

ЛИТЕРАТУРА

1. Chung P. M., Liu S. W., Mirels H. Effect of discontinuity of surface catalycity on boundary layer flow of dissociated gas // Intern. J. Heat and Mass Trans. 1963. — V. 6, N 3.
2. Springer S. G., Pedley T. J. The solution of heat-transfer problems by the Wiener — Hopf technique. 1. Leading edge of hot film // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. — 1973. — V. 333, N 1594.
3. Stewart D. A., Bakich J. V., Lanfranco M. J. Catalytic surface effects experiment on Space Shuttle. — N. Y., 1981. — (Pap./AIAA; N 1143).
4. Гершбейн Э. А., Казаков В. Ю., Щелин В. С. О гиперзвуковом вязком ударном слое на поверхности со скачкообразным изменением каталитической активности // ТВТ. — 1985. — Т. 23, № 5.
5. Беспалов В. Л., Воронков В. Г. К теории каталитического калориметра // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1980. — № 1.
6. Гершбейн Э. А., Казаков В. Ю., Тирский Г. А. О развитии ламинарного пограничного слоя за точкой разрыва каталитической активности поверхности // ТВТ. — 1986. — Т. 24, № 6.
7. Гершбейн Э. А., Казаков В. Ю. Об определении констант скоростей гетерогенных каталитических реакций в экспериментально-теоретических исследованиях течения газа около плоской поверхности // ТВТ. — 1988. — Т. 26, № 1.
8. Попов Д. А. Задача с разрывными граничными условиями и приближение диффузионного погранслоя // ПММ. — 1975. — Т. 39, вып. 1.
9. Гершбейн Э. А., Крупа В. Г. Об учете продольной диффузии в окрестности разрыва каталитических свойств поверхности // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1986. — № 4.
10. Брыкина И. Г. Аналитическое решение задачи о конвективной диффузии в окрестности разрыва каталитических свойств поверхности // ПММ. — 1988. — Т. 52, вып. 2.
11. Крупа В. Г., Тирский Г. А. Асимптотический анализ конвективной диффузии в задачах с разрывом каталитических свойств обтекаемой поверхности // ПММ. — 1988. — Т. 52, вып. 3.
12. Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. — М.: Мир, 1967.
13. Нейланд В. Я. Асимптотические задачи теории вязких сверхзвуковых течений // Тр. ЦАГИ. — 1974. — Вып. 1529.
14. Сычев В. В., Рубан А. И., Сычев Вик. В., Королев Г. Л. Асимптотическая теория отрывных течений. — М.: Наука, 1987.
15. Боголепов В. В., Нейланд В. Я. Исследование локальных возмущений вязких сверхзвуковых течений // Аэромеханика. — М.: Наука, 1976.
16. Соколов Л. А. К асимптотической теории плоских течений ламинарного пограничного слоя с разрывом температуры на теле // Тр. ЦАГИ. — 1975. — Вып. 1650.
17. Гладков А. А., Полянский О. Ю., Агафонов В. П., Вертушкин В. К. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. — М.: Машиностроение, 1972.
18. Боголепов В. В. О локальных вязких химически неравновесных течениях // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1984. — № 3.
19. Коган М. П., Галкин В. С., Фридлендер О. Г. О напряжениях, возникающих в газах вследствие неоднородностей температуры и концентраций. Новые типы свободной конвекции // УФН. — 1976. — Т. 119, вып. 1.
20. Daniels P. G. Numerical and asymptotic solutions for the supersonic flow near the trailing edge of a flat plate // Quart. J. Mech. Appl. Math. — 1974. — V. 27, pt 2.
21. Липатов И. П., Нейланд В. Я. Влияние внезапного изменения движения поверхности пластины на течение в ламинарном пограничном слое в сверхзвуковом потоке // Учен. зап. ЦАГИ. — 1982. — Т. 13, № 5.

г. Москва

Поступила 9/VI 1987 г.,
в окончательном варианте — 17/XI 1988 г.

УДК 536.424

О. В. Нагорнов, В. Е. Чижов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЬДА, ВОДЫ И ИХ СМЕСИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Вода — это вещество, обладающее большим многообразием кристаллических форм [1—4]. В естественных условиях термодинамически стабильной фазой является гексагональный лед Ih, в который кристаллизуется вода при температуре $T = 273,15$ К и давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па. При распространении волны сжатия, возникающей под действием взрывных и ударных нагрузок, как свидетельствуют эксперименты [5, 6], во льду Ih происходят процессы фазовых превращений. В частности, в определенном диапазоне изменения давления, приложенного к образцу льда Ih, отмечается плавление

ние льда в волне сжатия и образование двухфазной смеси лед Ih — вода. Теоретическое описание процесса плавления при распространении волн сжатия по льду в рамках механики сплошных сред основывается на исследовании термодинамических свойств льда, воды и их смеси [7, 8].

Уравнение состояния воды детально изучено при температуре выше 273 К [9]. Аномальные свойства воды при температуре ниже 273 К и возможность фазовых переходов при высоких давлениях в различные модификации льда обуславливают трудности установления уравнения состояния воды в этом диапазоне температур. Тем не менее проведенные в последнее время эксперименты ряда авторов дают возможность восстановить по косвенным данным термическое уравнение состояния (ТУС) воды, льда и их смеси при отрицательных температурах.

1. Термодинамические свойства льда Ih. При исследовании термодинамических свойств и равновесного плавления льда примем в качестве независимых переменных давление p и температуру T .

Как известно, в случае распространения волн сжатия в изотропной твердой деформируемой среде помимо давления необходимо учитывать девиатор тензора напряжений. Негидростатичность тензора напряжений и отличие, например, продольного напряжения σ_1 в плоской волне от p существенны, когда развивающиеся в среде напряжения не превышают предела текучести вещества τ_* . Для льда Ih пределы прочности и текучести при нормальных условиях не превосходят нескольких МПа [10—12], тогда как эффекты плавления заметно проявляются при давлениях порядка 10—100 МПа [5, 6]. В связи с этим в данной работе пренебрегаем сдвиговыми напряжениями и считаем p единственной существенной составляющей тензора напряжений (гидростатическое приближение).

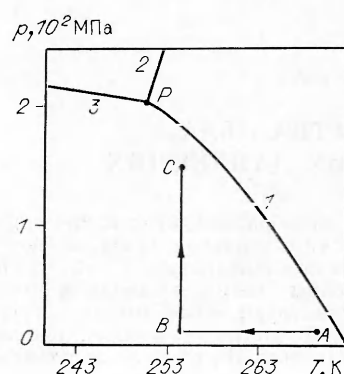
ТУС льда в гидростатическом приближении имеет вид

$$(1.1) \quad V_1 = V_1(p, T)$$

(V_1 — удельный объем льда). Индекс 1 ниже соответствует величинам, описывающим лед, а индекс 2 — воду. Уравнение (1.1) может быть построено по данным экспериментальных измерений термодинамического коэффициента объемного расширения $\alpha_{T1} = V_1^{-1}(\partial V_1/\partial T)_p$ и коэффициента изотермической сжимаемости $\beta_{T1} = -V_1^{-1}(\partial V_1/\partial p)_T$ путем интегрирования дифференциального выражения

$$(1.2) \quad dV_1/V_1 = -\beta_{T1}dp + \alpha_{T1}dT.$$

Выбор пути интегрирования проводится исходя из анализа p — T -диаграммы льда, построенной на основе статических измерений [13, 14]. На рис. 1 кривые 1 и 2 — плавление льда Ih и льда III, кривая 3 — фазовое равновесие лед Ih — лед III. Точка P — тройная точка воды при $p = 2,07 \cdot 10^2$ МПа и $T = 251,15$ К. Отметим, что лед Ih, в отличие от других модификаций льда, принадлежит к числу материалов, у которых температура плавления понижается с ростом давления. Для определения $V_1 = V_1(p, T)$ удобно выбрать в качестве пути интегрирования ломаную



Р и с. 1

ABC , составленную из отрезков AB и BC , параллельных координатным осям (рис. 1). В качестве начальной точки A выбрана точка, отвечающая $p_0 = 10^5$ Па и $T_0 = 273,15$ К, тогда $V_{10} = 1,091$ м³/кг. В результате интегрирования полного дифференциала (1.2) получим зависимость

$$(1.3) \quad V_1(p, T) = V_{10} \exp \left\{ - \int_{p_0}^p \beta_{T1}(p', T) dp' + \int_{T_0}^T \alpha_{T1}(p_0, T') dT' \right\}.$$

Через T_* обозначена температура в °С, а через T — температура в кельвинах: $T_* = T - 273,15$.

Рассмотрим экспериментальные данные, необходимые для определения $V_1(p, T)$. В [15] приведена зависимость коэффициента линейного расширения льда от T в диапазоне 243 ... 273 К. С помощью данных [15] находим

$$(1.4) \quad 10^6 \cdot \alpha_{T1}(p_0, T) = 157,56 + 0,5556T_* + 2,655 \cdot 10^{-2}T_*^2 + 7,11 \cdot 10^{-4}T_*^3.$$

Удельный объем льда при давлении p_0

$$(1.5) \quad V_1^0(T) = V_{10} \exp \left\{ \int_{T_0}^T \alpha_{T1}(p_0, T') dT' \right\}.$$

Для нахождения β_{T1} воспользуемся результатами измерений упругих констант льда Ih. Температурная зависимость изотермического модуля объемного сжатия K_T (Па) при $p = p_0$ имеет вид [16]

$$K_T = 86,47 \cdot 10^8 (1 - aT_*) / (1 - aT_m)$$

($a = 1,418 \cdot 10^{-3}$, $T_m = -16$). Отсюда

$$(1.6) \quad \beta_{T1}(p_0, T) = \beta_{T1}^0(T) = \frac{1}{K_T} = \frac{1,1827 \cdot 10^{-10}}{1 - aT_*}.$$

Бриджменом определено иное значение β_{T1}^0 , равное $3,3 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹, оно заметно отличается от (1.6) и данных других авторов [4]. Ниже для расчета использована формула (1.6).

Остается найти зависимость β_{T1} от давления. Эксперименты [17] показывают, что для льда Ih при низких температурах в широком диапазоне изменения p имеет место соотношение

$$(1.7) \quad K_T = K_{T0} + m_1(p - p_0)$$

с коэффициентом m_1 , слабо зависящим от T . В [18] установлено, что для интересующего нас температурного интервала $m_1 = 4,4$. Значит,

$$(1.8) \quad \beta_{T1} = \frac{\beta_{T1}^0(T)}{1 + m_1 \beta_{T1}^0(T) (p - p_0)}.$$

Используя формулы (1.3)—(1.8) и имея в виду, что в дальнейшем рассматриваются давления $p \gg p_0$, приходим к искомому термическому уравнению состояния льда

$$(1.9) \quad V_1(p, T) = \frac{V_1^0(T)}{[1 + m_1 \beta_{T1}^0(T) p]^{1/m_1}}.$$

Паундером [19] ранее предложено ТУС льда

$$(1.10) \quad V_1^{-1} = 916,8 [1 + 0,94 \cdot 10^{-12} (p - 10^5)] (1 - 1,53 \cdot 10^{-4} T_*),$$

где p измеряется в паскалях. Легко видеть, что если в (1.9) считать $\beta_{T1}^0 = \text{const}$ и учесть, что $\alpha_{T1} \sim 10^{-4}$ К⁻¹, а $\beta_{T1}^0 \sim 10^{-10}$ Па⁻¹, то для $p \sim 10$ МПа после линеаризации получим из (1.9) уравнение вида (1.10). Таким образом, (1.9) обобщает известное в литературе по физике льда уравнение (1.10) на случай более широкого диапазона изменения p и T с учетом уточненных значений термодинамических характеристик льда.

В таблице приведены результаты экспериментов Бриджмена [13] и расчета V_1 по формуле (1.9) с $V_{10} = 1,09 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Видно, что по сравнению с данными [13] (1.9) дает несколько завышенные значения V_1 , хотя относительная погрешность не превышает 0,9 %.

p , МПа	T , К	$V_1 \cdot 10^3$, м ³ /кг	
		из [13]	по (1.9)
0	273,15	1,0900	1,0900
49,1	269,05	1,0775	1,0831
98,1	264,45	1,0684	1,0764
147,2	259,15	1,0616	1,0699
196,2	252,85	1,0571	1,0635

Удельная теплоемкость льда Ih

$$(1.11) \quad c_{p1}(p, T) = c_{p1}(p_0, T) - T \int_{p_0}^p V_1 \left(\frac{\partial \alpha_{T1}}{\partial T} + \alpha_{T1}^2 \right) dp'.$$

Величина $c_{p1}(p_0, T)$ измерена в широком диапазоне T . В частности, для значений T из рассматриваемого диапазона 243 ... 273 К справедлива зависимость [20]

$$(1.12) \quad c_{p1}(p_0, T) = 2,115 \cdot 10^3 + 7,79T_* \text{ (Дж/(кг} \cdot \text{град))}.$$

Выражения для α_{T1} и $\partial \alpha_{T1} / \partial T$ определяются из (1.9).

Полученные термодинамические характеристики льда Ih используются ниже для исследования равновесного плавления льда.

2. Термодинамические свойства воды. Термодинамические характеристики воды, в том числе ТУС, при $T > 273$ К подробно изучены в широком диапазоне изменения давления [9, 21—23]. Для целей настоящей работы необходимо установить свойства воды при $T \leq 273$ К и $p \leq 2,07 \cdot 10^2$ МПа.

Вода при различных давлениях от 0,1 до $3 \cdot 10^2$ МПа допускает большое переохлаждение. Область переохлажденного жидкого состояния H_2O захватывает значительную часть области существования льда Ih, а самая низкая температура переохлажденной воды достигается при $p = 2 \cdot 10^2$ МПа и равна 181 К [4]. Кроме того, вода при $T < 277$ К обладает рядом аномальных свойств: коэффициент объемного расширения воды $\alpha_{T2}(p_0, T)$ отрицателен, удельная теплоемкость $c_{p2}(p_0, T)$ и изотермическая сжимаемость $\beta_{T2}(p_0, T)$ растут с уменьшением температуры. Объяснение подобным аномалиям находят в уникальных свойствах молекулы H_2O [4].

Измерения плотности переохлажденной воды до $T = 243$ К проведены в [24]. Аналогичные данные до $T = 253$ К представлены в [25]. В пределах точности эксперимента [24] и [25] согласуются между собой.

Результаты прецизионных экспериментов по определению α_{T2} в широком диапазоне изменения температуры и давления изложены в [26]. Интерполяционная формула, дающая $\alpha_{T2}(p, T)$ и описывающая ее аномалии, имеет вид [26]

$$(2.1) \quad 10^4 \alpha_{T2}(p, T) = A + B/(C + \Pi),$$

$$A = a_1 + a_2 T + a_3 T^2, \quad B = a_4 + a_5 T + a_6 T^2 + a_7 \Pi T + a_8 \Pi,$$

$$C = a_9 + a_{10} T + a_{11} T^2 + a_{12} T^3, \quad \Pi = p + a_{13} p^2 + a_{14} p^3$$

(коэффициенты a_i и a_{ij} из (2.1) приведены в Приложении).

Изотермическая сжимаемость воды определяется с помощью (2.1) как

$$(2.2) \quad \beta_{T2}(p, T) = \beta_{T2}(p, T_1) - \int_{T_1}^T \left(\frac{\partial \alpha_{T2}}{\partial p} \right)_T dT'.$$

Зависимость $\beta_{T2}(p, T_1)$ при $T_1 = 323,16$ К установлена в [26] обработкой данных [27]:

$$(2.3) \quad 10^4 \beta_{T2}(p, T_1) = \sum_{i=0}^4 b_i p^i.$$

Коэффициенты b_i приведены в Приложении. Величина β_{T2} в (2.2), (2.3) измеряется в бар⁻¹, давление p — в барах.

ТУС воды дается формулой

$$(2.4) \quad V_2(p, T) = V_{20} \exp \left\{ - \int_{p_0}^p \beta_{T2}(p', T_1) dp' + \int_{T_1}^T \alpha_{T2}(p, T') dT' \right\}$$

($V_{20} = 1,01215 \cdot 10^{-3}$ м³/кг). В настоящей работе удельный объем воды определялся численно по (2.4) с помощью формулы Симпсона. Заметим, что (2.4) описывает отмеченные выше аномальные свойства воды.

Менее точное, но удовлетворительное с практической точки зрения ТУС воды можно получить с помощью результатов [25]. В этой работе даны интерполяционные формулы для $\beta_{T_2}(p_0, T)$ и $V_2^0(T) = V_2(p_0, T)$ при изменении T от 273 до 253 К. Если принять, что $\partial(\beta_{T_2}^{-1})/\partial p = m_2$ при $m_2 = 6,7$ [28], то, аналогично п. 1, придем к уравнению

$$(2.5) \quad V_2(p, T) = \frac{V_2^0(T)}{[1 + m_2 \beta_{T_2}(p_0, T) p]^{1/m_2}}.$$

Числовые коэффициенты формулы (2.5) приводятся в Приложении. Значения удельного объема, вычисленные по (2.5) при T от 273 до 253 К и p до $2 \cdot 10^2$ МПа, сравнивались с экспериментальными данными Бриджмена по удельному объему воды [13, 14]. Максимальная относительная ошибка не превышает 0,2 % в указанном диапазоне изменения p и T , что свидетельствует о практической пригодности (2.5).

Удельная теплоемкость воды $c_{p2}(p, T)$ устанавливается зависимостью

$$(2.6) \quad c_{p2}(p, T) = c_{p2}(p_0, T) - T \int_{p_0}^p V_2 \left(\frac{\partial \alpha_{T_2}}{\partial T} + \alpha_{T_2}^2 \right) dp'.$$

Выражения для функций, стоящих в (2.6) под знаком интеграла, определяются из (2.1) и (2.4), а сам интеграл вычисляется по формуле Симпсона. Первое слагаемое в правой части (2.6) может быть найдено на основе экспериментальных данных по переохлажденной воде. В [29] отмечено, что при $p = p_0$ удельная теплоемкость воды c_{V2} практически постоянна в диапазоне изменения T от 247 до 278 К и равна $4,206 \cdot 10^3$ Дж/(кг·град). Тогда $c_{p2}(p_0, T)$ находится с помощью известной термодинамической формулы

$$(2.7) \quad c_{p2} - c_{V2} = T \alpha_{T_2}^2 V_2 / \beta_{T_2},$$

правая часть которой вычисляется по (2.1)–(2.4). Расчет $c_{p2}(p_0, T)$ по (2.7) показывает, что эта величина возрастает с уменьшением T , что отвечает экспериментам из [29].

3. Расчет равновесного плавления льда Ih. Линия I на рис. 1 соответствует таким p и T , при которых термодинамически допустимо сосуществование льда Ih и воды в виде двухфазной смеси. Пусть z — массовая доля воды в смеси. Тогда удельный объем смеси V и ее энтропия S запишутся как

$$(3.1) \quad V = (1 - z)V_1 + zV_2, \quad S = (1 - z)S_1 + zS_2$$

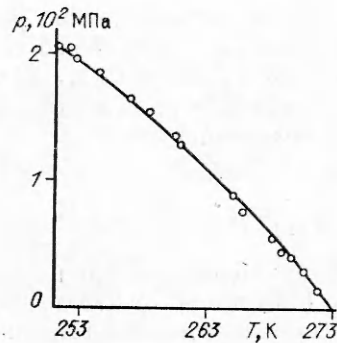
(S_1 и S_2 — энтропия льда и воды). В [30] установлена связь между термодинамическими параметрами фаз и смеси:

$$(3.2) \quad (\partial V / \partial p)_S = (1 - z)[(\partial V_1 / \partial p)_T + (2T/q)(\partial V_1 / \partial T)_p \times \\ \times (V_2 - V_1) - (c_{p1}T/q^2)(V_2 - V_1)^2] + z[(\partial V_2 / \partial p)_T + (2T/q)(\partial V_2 / \partial T)_p \times \\ \times (V_2 - V_1) - (c_{p2}T/q^2)(V_2 - V_1)^2]$$

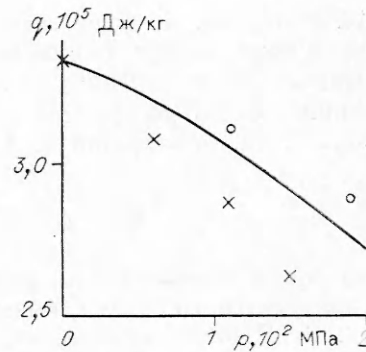
(q — удельная теплота плавления льда Ih). Адиабатическая сжимаемость смеси (3.2) играет важную роль при изучении распространения волн сжатия, сопровождающихся фазовым переходом, в связи с вопросом устойчивости образующихся волновых конфигураций. Иная формула для $(\partial V / \partial p)_S$, требующая явного выражения S_1 и S_2 , предложена в [31], где исследованы свойства висмута.

Рассмотрим процесс адиабатического нагружения смеси, считая $S = \text{const}$. Тогда частная производная в левой части (3.2) заменяется на dV/dp . Для определения зависимости V от p на линии фазового равновесия к (3.2) необходимо присоединить еще два уравнения: уравнение Клапейрона — Клаузиуса, которое запишем в форме

$$(3.3) \quad dT/dp = T(V_2 - V_1)/q,$$



Р и с. 2



Р и с. 3

и уравнение, описывающее изменение удельной теплоты плавления вдоль кривой фазового равновесия [32]:

$$(3.4) \quad \frac{dq}{dp} = \left[c_{p2} - c_{p1} + \frac{q}{T} - \frac{q(V_2\alpha_{T2} - V_1\alpha_{T1})}{V_2 - V_1} \right] \frac{T(V_2 - V_1)}{q}.$$

Таким образом, имеем систему обыкновенных дифференциальных уравнений (3.2)—(3.4), решив которую вместе с (3.1) при заданных начальных условиях можем определить адиабатическую зависимость $V(p)$, а также численно рассчитать $T(p)$ (т. е. определить кривую плавления) и найти $q(p)$. Все величины, входящие в правые части системы (3.2)—(3.4), получены в п. 1, 2 настоящей работы.

Система (3.1)—(3.4) интегрировалась численно методом Рунге — Кутты. В качестве начальных данных при $p = p_0$ взяты $T = 273,15$ К, $q = 333,7 \cdot 10^3$ Дж/кг. Начальный объем смеси V варьировался от $V_0 = 1,09075 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, что соответствует льду при $z = 0$, до $V_0 = 1,0182 \times 10^{-3}$ м³/кг (смесь льда и воды при $z = 0,8$). Одновременно с расчетом зависимостей $V(p)$, $T(p)$ и $q(p)$ в процессе интегрирования определялись фазовые границы смеси на плоскости $p - V$: левая $V = V_1(p, T(p))$ и правая $V = V_2(p, T(p))$. Результаты расчетов представлены на рис. 2—4.

На рис. 2 сплошной линией изображена рассчитанная кривая плавления $T = T(p)$, а кружками — экспериментальные данные Бриджмена [13]. Видно хорошее совпадение расчета с экспериментом. В [28] предлагается формула, обычно используемая для аналитического описания кривой плавления:

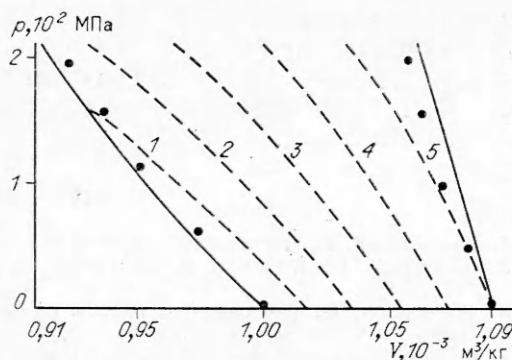
$$(3.5) \quad p = -3,952 \cdot 10^2 [(T/273,16)^9 - 1], [p] = \text{МПа}.$$

Отличие значений $T(p)$, вычисленных по (3.5), от результатов, представленных на рис. 2, не превышает 0,5 К во всем рассмотренном диапазоне давлений.

На рис. 3 сплошной линией изображена зависимость удельной теплоты плавления q от p . Крестиками нанесены данные из [13], кружками — из [33]. Отметим заметное различие между значениями q , приведенными в [13] и [33]. Рассчитанные в настоящей работе q имеют промежуточные значения и при $p = 2,07 \cdot 10^2$ МПа отличаются от q Бриджмена на 14 %. Причиной такого расхождения, возможно, является различие в значениях V_1 на кривой плавления, найденных здесь и приведенных в [13] (см. таблицу).

На рис. 4 представлены результаты расчета V в зависимости от начальных условий. Правая сплошная линия — это правая граница области, соответствующей равновесной смеси лед Ih — вода, левая сплошная отвечает левой границе двухфазной области. Штриховыми линиями нанесены изоэнтропы смеси для различных начальных значений доли воды z в смеси при $p = p_0$ и $T = 273,15$ К: 1—5 — $z = 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0$. Точками отмечены экспериментальные данные [13] для удельного объема во-

ды и льда Ih на кривой плавления. Конечное значение доли воды z на кривых 2—5 0,88; 0,65; 0,49; 0,19 соответственно. Таким образом, если чистый лед находился вначале при нормальном атмосферном давлении и $T = 273$ К, то при адиабатическом увеличении давления до $2 \cdot 10^2$ МПа в воду переходит около 20 % массы льда. Если же начальная смесь содержала более 80 % воды, то в результате нагружения вся она при некотором давлении перейдет в воду.



Р и с. 4

Рассчитанные изоэнтропы смеси, как видно из рис. 4, обладают свойством $(\partial^2 V / \partial p^2)_S < 0$. Аналогичная ситуация (см. [29]) имеет место в случае равновесного плавления висмута 1, приводя к неустойчивости ударной волны (УВ), распространяющейся по висмуту, и преобразованию ее в непрерывную волну сжатия.

Таким образом, в настоящей работе на основе эксперимента по коэффициентам объемного расширения и изотермической сжимаемости построено термическое уравнение состояния льда Ih при отрицательной температуре в широком диапазоне изменения давления. Это уравнение согласуется с уравнением состояния Пуандера для низких давлений, а также с экспериментальными данными Бриджмена. Определена удельная теплоемкость льда c_{p1} . Результаты прецизионных экспериментов по изотермической сжимаемости [26] позволили вывести термическое уравнение состояния воды при $T < 273$ К. Вычислена удельная теплоемкость воды, температурная зависимость которой соответствует эксперименту. Установленные закономерности расширяют имеющиеся представления о свойствах воды [9, 21—23] на диапазон изменения температуры $T < 273$ К.

Исследовано равновесное плавление льда Ih. Найдена адиабатическая зависимость удельного объема от давления для смеси лед — вода. Численно рассчитана кривая плавления. Определены фазовые границы смеси лед Ih — вода на диаграмме $p - V$. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными Бриджмена. Установлено, что при адиабатическом сжатии вдоль кривой плавления чистого льда, находившегося в начальном состоянии при нормальных условиях, до давления $2 \cdot 10^2$ МПа в воду переходит около 20 % (по массе) льда. Рассчитанные изоэнтропы смеси лед Ih — вода обладают свойством $(\partial^2 V / \partial p^2)_S < 0$, что должно приводить к неустойчивости распространения УВ в такой среде (УВ вырождается в непрерывную волну сжатия).

Результаты работы могут служить основой для исследования распространения волн сжатия и интерпретации экспериментальных данных по ударному нагружению льда.

Приложение. 1. Числовые коэффициенты в формуле (2.1): $a_1 = 4,78506 \cdot 10^1$, $a_2 = -8,12847 \cdot 10^{-2}$, $a_3 = 8,49849 \cdot 10^{-5}$, $a_4 = 5,56047 \times 10^5$, $a_5 = -3,76355 \cdot 10^3$, $a_6 = 5,56395$, $a_7 = 5,59682 \cdot 10^{-3}$, $a_8 = -2,76522 \cdot 10^1$, $a_9 = -4,28076 \cdot 10^3$, $a_{10} = -3,39150 \cdot 10^1$, $a_{11} = 3,65873 \times 10^{-1}$, $a_{12} = -5,89617 \cdot 10^{-4}$, $a_{13} = 3,28892 \cdot 10^{-4}$, $a_{14} = -2,65933 \cdot 10^{-8}$.

2. Числовые коэффициенты в формуле (2.3): $b_0 = 4,41753 \cdot 10^{-1}$, $b_1 = -1,09205 \cdot 10^{-4}$, $b_2 = 1,99785 \cdot 10^{-8}$, $b_3 = -2,08128 \cdot 10^{-12}$, $b_4 = 8,86050 \times 10^{-17}$.

3. Функциональная зависимость и числовые коэффициенты в формуле (2.5):

$$10^3 \cdot V_2^0(T) = (1 + b_1 T_*) \left| \sum_{n=0}^5 a_n T_*^n \right|, \quad 10^{11} \cdot \beta_{T_2}(p_0, T) = \sum_{n=0}^5 c_n T_*^n.$$

$V_2^0(T)$ измеряется в $\text{м}^3/\text{кг}$, β_{T2} — в Па^{-1} ; $b_1 = 18,159725 \cdot 10^{-3}$; $a_0 = 0,9998396$, $a_1 = 18,224944 \cdot 10^{-3}$, $a_2 = -7,92221 \cdot 10^{-6}$, $a_3 = -55,44846 \cdot 10^{-9}$, $a_4 = 149,7562 \cdot 10^{-12}$, $a_5 = -393,2952 \cdot 10^{-15}$; $c_0 = 50,9804$, $c_1 = -0,374957$, $c_2 = 7,21324 \cdot 10^{-3}$, $c_3 = -64,1785 \cdot 10^{-6}$, $c_4 = 0,34302 \cdot 10^{-6}$, $c_5 = -0,684212 \cdot 10^{-9}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды.— М.: Изд-во МГУ, 1987.
2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды.— Л.: Гидрометеиздат, 1975.
3. Fletcher N. H. The chemical physics of ice.— Cambridge: Univ. Press, 1970.
4. Hobbs P. V. Ice physics.— Oxford: Clarendon Press, 1974.
5. Фомин В. А. Действие взрыва во льду, сопровождающееся таянием в волне сжатия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М.: МФТИ, 1985.
6. Larson D. B. Shock-wave studies of ice under uniaxial strain conditions // J. Glaciology.— 1984.— V. 30, N 105.
7. Альтшулер Л. В. Фазовые превращения в ударных волнах (обзор) // ПМТФ.— 1978.— № 4.
8. Duvall G. E., Graham R. A. Phase transitions under shock-wave loading // Rev. Modern Phys.— 1977.— V. 49, N 3.
9. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния воды // ПМТФ.— 1961.— № 1.
10. Богородский В. В., Гаврило В. П. Лед.— Л.: Гидрометеиздат, 1980.
11. Методическое письмо по расчету пределов прочности льда/Под ред. В. В. Богородского.— Л.: Гидрометеиздат, 1983.
12. Landolt — Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group IV.— Berlin et al.: Springer, 1980.— V. 4.
13. Bridgman P. W. Water, in the liquid and five solid forms, under pressure // Proc. Amer. Acad. Arts Sci.— 1911.— V. 47, N 13.
14. Bridgman P. W. Thermodynamic properties of water to 80 °C and 12 000 kgm // Proc. Amer. Acad. Arts Sci.— 1912.— V. 48, N 9.
15. Butckovich T. R. Thermal expansion of ice // J. Appl. Phys.— 1959.— V. 30, N 3.
16. Gammon P. H., Kieffe H., Clouter M. J., Denner W. W. Elastic constants of artificial and natural ice samples by Brillouin spectroscopy // J. Glaciology.— 1983.— V. 29, N 103.
17. Бижигов Т. Б. Фазовая диаграмма льда и сжимаемость его различных модификаций при высоких давлениях (0—2500 МПа) и низких температурах (90—300 К): Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М., 1987.
18. Brocamp B. von, Rüter H. Die Abhängigkeit der elastischen Parameter des Eises vom hydrostatischen Druck bis zu 400 Bars // Z. für Geophysik.— 1969.— Bd 35, N 3.
19. Паундер Э. Д. Физика льда.— М.: Мир, 1967.
20. Dorsey N. E. Properties of ordinary water substance.— N. Y.: Reinhold, 1940.
21. Замышляев Б. В., Менжуллин М. Г. Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара // ПМТФ.— 1971.— № 3.
22. Шуришало Л. В. Выражение для внутренней энергии и энтропии воды в широком диапазоне термодинамических параметров // МЖГ.— 1967.— № 4.
23. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва.— М.: Наука, 1975.
24. Железный Б. В. Плотность переохлажденной воды // ЖФХ.— 1969.— № 9.
25. Kell G. S. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere // J. Chem. Engng Data.— 1967.— V. 12, N 1.
26. Minassian L. T., Prusan P., Saulard A. Thermodynamic properties of water under pressure to 5 kbar and between 28 and 120 °C. Estimations in supercooled region down to -40 °C // J. Chem. Phys.— 1981.— V. 75, N 6.
27. Grindley T., Lind J. E. PVT properties of water and mercury // J. Chem. Phys.— 1971.— V. 54, N 9.
28. Zemansky M. W. Heat and thermodynamics.— N. Y.: McGraw Hill, 1968.
29. Angell C. A., Shuppert J., Tucker J. C. Anomalous properties of supercooled water. Heat capacity, expansivity and proton magnetic resonance chemical shift from 0° to -38° // J. Phys. Chem.— 1973.— V. 77, N 26.
30. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика.— М.: Наука, 1986.
31. Johnson J. N., Hayes D. B., Asay J. R. Equations of state and shock-induced transformations in solid I — solid II — liquid bismuth // J. Phys. Chem. Solids.— 1974.— V. 35, N 3.
32. Базаров И. П. Термодинамика.— М.: Высш. шк., 1976.
33. Mellor M. Engineering properties of snow // J. Glaciology.— 1977.— V. 19, N 81.

г. Москва

Поступила 26/1 1989 г.