

Измерены скорость подъема верхней точки купола V в м/сек и диаметр купола d в см, взятый между точками перегиба кривой, описывающей форму купола (фигура). При подсчете числа M скорость звука в воздухе принималась равной 340 м/сек. Измерения проведены до момента образования шейки султана. Измеренные значения даны с точностью $\pm 10\%$.

Как видно из табл. и приведенных выше данных значения параметра λ , определенные независимо двумя способами — по значениям скорости подъема купола и его диаметра и по зависимости давления в ударной волне от расстояния — в пределах точности измерений совпадают между собой. Это подтверждает точку зрения, что воздушная ударная волна при подводном взрыве образуется в основном в результате движения со сверхзвуковой скоростью верхней части водяного купола. Параметры воздушной волны у поверхности воды соответствуют скорости движения и диаметру купола на начальной стадии развития. Давление в воздушной ударной волне при подводном взрыве может быть подсчитано по формулам (1) и (2). Зависимость давления в ударной волне от расстояния в координатах $\Delta p/p_0 = f(\xi = r/\lambda)$ для взрывов различных по величине зарядов на различной глубине выражается одной формулой (2). Подобие явления осуществляется по величине $\lambda = Md$, определенной по значениям скорости подъема купола и его диаметра на начальной стадии его развития.

Следует отметить, что при постоянной относительной глубине взрыва H/r_0 величина λ пропорциональна радиусу заряда r_0 , так что на одинаковых относительных расстояниях от эпицентра взрыва r/r_0 наблюдается одинаковое давление воздушной ударной волны. Это согласуется с законом подобия при подводном взрыве [2]: начальная скорость подъема водяного купола зависит только от относительной глубины взрыва H/r_0 , а геометрические размеры явления, в частности диаметр купола, при постоянном H/r_0 в момент времени t/r_0 пропорциональны радиусу заряда r_0 .

Автор выражает благодарность В. Н. Костюченко и Н. Н. Симонову за предоставленную возможность ознакомиться с экспериментальными материалами и ценные советы при обсуждении темы работы.

Поступила 1 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Костюченко В. Н. и Симонов Н. Н. Экспериментальное исследование воздушной ударной волны при подводном взрыве в мелком водоеме. ПМТФ, 1960, № 1.
2. Заонегин В. Л., Козаченко Л. С., Костюченко В. Н. Экспериментальное исследование развития газового пузыря и султана при подводном взрыве. ПМТФ, 1960, № 2.
3. Циклиин М. А. К взрывной аналогии при сверхзвуковом обтекании тел. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1961, № 1.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Н. М. Кузнецов

(Москва)

Вследствие сложного характера зависимости термодинамических функций воды от температуры и плотности до сих пор не получено даже эмпирическим путем единого аналитического уравнения, описывающего состояние воды при больших и малых плотностях, низких и высоких температурах.

Имеющиеся уравнения состояния применимы в сравнительно малых интервалах термодинамических параметров, причем большая часть из этих уравнений представляет собой математические интерполяции экспериментальных данных, выполненные с заданной, иногда весьма высокой, точностью. Однако имеются практические задачи, для решения которых в настоящее время нет необходимости применять весьма точное уравнение состояния, в то же время оно должно применяться в широком интервале термодинамических параметров, включая такие значения температур и плотностей, для которых пока нет достаточно достоверных экспериментальных данных.

1. Уравнение состояния воды. Если не требовать высокой точности, то можно получить единое уравнение состояния воды для достаточно большого диапазона температур и плотностей. Будем искать уравнение состояния воды в виде

$$p = p_0(\rho) + \frac{R\rho T f(\rho)}{\mu} \quad (1.1)$$

Здесь p — давление, ρ — плотность, R — газовая постоянная, μ — молекулярный вес, T — температура в градусах Кельвина.

Уравнение (1.1) переходит в уравнение идеального газа, если при $\rho \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$ и $p_0 \rightarrow 0$, и в уравнение состояния твердого тела [1.2] при надлежащем выборе $p_0(\rho)$ и $f(\rho)$ для больших ρ . Естественно предположить, что и при промежуточных плотностях уравнение (1.1) справедливо по крайней мере при достаточно высоких температурах, где исчезают ассоциативные свойства воды [3].

Функции $p_0(\rho)$ и $f(\rho)$ при $\rho < 1.4$ г/см³ определялись путем обработки и интерполяции экспериментальных данных, приведенных в таблицах «Термодинамические свойства воды и водяного пара» [4], Кеннеди [5] и Бриджмена [6].

Для плотностей $\rho > 1.4$ г/см³ нет опубликованных экспериментальных данных о зависимости p от ρ при постоянной температуре. Источником экспериментальных данных об уравнении состояния в этой области плотностей служат измерения динамической зависимости p от ρ на ударной волне вдоль кривой на плоскости $p\rho$, удовлетворяющей соотношению Гюгонио

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2} (p_2 - p_1) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) (E - \text{внутренняя энергия}). \quad (1.2)$$

Развитая в последние годы техника динамических измерений параметров ударных волн [7,8,9] позволяет проводить исследования уравнений состояния веществ при давлениях, намного превосходящих давления, достижимые в статических условиях.

Однако зависимость p от ρ на адиабате Гюгонио является зависимостью $p(\rho)$ лишь вдоль одной линии на плоскости $E\rho$, соответствующей фронту ударной волны и не определяющей еще целиком уравнения состояния. По данным $p(\rho)$ на ударной волне нельзя вычислить функций p_0 и f уравнения (1.1), не сделав дополнительных предположений.

Из результатов вычисления f по данным [6] вытекает, что при $\rho > 1.25$ $f \approx \text{const} = 6.7 \pm 0.3$. (Здесь и в дальнейшем значения плотности ρ и давления p выражены в единицах г/см³ и кг/см².) С другой стороны, из теории реальных газов и твердого тела следует, что f переменна в реальных газах и $f \approx \text{const}$, если плотность настолько велика, что молекулы совершают лишь малые колебания около равновесных положений [1]. Соотношение $f = \text{const}$ выполняется в случае малых колебаний точно, если потенциал сил межмолекулярного отталкивания является однородной функцией координат [1]. Постоянство f , полученное из [6], свидетельствует о малости «поступательных» колебаний¹ молекул при $\rho > 1.25$, $T < 450^\circ \text{K}$.

Начальный участок адиабаты Гюгонио воды ($\rho < 1.4$), проведенной из начального состояния $p_0 = 1$, $t \sim 0 \div 20^\circ \text{C}$, находится как раз в области pT данных [6]. Дальнейшие расчеты основываются на предположении, что и при $\rho > 1.4$ на адиабате Гюгонио сохраняется описанный выше характер поступательных движений молекул.

Как будет видно далее, из результатов вычисления p_0 следует, что отношение тепловых давлений ($p - p_0$) к «упругому» p_0 при $\rho > 1.4$ на фронте ударной волны по порядку величины такое же, как и при $1 < \rho < 1.4$, что качественно подтверждает сделанное предположение о малости амплитуды поступательных колебаний. Функцию p_0 можно вычислить по зависимости $p = p(\rho)$ на адиабате Гюгонио, если известно отношение Грюнайзена $\gamma = Rf/c_v$, где c_v — теплоемкость воды при постоянном объеме.

Для определения теплоемкости нужно знать характер не только поступательного, но и вращательного движения молекул. Теплоемкость, приходящаяся на малые поступательные колебания $\approx 3R$. Теплоемкость крутильных колебаний неизвестна. Рассмотрим два возможных предельных случая вращательного движения молекул: 1) малые крутильные колебания, 2) свободное вращение. В первом случае $c_v = 6R + c_1 + c_2 + c_3$, где c_i — теплоемкости, приходящиеся на внутренние степени свободы молекулы H_2O . Во втором случае $c_v = 4.5 R + c_1 + c_2 + c_3$. (Подробнее о вычислении c_i см. далее.)

В промежуточной области перехода от малых крутильных колебаний к свободному вращению теплоемкость может сильно возрастать из-за ангармоничности колебаний. Однако при любой данной плотности интервал температур, соответствующий этой области, сравнительно невелик, и в связи с этим представляется маловероятным, что адиабата Гюгонио, проведенная из начального состояния $p = 1$, $\rho = 1$ при больших ρ находится существенной своей частью как раз в промежуточной области.

«Упругое» давление p_0 при $\rho > 1.4$ может быть следующим образом вычислено по данным $p = p(\rho)$ зависимости на адиабате Гюгонио.

Представим уравнение (1.1) и уравнение для E в виде

$$p/\rho = \psi + RfT/\mu \quad (1.3)$$

¹ Характер вращательного движения молекул существен для определения теплоемкости, но не существен для определения f , если не учитывать взаимодействия вращений с «поступательными» колебаниями.

$$E - E(\rho_0) = \int \left[p - T \left(\frac{dp}{dT} \right) \right] \frac{d\rho}{\rho^2} + \varphi(T) = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\psi}{\rho} d\rho + \int_{T_0}^T c_v dT \quad (1.4)$$

где $\psi = p_0 / \rho$, $\rho_0 = 1.4$.

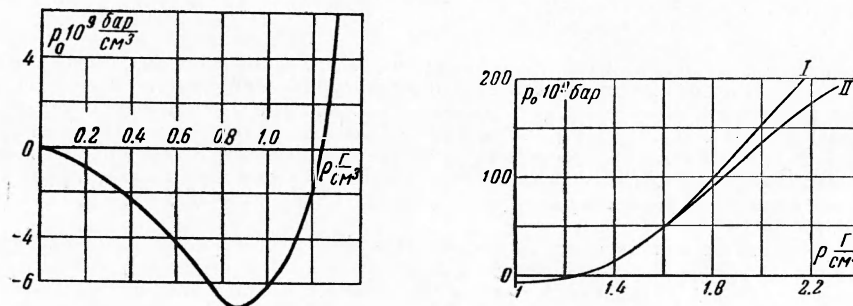
Если $c_i = 0$, то c_v и γ постоянны. Исключая температуру из (1.2) и (1.3), получаем

$$\psi(\rho) - \gamma \int \frac{\psi}{\rho} d\rho = \frac{p}{\rho} - \gamma [E - E(\rho_0)] - \frac{RfT_0}{\mu} \quad (1.5)$$

Здесь T_0 — температура на адиабате Гюгонио при $\rho_0 = 1.4$, т. е.

$$\frac{RfT_0}{\mu} = \frac{p(\rho_0)}{\rho_0} - \psi(\rho_0)$$

Значения E находим из (1.2) по данным [8]. Обозначив через $L(\rho)$ известную



Фиг. 1 и 2. Зависимость p_0 от плотности

правую часть уравнения (1.5) и дифференцируя (1.5), получаем

$$\psi' - \gamma \frac{\psi}{\rho} = L'$$

Решая это уравнение, находим

$$\psi(\rho) = \psi(\rho_0) + \rho^\gamma \int_{\rho_0}^{\rho} \rho^{-\gamma} dL, \quad p_0 = \rho \psi(\rho)$$

Решив задачу для $c_i = 0$, в следующем приближении находим p_0 для $c_i \neq 0$. Результаты вычисления p_0 для $0 < \rho < 2.3$ (при $\rho > 1.4$ для двух указанных выше вариантов значения теплоемкости) приведены на фиг. 1 и 2¹.

Из фиг. 2 видно, что максимальная разница двух вариантов p_0 составляет $\Delta p_0 / p_0 \approx 20\%$, или $\approx 10\%$ для p на фронте ударной волны [8,9]. Путем интерполяции результатов вычислений получена следующая формула (фиг. 3):

$$f = \frac{1 + 3.5\rho - 2\rho^2 + 7.27\rho^6}{1 + 1.09\rho^6} \quad (1.6)$$

В результате обработки данных [8] о зависимости p от ρ на фронте ударной волны в воде получена формула

$$p_2 = \frac{3050(\rho^{7.3} - 1)}{1 + 0.7(\rho - 1)^4} \quad \text{для } 0 < p_2 < 420 \cdot 10^3 \text{ атм} \quad (1.7)$$

Фиг. 3. Зависимость f от плотности

воспроизводящая данные [8] с погрешностью $\Delta p / p \approx 5\%$ и являющаяся обобщением уравнения Тэта [10] для фронта ударной волны в воде, справедливого до $p \approx 80 \cdot 10^3$ атм, на более высокие давления.

¹ Второй вариант значений p_0 , по-видимому, в меньшей степени соответствует действительности, так как в этом случае $(\partial \rho / \partial p)_{T=0}$ при больших плотностях увеличивается с увеличением ρ , что представляется неестественным.

По значениям p_0 , f , p_2 и уравнению (1.1) была вычислена температура t , на фронте ударной волны и получена интерполяционная формула

$$t_2 = 2.6p_2p_210^{-3}, \quad \frac{\Delta t}{T} \approx 10\% \quad (t - \text{температура, } ^\circ\text{C}) \quad (1.8)$$

Подставляя (1.6), (1.7) и (1.8) в (1.1), получаем уравнение состояния воды для $1 \leq p \leq 2.3$

$$P = P_2(1 - 0.012p^2f) + 4.7pft \quad (1.9)$$

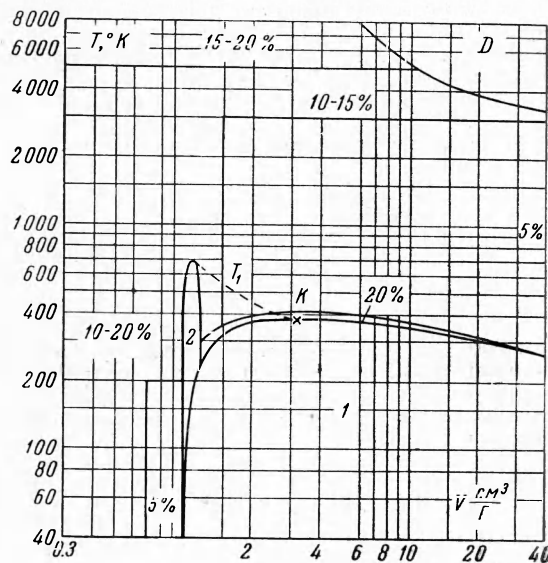
Интерполирование p_0 при $p < 1$ приводит к уравнению состояния

$$p = \xi^4 - 470pf\xi + 4.7pft \quad (1.1)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \xi &= 6.6(1-p)^{0.57}p^{0.25} && \text{при } 0 \leq p < 0.8 \\ \xi &= 10(1-p) + 66(1-p)^2 - 270(1-p)^3 && \text{при } 0.8 \leq p \leq 1 \end{aligned}$$

Формулы (1.6), (1.9), (1.10) определяют искомое уравнение состояния воды. Погрешность уравнения состояния в области имеющихся экспериментальных данных



Фиг. 4. Распределение относительной погрешности $\Delta p/p$ уравнения состояния на плоскости TV , $V=1/\rho$. Границы областей равных погрешностей указаны приблизительно: 1 — двухфазная область (вода — пар), 2 — область anomalously больших погрешностей $\Delta p \approx 10^3$ атм, K — критическая точка; пунктир — характеристическая температура T_1 ; D — область диссоциации

составляет в среднем $\Delta p/p \approx 5\%$. Результаты анализа погрешностей уравнения (1.6), (1.9), (1.10) приведены на фиг. 4. Погрешность $\Delta p/p$ достигает максимальной величины ($\Delta p \approx 500$ атм) при $0.8 < p < 1$ и $t \sim 100^\circ\text{C}$. Отметим, однако, что уравнение состояния и в этой области приводит к сравнительно небольшим погрешностям в скорости звука и плотности ($\Delta \rho/\rho \approx 3\%$). В результате этого при решении многих гидродинамических задач в этой области будут получаться несколько неправильными лишь значения плотности.

Оценим область применимости полученного уравнения состояния, имея в виду и ту часть области pT , где в настоящее время еще нет экспериментальных данных об уравнении состояния. (Максимальная температура в таблицах экспериментальных данных, использованных для вычисления p_0 и f , равна 1270°K при $p < 1$ [5] и 448°K при $p > 1$ [6].) Функции p_0 и f лишь приблизительно можно считать не зависящими от температуры; p_0 — давление, вызываемое межмолекулярным взаимодействием, усредненным по всем возможным при данной температуре ориентациям молекул, и формально отнесенное к $T = 0^\circ\text{K}$. При $T > 500 \div 1000^\circ\text{K}$ и $p \leq 1$ вращение молекул близко

к свободному¹, поэтому зависимость p_0 от температуры при высоких температурах должна быть мала. Кроме того, и вклад p_0 в давление при высоких температурах мал. Для оценки f при высоких T можно пренебречь силами притяжения между молекулами. Потенциал же силы межмолекулярного отталкивания можно приближенно представить в виде однородной функции координат степени $-n$, $u = \alpha r^{-n}$. При таком потенциале взаимодействия, как легко показать,

$$p = \rho RT \Psi \left[\rho \left(\frac{\alpha}{RT} \right)^{3/n} \right] \quad (1.11)$$

Для оценки величины n заметим, что, если $T \rightarrow 0$ (или $\rho \rightarrow \infty$), (1.11) должно переходить в уравнение состояния твердого тела: $p \rightarrow p_0(\rho)$ при $T \rightarrow 0$

Это выполняется, если

$$\Psi \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Psi_0 = A \frac{\alpha \rho^{n/3}}{RT}, \quad \text{или} \quad p_0 = A \alpha \rho^{\frac{n+3}{3}} \quad (A = \text{const})$$

Отсюда по вычисленной выше зависимости $p_0(\rho)$ получаем среднее $n \approx 9 \div 12$. Следовательно, как это видно из (1.11), f зависит от температуры значительно слабее, чем от плотности. Эти соображения позволяют полагать, что погрешность (1.9), (1.10) при $T \leq 5000^\circ \text{K}$ составляет $\Delta p/p \approx 20\%$. Уравнением (1.9), (1.10) можно пользоваться в качестве первого приближения и при более высоких температурах, при которых, однако, еще несущественны процессы диссоциации и ионизации. При $\rho \approx 1$ в качестве грубого приближения можно использовать уравнение (1.9), (1.10) и для еще более высоких температур. Так, например, при $\rho > 1.3$ и при очень высоких температурах из (1.9) и (1.6) следует $p \approx 6.7 R \rho T / \mu$, что с точностью до множителя 2 совпадает с уравнением состояния полностью ионизованного идеального газа, образующегося из воды при $T > 10^6$.

В качестве следующего приближения при высоких температурах можно использовать уравнение состояния вида

$$p = p_0(\rho) + \rho RT f(\tau) / \mu \quad (1.12)$$

где p_0 и f — функции, найденные выше, и

$$\tau = \rho \left(\frac{T_1}{T} \right)^{3/n} \approx \rho \left(\frac{T_1}{T} \right)^{1/3}$$

В качестве T_1 можно взять любую достаточно высокую температуру ($\sim 1000^\circ \text{K}$).

Уравнение состояния (1.12) может быть полезным при $T > 1000^\circ \text{K}$. При $T \leq 1000^\circ \text{K}$ целесообразнее пользоваться более простым уравнением (1.9), (1.10), так как в этой области температур погрешности $\Delta p/p$ обоих уравнений одного порядка. Однако при вычислении энергии

$$E = \int \left(p - T \frac{\partial p}{\partial T} \right) \frac{d\rho}{\rho^2} + \Phi(T) \quad (1.13)$$

следует и при $T \approx 1000^\circ \text{K}$ пользоваться (1.12). Уравнение состояния (1.9), (1.10) дало бы при вычислении энергии значительно большую погрешность, чем при вычислении давления. Действительно, подстановка (1.9), (1.10) в (1.13) предполагает $T^2 \partial f / \partial T \ll p_0$, что не выполняется ни при $\rho \approx 0$, где p_0 мало, ни при высоких температурах $T \approx 1000^\circ \text{K}$.

2. Теплоемкость и энергия воды. В настоящее время нет экспериментальных данных о теплоемкости воды при высоких давлениях и температурах и нет достаточных данных о взаимодействии молекул воды, которые позволили бы последовательно провести теоретическое вычисление теплоемкости.

Оказывается, однако, что при помощи полученного уравнения состояния, а также данных о теплоте испарения воды, об энергии на кривой фазового равновесия (вода — пар), о теплоемкости воды при низких температурах и о колебательных квантах молекул пара удается получить теплоемкость воды в широком интервале температур и плотностей с относительной погрешностью $\Delta c_v / c_v \approx 10-15\%$. Рассмотрим сначала зависимость c_v от температуры при плотности $\rho = 1$.

1°. Низкие температуры. При температурах $0^\circ < t < 200^\circ \text{C}$ имеются экспериментальные данные о теплоемкости воды при постоянном давлении c_p , из которых при помощи соотношения

$$c_v = c_p - \frac{T (\partial P / \partial T)_\rho^2}{\rho^2 (\partial P / \partial \rho)_T}$$

находим, что молярная теплоемкость $c_n \approx 8.5 R$ при $t = 0^\circ \text{C}$.

Эта теплоемкость больше теплоемкости водяного пара при низких температурах, равной $3R$, и больше теплоемкости льда, равной $4.5 R$ при $t = 0^\circ \text{C}$. Теплоемкость

¹ Обоснование этого дано во второй части работы при рассмотрении теплоемкости воды.

пара при низких температурах равна теплоемкости трехатомного идеального газа с твердыми нелинейными молекулами. Теплоемкость льда удовлетворительно описывается законом Дюлонга и Пти. Если учесть, что каждая твердая молекула H_2O имеет шесть степеней свободы (три поступательных и три вращательных малых колебаний), то из закона Дюлонга и Пти следует $c_v = 6R$. Несколько меньшее значение теплоемкости льда объясняется, по-видимому, квантовыми эффектами, т. е. еще не полным «размораживанием» колебаний при $t = 0^\circ C$. Это подтверждается тем, что $c_v \approx 4.5 R$ при $t = 0^\circ C$, тогда как $c_v \approx 2.46 R$ при $t = -160^\circ C$.

Дополнительная, «аномальная», теплоемкость c_1 обусловлена ангармоническим движением молекул в поле притяжения соседних молекул и должна исчезать при высоких температурах, когда существенны только короткодействующие силы отталкивания. Часть дополнительной теплоемкости при низких температурах, обусловленная ангармоническими крутильными колебаниями молекул, исчезает при высоких температурах, когда вращение молекул переходит в свободное. При достаточно больших амплитудах крутильные колебания перестают быть гармоническими. Нетрудно показать, что ангармоничность в данном случае сначала приводит к увеличению теплоемкости (до тех пор, пока вращение молекул еще далеко от свободного), причем это увеличение теплоемкости может быть очень значительным. Возможно, что аналогичное уменьшение теплоемкости при увеличении температуры происходит и за счет изменения характера поступательного движения молекул вследствие сильного взаимодействия вращений с поступательными колебаниями и довольно рыхлой структурой воды [12] при $\rho \leq 1$.

2°. *Высокие температуры.* Рассмотрим по отдельности поступательно-вращательную и внутримолекулярную теплоемкости.

а) Величину c теплоемкости поступательного движения при высоких температурах можно получить, если пренебречь силами межмолекулярного притяжения, а потенциал сил отталкивания приближенно представить в виде однородной функции координат степени n (см. стр. 116). В этом приближении связь энергии с давлением [1] дается соотношением

$$E = \frac{3}{n} p v + 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n} \right) R T + \chi(T) \quad (2.1)$$

где $\chi(T)$ — энергия вращения молекул и энергия внутримолекулярных колебаний.

Подставляя уравнение состояния (1.1) в (2.1) и учитывая, что

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p^2} = \frac{3}{n} \frac{p_0}{p} = E_0(p)$$

получаем для теплоемкости поступательного и вращательного движения:

$$c \approx \frac{3 [f(\tau) - 1]}{n} R + 3R \quad \left(\text{пренебрегая } T \frac{\partial f(\tau)}{\partial T} \right)$$

Подставляя $n \approx 10$, получаем:

$$c \approx 0.3 [f(\tau) - 1] R + 3R \quad (\text{с погрешностью } \approx 0.1 R (f-1)) \quad (2.2)$$

Формулой (2.2) дается зависимость c от плотности при высоких температурах $T > T_1$.

Оценим температуру $T = T_1$, выше которой приближенно справедливы формулы (2.1), (2.2).

б) Можно показать, что наличие в системе потенциальной ямы произвольной формы, но конечной глубины (в рассматриваемом случае имеется в виду потенциал сил притяжения) перестает сказываться на величине теплоемкости системы¹ при $T \rightarrow \infty$. Обусловленная такой потенциальной ямой дополнительная теплоемкость $c_1 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \infty$, а соответствующая добавка к энергии стремится к пределу

$$\Delta E(T_0) = \int_{T_0}^{\infty} c_1 dT \quad (2.3)$$

Зная лишь величину ΔE , нельзя найти c_1 при всех температурах. Однако при условии $c_1 > 0$ равенство (2.3) налагает определенные ограничения на функцию c_1 . В частности, из (2.3) и $c_1 > 0$ следует, что чем больше c_1 при низких температурах, тем раньше с повышением температуры эффективное c_1 должно стать пренебрежимо малым.

Для оценки T_1 запишем вместо (2.3) приближенно

$$\Delta E(T_0) \approx c_1(T_0) (T_1 - T_0) \quad (2.4)$$

¹ Можно показать, что в случае независимости потенциала от температуры c_1 убывает при $T \rightarrow \infty$ пропорционально $1/T^2$.

Дополнительная теплоемкость c_1 при $T = 373^\circ \text{K}$ составляет $\approx 3 \div 3.5 R$. Для вычисления ΔE рассмотрим замкнутый цикл на плоскости T, ρ , состоящий из четырех частей:

1) нагревания воды от температуры $T = T_0$ до некоторой достаточно высокой температуры $T_2 > T_1$ при $\rho = \rho_0$. Изменение энергии при этом равно

$$\Delta \mathcal{E}_1 = \Delta E + 3R(T_2 - T_0) - 0.3[f(\rho_0) - 1]R(T_2 - T_0) + \Delta E_v$$

Здесь ΔE_v — энергия внутримолекулярных колебаний, не зависящая от плотности (см. далее);

2) изотермического расширения при $T = T_2$ от $\rho = \rho_0$ до $\rho = 0$

$$\Delta \mathcal{E}_2 = - \int_{\rho_0}^0 p_0 \frac{d\rho}{\rho^2} - 0.3RT_2[f(\rho_0) - 1]$$

3) охлаждения от T_2 до T_0 при $\rho = 0$

$$\Delta \mathcal{E}_3 = 3R(T_0 - T_2) = \Delta E_v$$

4) изотермического сжатия при $T = T_0$ от $\rho = 0$ до $\rho = \rho_0$. Из таблиц [4] находим, что при $\rho = 1$ и $T = 373^\circ \text{K}$ $\Delta \mathcal{E}_4 = -500 \text{ кал/г}$. Суммируя все $\Delta \mathcal{E}_i$, получаем полное изменение энергии замкнутого цикла

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta E(T_0) - 0.3[f(\rho_0) - 1]RT_0 - \int_0^{\rho_0} p_0 \frac{d\rho}{\rho^2} + \Delta \mathcal{E}_4 = 0 \quad (2.5)$$

При помощи интерполяционной формулы для P_0 (1.10) находим

$$- \int_0^1 p_0 \frac{d\rho}{\rho^2} = 330 \text{ кал/г} \quad (2.6)$$

после этого, подставляя в (2.5) $T_0 = 373^\circ \text{K}$, $\rho = 1$, $f \approx 4.7$ и $\Delta \mathcal{E}_4 = -500 \text{ кал/г}$, получаем

$$\Delta E = 200 \text{ кал/г}$$

Подставляя (2.6) в (2.4), находим искомую характеристическую температуру $T_1 \approx 900^\circ \text{K}$. Можно предполагать, что выше этой температуры вращение молекул свободное.

в) Молекула воды имеет три внутренние колебательные степени свободы. Соответствующие колебательные кванты молекул пара θ_i равны: 2295°K , 5260°K и 5400°K [13].

Вода относится к классу ассоциированных жидкостей, характеризующихся сильным взаимодействием между молекулами, однако нет основания считать, что колебательные кванты внутренних степеней свободы молекулы H_2O в жидкой фазе сильно отличаются от колебательных квантов пара. Действительно, энергия каждой из связей $\text{H} - \text{OH}$ и $\text{O} - \text{H}$ составляет $\approx 100 \text{ ккал/моль}$, тогда как теплота испарения воды $\approx 10 \text{ ккал/моль}$, т. е. на порядок меньше.

Энергия и теплоемкость внутримолекулярных колебаний может быть вычислена согласно известной формуле статической физики

$$E_v = R \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{e^{\theta_i/T} - 1}, \quad \Sigma c_i = R \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_i/T}}{(1 - e^{-\theta_i/T})^2}$$

Собирая вместе вычисленные значения энергии всех степеней свободы, получаем при $T > T_1$

$$E = \{3 + 0.3[f(\tau) - 1]\}RT + E_v + \Delta E + \int_1^{\rho} p_0 \frac{d\rho}{\rho^2}$$

или, пренебрегая членом $0.3 RT \frac{\partial f(\tau)}{\partial T}$,

$$c_v \approx \{3 + 0.3[f(\tau) - 1]\}R + \sum_{i=1}^3 c_i \quad (2.7)$$

3°. Количественная зависимость $c_v(T)$ в области низких и средних температур. При помощи уравнения состояния (1.10) и имеющихся данных об энергии воды на кривой

фазового равновесия вода—пар [4], можно вычислить теплоемкость воды в интервале температур $0^\circ < t < 200^\circ \text{C}$. Теплоемкость вещества, описывающегося (1.10), вообще не зависит от плотности. Различие в теплоемкости воды и пара при одной и той же температуре свидетельствует о неточности (1.10). Эта неточность вносит большой вклад в теплоемкость при интегрировании $\partial^2 p / \partial T^2$ по плотности (1.13). Поэтому, вообще говоря, при помощи (1.10) нельзя найти теплоемкость воды при низких температурах на всех стадиях расширения по значениям энергии на какой-либо кривой $p = p(T)$. Однако, если на участке какой-либо кривой на плоскости pT температура меняется существенно, а плотность меняется мало, что как раз имеет место на кривой фазового равновесия вдали от критической точки, то по значениям энергии на этой кривой можно вычислить теплоемкость. Подставив p из (1.1) в (1.13) и дифференцируя по температуре на кривой фазового равновесия, получаем

$$c_v \approx \frac{d}{dT} \left[E(T) - \int_1^{p(T)} p_0 \frac{dp}{p^2} \right] - RT \int_1^{p(T)} \frac{\partial f}{\partial T} \frac{dp}{p^2} \quad (2.8)$$

где $E(T)$ и $p(T)$ — энергия и плотность воды на кривой фазового равновесия.

Оценка погрешности (1.10) дает

$$T \frac{\partial f}{\partial T} = T \frac{df}{dT} \approx 0,3 f$$

Так как при $p \approx 1$ на кривой фазового равновесия $p_0 \approx RfT/\mu$ (вследствие $p \ll p_0$), то можно пренебречь последним слагаемым в (2.8) по сравнению с предшествующим ему, получим

$$c_v \approx \frac{d}{dT} \left[E(T) - \int_1^{p(T)} p_0 \frac{dp}{p^2} \right] \quad (2.9)$$

То обстоятельство, что уравнение (1.10) для $p < 0.9$ дает правильные значения p лишь при $p > 100 \text{ ат}$ здесь несущественно, так как неточность в определении p ниже 100 ат связана с третьей значащей цифрой в p_0 , тогда как в (2.9) существенны лишь два первых знака в p_0 . Вычисления приводят к следующим результатам: $c_v = 0.8 \text{ кал/г град}$ при 160°C и $0,78 \text{ кал/г град}$ при 250°C .

Возможная погрешность

$$\Delta C_v = TR \int \frac{\partial f}{\partial T} d \frac{1}{p} \approx 0.2 R$$

Зависимость $c_1(T)$ при $p = 1$ можно представить в виде интерполяционной формулы

$$c_1(T) = \frac{4 \cdot 3.7 R}{(T/273)^2 + 2.7}$$

удовлетворяющей согласно (2.6) условию $\int_{373}^{\infty} c_1 dT \approx 200 \text{ кал/г}$.

4°. Зависимость теплоемкости от плотности. При высоких температурах зависимость теплоемкости от плотности дается формулой (2.7). Характеристическая температура T_1 с уменьшением плотности понижается (свободное вращение при меньших плотностях наступает при более низких температурах. См. фиг. 4).

Оценку T_1 при $p < 1$ можно получить для каждого значения плотности точно таким же путем, как это было сделано для $p = 1$ при помощи данных на кривой фазового равновесия. При $p < p_*$ (где p_* — критическая плотность) область высоких температур начинается сразу же от кривой фазового равновесия, т. е. область низких температур для однофазного состояния при $p \leq p_*$ вообще отсутствует.

В оставшейся сравнительно небольшой области низких температур для $p_* < p < 1$ c_1 может быть получена интерполяцией. С достаточной точностью можно считать c_1 при $p < 1$ пропорциональной $[f(p) - 1]$

$$c_1(p, T) = \frac{c_1(p_1, T)}{f(p_1) - 1} [f(p) - 1] = \frac{4R [f(p) - 1]}{(T/273)^2 + 2.7}.$$

Таким образом, получаем окончательно

$$c_v = R \left\{ 3 + [f(p) - 1] \left[0.3 + \frac{4R}{(T/273)^2 + 2.7} \right] \right\} + \sum_{i=1}^3 c_i \quad (2.10)$$

$$T > 273^\circ \text{K}, \quad p \leq 1 \text{ г/см}^3, \quad \frac{\Delta c_v}{c_v} \sim 10 \div 15\%$$

В работе [14] получены экспериментальные данные для энтальпии воды, позволяющие при помощи [4] вычислить теплоемкость c_v в небольшой области $\rho \approx 0.6 \div 0.7$, $t \approx 400 \div 300^\circ \text{C}$.

Для сравнения приводим результаты вычисления

Согласно [4,14] По формуле (2.10)

$$\begin{array}{lll} C_v = 0.66, & C_v = 0.60 & \text{при } t = 300, \rho = 0.7 \\ c_v = 0.63, & c_v = 0.60 & \text{при } t = 420, \rho = 0.64 \end{array}$$

При $1 < \rho < 1.20$ теплоемкость приближенно такая же, как и при $\rho = 1$. При $\rho < 1.25$ при низких температурах согласно теории малых колебаний: $c_v = 6R + \sum c_i$. Установить характеристическую температуру T_1 при $\rho > 1.25$ можно лишь очень грубо из условия

$$E - E_0(\rho) \approx E_0(\rho) \quad \left(E_0(\rho) = \int_{\rho_1}^{\rho} p_0 \frac{d\rho}{\rho^2} \right)$$

Выводы. Полученное в работе уравнение состояния и теплоемкость позволяют определять энергию и давление воды по ее температуре и плотности в широком диапазоне термодинамических параметров ($0 < t < 5.10^3 \div 10^4^\circ \text{C}$, $0 < \rho < 2.3$) с погрешностью 15—20%.

Уравнение состояния и теплоемкость определяют также в параметрическом виде (при помощи параметра T), зависимость между величинами (p, ρ, E) , которая может быть использована при решении некоторых гидродинамических задач.

В заключение приношу благодарность А. С. Компанейцу за руководство работой. Л. В. Альтшулеру и В. Н. Зубареву, любезно предоставившим экспериментальные данные.

Поступила 6 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Гостехиздат, 1951.
2. Станюкович К. П. Неустановившееся движение сплошной среды. Гостехиздат, 1955.
3. Fowler R. and Guggenheim E. Statistical Thermodynamics. Cambridge 1939. Русский перевод Фаулер Р. и Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. ИИЛ, 1949.
4. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Под ред. Вукаловича М. П. МЭИ, 1955.
5. Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci., 1950, 248, 540.
6. Bridgeman P. W. Freezing Parameters and Compressions of Twenty One Substances to 50 000 kg/cm². Am. Acad. Arts. Sci., 1942, v. 74, № 12.
7. Schall R. Die Zustandsgleichung des Wassers bei hohen Drucken nach Röntgenblitzaufnahmen intensiver Stosswellen. Zeitschrift für angewandte Physik, 1950, Bd. 2, H. 6, 252—254.
Русский перевод Шаль Р. Уравнение состояния воды при высоких давлениях по данным мгновенных рентгеновских снимков интенсивных взрывных волн. Сб. переводов, Механика, 1952, т. 3, стр. 84—88.
8. Walsh I. M., Rice M. H. Dynamic compression of liquids from measurements on strong shock waves.— J. Chem. Phys., 1957, v. 26, No. 4, 815—823.
9. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами. ДАН СССР, 1958, т. 21, № 1.
10. Cole R. Underwater explosions. Princeton, New Jersey, 1948.
Русский перевод: Коул Р. Подводные взрывы, ИИЛ, 1950.
11. Kaye G. W. and Laby T. H. Physical and chemical constants. Tenth edition, p. 74.
12. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
13. Барон Н. М. и др. Крат. собр. физико-химических величин. Госхимиздат, 1957.
14. Кириллин В. А. и Зубарев В. Н. Экспериментальное исследование удельных объемов воды и водяного пара при сверхвысоких давлениях. Теплоэнергетика, 1955, № 11.