

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЛОТНОЙ ЖИДКОСТИ

В. П. Копышев

(Москва)

Дается обоснование приближенного уравнения состояния плотной жидкости, в котором тепловое давление полностью определяется зависимостью объема от давления при нулевой температуре Кельвина. Рассматриваются некоторые обобщения (учет сил притяжения атомов и наличия смесей).

В статистической механике термодинамические величины вещества выражают через потенциал межатомного взаимодействия, а современная техника вычислений (метод Монте-Карло) позволяет провести расчеты до конца.

Однако вычисления (квантово-механические) самого межатомного потенциала чрезвычайно затруднительны. Обычные предположения, что он не зависит от плотности вещества и сводится к сумме потенциалов парных взаимодействий, вызывают сомнение в применении к плотным жидкостям, и тогда даже точные статистические расчеты, выполненные на основе этих предположений, все равно не гарантируют точности в описании термодинамических свойств реальной жидкости.

Поэтому многие авторы предпочитают более короткий путь: постулируется определенное выражение с эмпирическими параметрами не для межатомного потенциала, а непосредственно для той или иной термодинамической функции. Сугубый эмпиризм в таком подходе оправдывается при детальном описании обширного экспериментального материала. Однако при наличии минимальной информации (например, известна только ударная адиабата плотной жидкости) желательно иметь максимально простое и физически обоснованное уравнение состояния, позволяющее с удовлетворительной точностью восстановить всю термодинамику жидкости. Этой проблеме и посвящена данная работа.

Отметим сначала, что за счет теплового движения в жидкости всегда имеются области повышенной и пониженной плотности. Возможен такой крайний случай, когда в некоторой микрообласти ядра атомов в среднем движутся к ее центру (сжатие), а затем — от центра (расширение), т. е. в некоторый момент в микрообласти осуществляется холодное состояние вещества, так как ядра в ней на мгновение останавливаются.

Молярный объем V области в это мгновение определяется средним давлением в жидкости, т. е. он равен упругому или холодному объему $V_-(p)_p$ при абсолютном нуле температуры $T = 0$. Здесь и в дальнейшем нижний индекс минус означает величину для «холодного» состояния.

Зависимость $V_-(p)$ при $p > 0$ отражает вклад всех межатомных сил, в сумме дающих силу отталкивания атомов. Взаимодействие всех элементарных зарядов в областях повышенной плотности существенно коллективное, приводящее к соответствующим связям: валентным, металлическим и т. д.

Возможен и другой крайний случай, когда ядра настолько удалены одно от другого, что представляют собой идеальный газ.

Реальный случай, средний из этих крайних, попытаемся описать при помощи разумной интерполяции. Предварительно заметим еще, что при $V > V_-(0)$ действуют также силы притяжения, которыми исключительно ради простоты пренебрежем. Как раз для плотной жидкости (а также в области сильно надкритических температур) такое пренебрежение вполне разумно. Пренебрежем также ради простоты и возбуждением электронов, учет которого можно проводить обычными способами.

Определим «упругий» объем $V_0(p, T)$ из тождества

$$p = \frac{RT}{V - V_0(p, T)} \quad (1)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная.

В известной модели плотной жидкости с несжимаемыми молекулами $V_0 = \text{const}$. Упругий объем как бы ограничивает область движения молекул свободным объемом, равным

$$V - V_0 = \frac{RT}{p} \equiv V^*(p, T)$$

Здесь и в дальнейшем звездочка сверху отмечает функции идеального газа. При этом сами молекулы в свободном объеме рассматриваются уже как материальные точки. Такую интерпретацию уравнения (1) примем и для случая сжимаемых молекул, когда V_0 переменна.

Сжимаемость молекулы есть ее внутреннее свойство, не зависящее от причин, создающих внешнее давление на нее, будь то упругое давление от непосредственного соприкосновения с неподвижными соседними молекулами или кинетическое давление от ударов налетающих со всех сторон других молекул (жидкость плотная, столкнове-

ния существенно не парные!). Поэтому V_0 предполагается функцией только одного давления, температура определяет лишь долю упругой части в заданном давлении. Конечно, если существенна роль сил притяжения, то V_0 начинает зависеть и от плотности, т. е. в конечном счете еще и от температуры.

Обычно пренебрегают скачками при плавлении и твердую фазу не отличают от жидкой, тогда $V_0(p) = V_-(p)$. Отсюда получаем искомую интерполяцию

$$V = V_-(p) + V^*(p) = V_-(p) + RT/p \quad (2)$$

т. е. объем разбивается на две области, в которых осуществляются рассмотренные выше крайние состояния. Заметим, что для плотной жидкости само понятие молекулы условно, и под ее размером, о котором говорилось выше, при заданном давлении нужно понимать средний объем, отведенный «молекуле» при $T = 0$ и том же давлении.

При $T = \text{const}$ и $p \rightarrow 0$ жидкость становится идеальным газом. Из этого граничного условия определяем термодинамический потенциал

$$\Phi(p, T) = \int V(p, T) dp = \Phi_-(p) + \Phi^*(p, T) \quad (3)$$

Не усложняя формулы (3), можно приближенно учесть и силы притяжения, вводя в нее константу p_0

$$\Phi(p, T) = \Phi_-(p) + \Phi^*(p + p_0, T) \quad (4)$$

Тогда в (1) справа добавится постоянное слагаемое $-p_0$.

Из (4) следует асимптотика при $T \rightarrow 0$

$$E(V, T) = E_-(V) + (1 + \frac{1}{2}i) RT$$

$$p(V, T) = p_-(V) - \frac{RT}{p_0 + p_-(V)} \frac{dp_-(V)}{dV}$$

Здесь E — внутренняя энергия, i — число степеней свободы молекулы. Для одноатомного вещества ($i = 3$) тепловая энергия равна $\frac{5}{2}RT$ вместо обычной $3RT$. Этот дефект не очень существен, потому что в газодинамических расчетах адиабатических течений и ударных волн используется лишь отношение

$$\gamma = (p - p_-) V / E - E_-$$

Описание состояния твердого тела можно улучшить, выбирая p_0 из условия совпадения γ с ее экспериментальным значением при $p_- = 0$.

Приведем несколько примеров в подтверждение принятой модели.

1. Методом Монте-Карло было просчитано уравнение состояния идеализированного вещества, для которого парный потенциал атомов, отталкивающих на расстоянии r , равен Ar^{-6} , где $A = \text{const}$. Результаты хорошо описываются однопараметрической интерполяционной формулой, если положить в ней параметр a равным 0.23. Формула обеспечивает правильные пределы при $T \rightarrow 0$ (холодное состояние плюс вклад гармонических колебаний) и при $T \rightarrow \infty$ (состояние идеального газа плюс вторая вириальная поправка)

$$f \equiv \frac{pV}{RT} = \frac{7.4}{x} + 1 + \frac{3 + ax}{1 + ax(1 + 1/3.71 \sqrt{x})} \quad (5)$$

Здесь

$$x = \frac{T}{A} \left(\frac{V}{N} \right)^2$$

N — число Авогадро. А предлагаемая модель дает (при $p_0 = 0$)

$$x = \frac{7.4}{f} \left(\frac{f}{1-f} \right)^3 \quad (6)$$

Обе функции $f(x)$ близки, как это можно видеть из фиг. 1.

2. На фиг. 2 приводятся функции $V_-(p, T)$ для водорода в экспериментально исследованной области сильно надкритических состояний $0 < p < 3$ кбар, $0 \leq T \leq 150^\circ \text{C}$ (см. [1]). Разница в крайних изотермах, обусловленная влиянием сил притяжения Ван-дер-Ваальса, исчезает при $p > 1.5$ кбар. Разница V_0 и V_- в области $1.5 < p < 3$ кбар не превышает 5%.

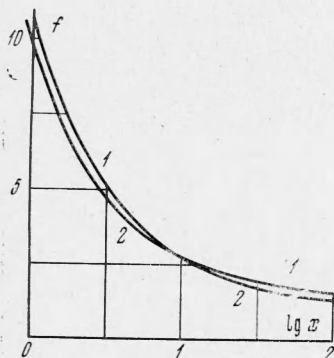
3. Холодная кривая водорода V_- измерена до 20 кбар и описана аналитической формулой [2]. Экстраполяция формулы до 40 кбар согласуется с приближенными расчетами [3]. Для ударной волны, идущей по жидкому водороду с $V = 14.1 \text{ см}^3/\text{г}$, расчет по предлагаемой модели с этой холодной кривой (при $p_0 = 0$) для $p = 39.5 \text{ кбар}$ дает $V = 5.45 \text{ см}^3/\text{г}$, тогда как на эксперименте [4]

$V = 5.2 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. всего на 5% меньше.

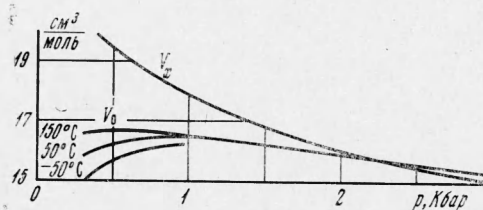
4. Имеется серия ударных адиабат для ионных солей различной пористости m [5]. Холодная кривая определялась по ударной адиабате сплошного вещества ($m = 1$),

	m	$p, \text{ Мбар}$	$V^{(2)}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V^{(1)}, \text{ см}^3/\text{г}$	$T, ^\circ\text{К}$
LiF	1.55	1.239	0.275	0.272	18000
	2.08	0.935	0.320	0.325	22800
	2.08	0.138	0.368	0.368	5700
	3.00	0.655	0.379	0.403	27200
	4.68	0.430	0.478	0.517	31000
NaCl	1.514	0.915	0.292	0.298	28600
		0.874	0.289	0.300	27300
		0.804	0.302	0.304	25000
		0.645	0.316	0.314	19300
		0.568	0.317	0.320	16500
		0.397	0.333	0.337	10700
		0.162	0.377	0.376	3700
	2.185	0.695	0.366	0.380	39400
		0.659	0.350	0.383	37200
		0.570	0.374	0.389	31400
		0.449	0.384	0.398	24600
		0.424	0.390	0.400	23200
		0.268	0.397	0.416	14000
		0.112	0.436	0.439	5000
KCl	1.41	0.158	0.375	0.374	5000

а p_0 — по γ при $p_- = 0$. В таблице сопоставлены теоретические $V^{(1)}$ и экспериментальные $V^{(2)}$ значения V , а также приведены расчетные температуры. Наибольшие систематические расхождения между $V^{(1)}$ и $V^{(2)}$ ($\sim 5-10\%$) согласуются с поправками на возбуждение электронов, оцененных в работе [5].



Фиг. 1



Фиг. 2

Главное преимущество предлагаемой модели жидкости по сравнению с моделями в [5] и особенно в [4] заключается в исключительной простоте как расчетов, так и физической интерпретации.

Для других веществ в экспериментально обследованной области состояний более существенны, чем для водорода, силы Ван-дер-Ваальса. В динамических экспериментах

с пористыми металлами более существенно, чем для ионных солей, возбуждение валентных электронов. В этих случаях, конечно, предлагаемое уравнение состояния требует дальнейшего усовершенствования.

В работе [6] также предлагалось уравнение состояния в виде (1) (конкретно — для тринитротолуола) с

$$V_0 = b + cp + dp^2$$

Однако там не ставился вопрос о физическом обосновании независимости коэффициентов b , c , d от температуры, о связи V_0 с V_- и об экспериментальной проверке этих постулатов.

Обобщение рассматриваемой модели на случай смеси соответствует идее аддитивности объемов компонент (см. также [6])

$$\Phi(p, T) = \sum_n \alpha_n \Phi_n(p, T) \quad \left(\sum_n \alpha_n = 1 \right)$$

Здесь α_n — концентрация n -й компоненты смеси. Все α_n определяются из условия минимума Φ при дополнительных нормировочных условиях.

В качестве примера рассмотрим смесь молекулярного и атомарного водорода. Соответствующие холодные кривые можно взять, например, из работы [7]. Концентрация атомов α определяется из уравнения

$$\frac{1}{\alpha^2} - 1 = 4 \sum (T) \left(\frac{T_*}{T} \right)^{3/2} \frac{p}{p_*} \exp \frac{2\mu_a(p) - \mu_m(p)}{kT}$$

Здесь $\sum(T)$ — колебательная статистическая сумма (вращения молекул считаем полностью возбужденными), μ_a , μ_m — химические потенциалы при $T = 0$ атома и молекулы соответственно, $p_* = 8.42$ кбар, $T_* = 120.7^\circ$ К, k — постоянная Больцмана.

При $p \rightarrow 0$ получаем обычные формулы Саха для идеального газа (диссоциация «температурой»), а при $T \rightarrow 0$ получаем обычное условие сосуществования атомной и молекулярной фаз при $T = 0$ (диссоциация «давлением»)

$$2\mu_a(p) = \mu_m(p)$$

Однако в области низких температур в приведенных формулах необходимы исправления, учитывающие замораживание вращения молекул и колебаний центров тяжести молекул и атомов.

Заметим, что в рамках принятой модели фазовый переход первого рода из молекулярной фазы в атомную отсутствует, так как при $T > 0$ концентрация α изменяется непрерывно. Но возможны заметные немонотонности в этом изменении. Тогда, например, прохождение ударной волны в области достаточно низких температур обнаружило бы эффекты, очень похожие на фазовый переход (практически излом адиабаты). На этом пути возможно альтернативное качественное объяснение излома ударной адиабаты для ионных солей, обнаруженное в заведомо жидком состоянии [8]. Компонентами «фаз» здесь служат жидкости с такими координационными числами, как в соответствующих твердых модификациях.

Поступила 29 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В а р г а ф т и к Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963, стр. 18.
2. S t e w a r t J. W. Compression of solidified gases to 20 000 kg/cm² at low temperature. J. Phys. and Chem. Solids, 1956, vol. 1, No. 3.
3. Т р у б и ц ы н В. П. Уравнение состояния твердого водорода. Физика твердого тела, 1965, т. 7, вып. 11.
4. T h i e l M. v a n, A l d e r B. J. Shock compression of liquid hydrogen. Molecular Phys., 1966, vol. 10, No. 5.
5. К о р м е р С. Б., С и н и ц ы н М. В., Ф у н т и к о в А. И., У р л и н В. Д., Б л и н о в А. В. Исследование сжимаемости пяти ионных соединений до давления 5 Мбар. ЖЭТФ, 1964, т. 47, вып. 4.
6. J o n e s H., M i l l e r A. R. The detonation of solid explosives; the equilibrium conditions in the detonation wave-front and the adiabatic expansion of the products of detonation. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A., 1948, vol. 194, pp. 480—507.
7. Т р у б и ц ы н В. П. Фазовый переход в кристалле водорода. Физика твердого тела, 1966, т. 8, вып. 3.