}} = f_1(\bar{v})f_2(T),$$

где

$$f_1(\bar{v}) = 7,08\bar{v} - 0,84467(1,90956 - \bar{v})\exp[-1,94(\bar{v} - 1)];$$

$$f_2(T) = [85,7935(100/T)^3 - 25,9612(100/T)^2 + 1,040624(100/T)] \cdot 10^8 \text{ Па}$$

при  $T < 353\text{К}$ ;

$$f_2(T) = 8,0963 \cdot 10^{13} (100/T)^{12,23} \text{ Па при } T \geq 353\text{К}.$$

Составляющая внутренней энергии  $E_x$  определяется с помощью соотношения

$$E_x = - \int_{v_0}^v p_x(\sigma) dv.$$

Для определения  $E_{\text{ОН}}$  воспользуемся термодинамическим тождеством

$$(13) \quad (\partial E / \partial v)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p.$$

Подставляя в (13) соотношение (12) и интегрируя по  $v$  от  $v_0 = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ , получим

$$\begin{aligned} E_{\text{ОН}} &= E_{\text{ОН}}(v_0, T) - \psi(T) 0,365 \exp[-1,94(\bar{v} - 1)] \times \\ &\times (\bar{v} - 1)(0,7233 - \bar{v}) 10^3 \text{ Дж/кг}, \end{aligned}$$

где

$$\psi(T) = -13,23 f_2(T) \text{ при } T \geq 353\text{К};$$

$$\psi(T) = -3,4317 \cdot 10^{11} (100/T)^3 + 7,78 \cdot 10^{10} (100/T)^2 \text{ при } T \leq 353\text{К}.$$

Функцию  $E_{\text{ОН}}(v_0, T)$  определим на основе экспериментальной изохоры  $v = v_0$  и уравнения (10). Аппроксимация полученных результатов дает

Таблица 1

Диапазон $\sigma$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$n$
$0 \leq \sigma \leq 0,0080784$	0	$-6,6526024 \cdot 10^{11}$	$1,33225625 \cdot 10^{14}$	$-1,6864122 \cdot 10^{16}$	$8,0978158 \cdot 10^{17}$	2,0
$0,0080784 \leq \sigma \leq 0,042517$	0	$-1,7942026 \cdot 10^{10}$	$-1,2060940 \cdot 10^{10}$	$6,0175218 \cdot 10^{12}$	$-6,3459992 \cdot 10^{13}$	1,44
$0,042517 \leq \sigma \leq 0,17094$	0	$-4,1586522 \cdot 10^9$	$3,3000393 \cdot 10^{10}$	$-3,4012734 \cdot 10^{11}$	$8,3668054 \cdot 10^{11}$	1,02
$0,17094 \leq \sigma \leq 0,490196$	0	$-1,0757083 \cdot 10^{10}$	$1,0062254 \cdot 10^{10}$	$-2,3676922 \cdot 10^{10}$	$1,7967211 \cdot 10^{10}$	1,48
$0,490196 \leq \sigma \leq 0,654879$	0	$-1,5344311 \cdot 10^{10}$	$3,5785266 \cdot 10^{10}$	$-7,4356182 \cdot 10^{10}$	$4,7128044 \cdot 10^{10}$	1,48
$0,654879 \leq \sigma \leq 0,863111$	0	$-2,5459750 \cdot 10^{10}$	$8,1761643 \cdot 10^{10}$	$-1,3050207 \cdot 10^{11}$	$6,9192589 \cdot 10^{11}$	1,26
$0,863111 \leq \sigma \leq 0,931706$	0	$-2,7513792 \cdot 10^{11}$	$9,2381612 \cdot 10^{11}$	$-1,0720450 \cdot 10^{12}$	$4,4848707 \cdot 10^{11}$	1
$0,931706 \leq \sigma \leq 1$	0	$-2,2820456 \cdot 10^{11}$	$6,9884679 \cdot 10^{11}$	$-7,5132430 \cdot 10^{11}$	$2,7538647 \cdot 10^{11}$	1
$1 \leq \sigma \leq 1,2676$	$-1,8348368 \cdot 10^{11}$	$5,8663189 \cdot 10^{11}$	$-6,9172535 \cdot 10^{11}$	$3,1924274 \cdot 10^{11}$	$-3,5961795 \cdot 10^{10}$	1
$1,2676 \leq \sigma \leq 1,86$	$-1,3010434 \cdot 10^{12}$	$3,7015286 \cdot 10^{12}$	$-3,9265916 \cdot 10^{12}$	$4,8022451 \cdot 10^{12}$	$-2,8912872 \cdot 10^{11}$	1
$1,86 \leq \sigma \leq 3,15$	0	$6,5015692 \cdot 10^9$	0	0	0	4,9
$3,15 \leq \sigma \leq 4,8$	$-1,0885294 \cdot 10^{14}$	$1,1213753 \cdot 10^{14}$	$-4,3434498 \cdot 10^{13}$	$7,5522370 \cdot 10^{12}$	$-4,8403842 \cdot 10^{11}$	1
$\sigma \geq 4,8$	—	—	—	—	$0,258 \cdot 10^{12}$	2,1

Таблица 2

$[p \cdot 10^{-5},$ Па	Отклонение от [4], %				
	$\delta T$	$\delta v_{\text{ж}}$	$\delta v_{\text{г}}$	$\delta(E-E_0)_{\text{ж}}$	$\delta(E-E_0)_{\text{г}}$
1	-0,12	-0,04	-0,1	-0,8	+4,3
2	-0,05	+0,02	-0,6	+0,1	+4,0
4	-0,04	-0,04	-0,04	+0,3	+3,7
6	-0,03	-0,05	+1,7	+0,3	+3,4
8	+0,01	-0,01	+3,1	+0,4	+3,3
10	+0,06	+0,04	+3,4	+0,4	+3,2
20	+0,06	-0,02	+1,1	0,0	+2,1
40	+0,01	-0,18	-4,3	-0,8	-0,42
80	-0,19	-0,17	-0,5	-1,5	-1,1
100	-0,16	+0,08	+2,3	-1,5	-1,0
120	+0,02	+0,04	+2,1	-1,8	-1,0
140	-0,08	-0,32	-0,5	-1,8	-1,0
160	-0,08	-0,41	+4,6	-1,9	+0,1
180	-0,5	+0,30	+12	-1,5	+1,5
200	+0,03	+0,64	+1,1	-0,7	+0,6
215	0	-4,2	+9	-1,8	+2,7

следующую зависимость:

$$E_{\text{OH}}(v_0, T) = 0,4616 \cdot 10^{-3} \frac{2,2 \cdot 10^3 + 6,8T - 5,25 \cdot 10^{-3}T^2}{1 + \frac{3,32}{1 - \exp\left(-\frac{170}{T}\right)}} \text{ Дж/кг.}$$

Полученные термодинамические функции справедливы для описания однородных состояний жидкости и газа. С точностью до 5% по давлению и внутренней энергии в диапазоне  $p > 5 \cdot 10^6$  Па они согласуются с данными работ [3, 4].

Рассмотрим вопрос об описании термодинамических свойств в области двухфазных состояний. Для аналитического описания параметров состояния на границе двухфазности была выполнена аппроксимация имеющихся данных. Граница области двухфазных состояний определена на основе известных условий, состоящих в равенстве по обе стороны от нее давления, температуры и энергии Гиббса.

В табл. 2 приводится сопоставление результатов вычислений с данными [4].

При аппроксимации использовались асимптотические представления параметров в окрестности критической точки ( $v_{\text{кр}}, T_{\text{кр}}$ ), полученные на основании известной [6] асимптотики для давления и объема:

$$\begin{aligned} E &\approx -[T_{\text{кр}}A/2 - (B/12)(v_{\text{кр}} - v)^2](v_{\text{кр}} - v)^2 - \\ &\quad - (p_{\text{кр}} - CT_{\text{кр}})(v_{\text{кр}} - v) + \text{const}, \\ S &\approx -(A^2/2)(v_{\text{кр}} - v)^2 - C(v_{\text{кр}} - v) + \text{const}, \end{aligned}$$

где  $S$  — энтропия;  $C = 2,8 \cdot 10 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{К}$ ;  $A = 0,14 \cdot 10^{12} \text{ Дж/м}^6 \cdot \text{К}$ ;  $B/A = 16 \cdot 10^6 \text{ кг}^2 \cdot \text{К/м}^6$ .

В результате получены следующие зависимости:

$$(14) \quad E_{ж} - E_0 = 2,056 \cdot 10^{-3} - [0,00655 (T_{кр}^2 - T^2) + 68,8 \sqrt{T_{кр} - T}] 10^{-3} f_E, \text{ Дж/кг};$$

$$(15) \quad S_{ж} - S_0 = S_1 + 3,18 \cdot 10^{-3} - [0,01313 (T_{кр} - T) + 0,1212 \sqrt{T_{кр} - T}] 10^{-3} f_S, \text{ Дж/кг} \cdot \text{К},$$

$$v_{ж} = v_{кр} - 0,433 \sqrt{T_{кр} - T} 10^{-3} f_{v_{ж}}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$v_{г} = v_{кр} + 0,433 \sqrt{T_{кр} - T} 10^{-3} f_{v_{г}}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

где

$$f_E = 1 - 0,055 [(T_{кр} - T) \exp(-(T_{кр} - T)/200)]^{1/2};$$

$$f_S = 1 - 0,455 [1 - (1 - (T_{кр} - T)/190)^4]^{0,65};$$

$$f_{v_{ж}} = 0,221 + 0,779 \exp[-(T_{кр} - T)^{0,55}/9,4];$$

$$S_0 = S[T = 273\text{К}, v = 10^{-3} \text{м}^3/\text{кг}];$$

$$S_1 = S[T = 372\text{К}, p = 10^5 \text{Па}] \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/кг} \cdot \text{К};$$

$$T_{кр} = 647\text{К}; v_{кр} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$$

(индексы ж и г относятся соответственно к границам конденсат — двухфазное состояние и двухфазное состояние — газ).

Для давления как на границе фаз, так и во всей двухфазной области справедлива интерполяционная зависимость

$$(16) \quad p = [(T - 247)/125]^{4,65} 10^5 \text{ Па}.$$

Для двухфазной области будем иметь

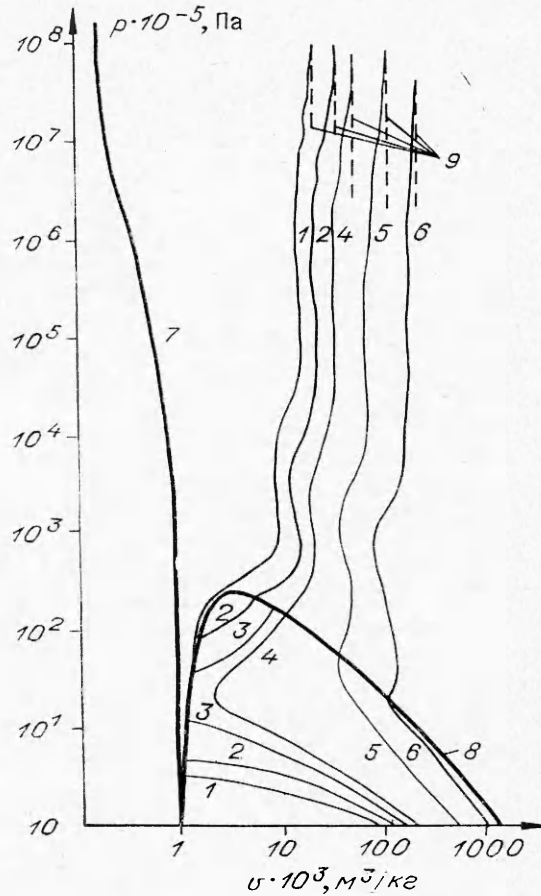
$$E(v, T) = [T \partial p / \partial T - p(T)] \times [v - v_{ж}(T)] + E_{ж}(T),$$

$$S = S_{ж}(T) + [v - v_{ж}(T)] dp/dT,$$

где  $E_{ж}$ ,  $S_{ж}$  и  $p(T)$  определяются зависимостями (14), (15) и (16).

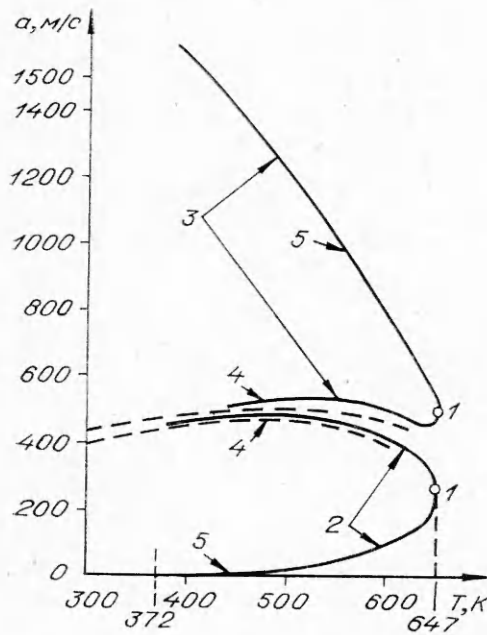
С целью проверки точности полученной модели проведен ряд сравнений с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

Сопоставление ударной адиабаты [1] с данными модели (9), (10) показало, что различие между ними по давлению составляет не более 2%, а давления на изэнтропах



Фиг. 1





Фиг. 2

(1—6 — ударные адиабаты, исходящие из области двухфазных состояний при  $p_0 = 10^5$  Па и  $v_0 = 0,1; 0,16; 0,2; 0,22; 0,5; 1,0$  м<sup>3</sup>/кг соответственно; 7 — ударная адиабата воды, исходящая из точки нормального состояния ( $T_0 = 293$  К,  $p_0 = 10^5$  Па); 8 — граница двухфазной области; 9 — асимптотика предельного сжатия при  $v_0/v = 4$ ).

Результаты расчетов ударной адиабаты, исходящей из нормального состояния, с точностью до 2% аппроксимируются зависимостью

$$N/a_0 = a + bu/a_0,$$

где  $a_0$  — скорость звука в невозмущенной среде (табл. 3).

Из фиг. 1 видно, что ударные адиабаты, исходящие из двухфазного состояния, в ряде случаев имеют аномальный вид: при повышении давления степень сжатия уменьшается. Этот эффект аналогичен известному эффекту ударного сжатия пористых конденсированных сред.

При определенных условиях ударные адиабаты из области двухфазного состояния выходят в область конденсированного состояния, а затем возвращаются. Следует отметить, что в пределе при больших давлениях все ударные адиабаты стремятся к предельному четырехкратному сжатию относительно начального объема.

На фиг. 2 представлены кривые распределения скорости звука вдоль двухфазной кривой как со стороны двухфазных, так и однородных состояний (сплошные кривые — расчет данной работы; штриховые — данные работы [14]); 1 — критическая точка; 2 — двухфазная среда; 3 — однородная среда; 4 — газ; 5 — конденсированная среда; видно, что при переходе из конденсированного состояния в двухфазную область скорость звука уменьшается от величины  $10^3$  до  $(1-10^2)$  м/с.

Со стороны газа такой переход сопровождается скачком всего в несколько процентов. С газодинамической точки зрения граница конденсированное состояние — двухфазность оказывается инертной по отноше-

Таблица 3

$u/a_0$	0—0,5	0,5—1,5	1,5—150	$\geq 150$
$a$	1	1,15	1,8	—10
$b$	2	1,7	1,25	1,33

различаются не более 5%.

Различие данных по скорости звука [12—14] в области однородных состояний с данными (9), (10) не превосходит 1%, в области двухфазных состояний — 5%. Изохорная теплоемкость [15] отличается от данных (9), (10) не более чем на 5%.

Ниже в качестве иллюстрации приводятся некоторые расчетные данные по ударной адиабате и скорости звука, представляющие интерес для анализа различных газодинамических задач.

На фиг. 1 показаны результаты расчетов ударных адиабат воды

нию к распространению малых возмущений, что может привести к возникновению различных особенностей течения.

В целом приведенные сопоставления и расчеты показывают, что полученные интерполяционные функции вполне удовлетворительно отражают известные термодинамические свойства воды и водяного пара в области давлений  $p > 10^5$  Па. Поэтому построенная модель может быть использована при решении различных прикладных задач механики сплошных сред, задач теплопроводности с фазовыми переходами и т. п.

Поступила 20 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rice M. H., Walsh J. M. Equation of state of water to 250 kilobars.— *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, N 4, p. 824.
2. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров.— *ИМТФ*, 1961, № 1.
3. Jiřa J. An equation of state for water and steam, *Nakladateřtvi Āeskoslovenske. Akademie VĀD Praha*, 1966.
4. Вукалович М. П. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М., «Машиностроение», 1967.
5. Замышляев Б. В., Менжулин М. Г. Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара.— *ИМТФ*, 1971, № 3.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
7. Корнер С. Б., Фунтиков А. И., Урлин В. Д., Колесникова А. Н. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах.— *ЖЭТФ*, 1962, т. 42, вып. 3.
8. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замышляев Б. В. О построении приближенных ударных адиабат твердых тел в гидродинамической области.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 3.
9. Latter R. Temperature behavior of the Tomas — Fermi statistical model for atoms.— «*Phys. Rev.*», 1955, vol. 29, N 6.
10. Копышев В. П. Константа Грюнайзена в приближении Томаса — Ферми.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 5.
11. Баканова А. А., Зубарев В. В., Сутолов Ю. Н., Трунин Р. Ф. Термодинамические свойства воды при высоких давлениях и температурах.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 68, вып. 3.
12. Барк Л. С., Гансон П. П., Мейстер И. А. Таблицы скорости звука в морской воде. М., Вычислительный центр АН СССР, 1961.
13. Smith A. H., Lawson A. W. The velocity of sound in water as a function of temperature and pressure.— «*J. Chem. Phys.*», 1954, vol. 22, N 3.
14. Сычев В. В. Скорость звука в воде и водяном паре на линии насыщения.— *Инж.-техн. журн.*, 1961, т. IV, № 6.
15. Мамедов А. М. Уравнение состояния, энтальпий и теплоемкости воды согласно новым международным скелетным таблицам воды и водяного пара.— *ТВТ*, 1968, т. 6, вып. 4.

УДК 539.2

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ПОЛНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ (ТВЕРДАЯ ФАЗА)

В. А. Жданов, А. В. Жуков

(Томск)

Термодинамически полные уравнения состояния твердых тел строятся либо на феноменологической основе [1], либо на основе модельных представлений на атомном уровне [2]. Первый путь связан с необходимостью предварительного полного экспериментального изучения термодинамических свойств материала, результаты которого закладываются в систему дифференциальных урав-