

ШИРОКОДИАПАЗОННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В.Ф.Куропатенко

Рассматриваются вопросы построения УРС при различных наборах независимых термодинамических переменных, условия широкодиапазонности УРС, наиболее современные зависимости холодных компонент энергии и давления. Обсуждаются модели плавления, испарения, дается формула для уточнения теплоты сублимации твердого тела при постоянном давлении и приводится одно из современных уравнений состояния продуктов взрыва плотных ВВ.

I. Уравнения состояния вещества

Необходимость моделирования процессов в механике сплошных сред, ядерной физике, оптике, электродинамике, физической химии и т.д. требует построения соответствующих математических моделей. Законы сохранения – составные части математических моделей – чаще всего записываются в форме нелинейных уравнений с частными производными. Для замыкания системы законов сохранения нужны еще зависимости между входящими в уравнения величинами. К таким зависимостям относятся уравнения состояния вещества (УРС).

Связи между характеристиками сплошной среды – термодинамическими функциями – устанавливаются термодинамикой. Поскольку термодинамика изучает свойства равновесных систем, то уравнения состояния не могут описывать изменение состояния вещества со временем. Это ограничение носит принципиальный характер.

Существует прямая связь между методами решения систем законов сохранения и уравнениями состояния веществ. В основе этой связи – выбор независимых термодинамических переменных. Широкое распространение получили уравнения состояния, в которых независимыми являются удельный объем v и температура T , либо v и удельная внутренняя энергия E . В первом и втором случаях задача построения УРС сводится к построению зависимых друг от друга функций

$$P = P(v, T), \quad E = E(v, T), \quad S = S(v, T), \quad (1)$$

$$P = P(v, E), \quad T = T(v, E), \quad S = S(v, E) \quad (2)$$

Бурное развитие математического моделирования в последние 20–30 лет потребовало построения уравнений состояния, описывающих свойства вещества в широком диапазоне изменения термодинамических функций. В простых математических моделях свойства сплошной среды отождествляются со свойствами вещества. В более сложных моделях среда может состоять из нескольких компонент (смесь разных веществ, вещество и поры или трещины и т.д.). В этом случае свойства каждой компоненты описываются уравнениями состояния вещества, а свойства среды выражаются через свойства компонент с помощью уравнений осреднения. Свойства среды и свойства составляющих ее компонент оказываются в этом случае различными.

С позиций широкодиапазонных математических моделей тензор напряжений σ_{ij} в законах сохранения целесообразно представлять в виде суммы шарового тензора $-P$ и девиатора тензора напряжений S_{ij} :

$$\sigma_{ij} = -P + S_{ij}.$$

Такое представление действующих сил позволяет непрерывно переходить от уравнений неидеальных сред с $S_{ij} \neq 0$ к моделям идеальных сред при $S_{ij} \rightarrow 0$.

Согласно теореме Нернста нулевая изотерма совпадает с нулевой изэнтропией. Следовательно, $E_x(V) = \lim_{S \rightarrow 0} E(V, S) = \lim_{T \rightarrow 0} E(V, T)$. В подавляющем большинстве случаев E представляется в виде удовлетворяющей этому условию суммы

$$E = E_x(V) + E_T, \quad (3)$$

где E_T такова, что $\lim_{T \rightarrow 0} E_T(V, T) = \lim_{S \rightarrow 0} E_T(V, S) = 0$. Из уравнения $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ и из (3) следует

$$P = P_x(V) + P_T, \quad (4)$$

где

$$P_x = -\frac{dE_x}{dV}, \quad P_T = -\left(\frac{\partial E_T}{\partial V}\right)_S. \quad (5)$$

Тепловое давление P_T связывают с тепловой энергией E_T уравнением

$$P_T = \frac{\Gamma E_T}{V}, \quad (6)$$

где $\Gamma(V, T)$ есть функция Грюнайзена, удовлетворяющая условию

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Gamma(V, T) = \Gamma_x(V). \quad (7)$$

Любое уравнение состояния применимо в некоторой области изменения T и $\delta = \rho/\rho_{ок}$. Чем шире эта область и чем выше точность описания свойств вещества, тем предпочтительнее оказывается уравнение состояния. Широкодиапазонные уравнения состояния, применимые во всей области изменения термодинамических величин, должны удовлетворять условиям

$$P_x = 0, E_x = 0, \Gamma_x = \Gamma_0, \frac{dP_x}{d\delta} = \rho_{ок} C_{ок}^2 \quad \text{при } \delta = 1, \quad (8)$$

$$P_x = 0, E_x = Q_0 \quad \text{при } \delta = 0, \quad (9)$$

$$P_x = \infty, E_x = \infty, \Gamma_x = \Gamma_\infty \quad \text{при } \delta = \infty. \quad (10)$$

Величина $C_{ок}$ является предельным значением скорости звука $C(P, T)$ при $P \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$, метод определения теплоты сублимации Q_0 будет изложен ниже.

Тепловые величины также должны удовлетворять условиям

$$E_T = 0, C_V = \left(\frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \text{при } T = 0, \quad (11)$$

$$E_T = \infty, C_V = C_{V\infty} \quad \text{при } T = \infty. \quad (12)$$

2. Холодная энергия и холодное давление

Основными структурными элементами металлов являются положительные ионы и газ свободных электронов. Силы притяжения определяются кулоновским взаимодействием электронов с ионами, а также обменной энергией между электронами. Силы отталкивания также определяются кулоновским взаимодействием, кинетической энергией

свободных электронов и перекрытием электронных оболочек ионов. Анализ [1] указанных сил приводит к следующей зависимости E_x от сжатия δ :

$$E_x = aF(\delta) - c\delta^{4/3} + d\delta^{2/3}, \quad (13)$$

здесь $F(\delta) = \exp(\beta(1 - \delta^{-4/3}))$. Из (13) и (5) следует

$$P_x = \frac{1}{3} \rho_{0x} \delta^{2/3} (a\beta F(\delta) - c\delta^{2/3} + 2d\delta) \quad (14)$$

Если параметры a, β, c, d этого УРС выбираются из условий (8)–(10), то не остается произвола для более точного описания экспериментальных данных. В противном случае область применимости (13), (14) сокращается, а точность повышается. В [1,2] рассматриваются различные вариации (13), (14), но все они являются локальными УРС, применимыми в ограниченной области термодинамических переменных.

Широкое распространение получили уравнения

$$E_x = A(\delta^{m/3} - 1) - B(\delta^{n/3} - 1), \quad (15)$$

$$P_x = \frac{1}{3} \rho_{0x} \delta \left(A_m \delta^{m/3} - B_n \delta^{n/3} \right). \quad (16)$$

Рассматривая (15), (16) в 1903 г., Ми полагал $n = 3$, в 1923 г. Бор использовал (15), (16) также при $n = 3$. Целый ряд работ (Борн, Слейтер, Леннард-Джонс, Грюнрайзен, Паулинг, Бардин и др.) был направлен на уточнение n и m .

Для описания свойств ряда металлов при $\delta > 1$ в [3] предложены зависимости

$$E_x = C_{0x}^2 \sum_{i=1}^N \frac{3a_i}{i} (\delta^{i/3} - 1), \quad (17)$$

$$P_x = \rho_{0x} C_{0x}^2 \sum_{i=1}^N a_i \delta^{1+i/3} \quad (18)$$

Ряд зависимостей E_{∞} от δ обсуждается в [4,5]. Их сравнение друг с другом показывает, что аналитическая форма неустойчива относительно квантовомеханических предположений о свойствах вещества - небольшие отличия в предположениях о квантовомеханических свойствах приводят к сильно различающимся аналитическим зависимостям. Несмотря на заметное продвижение в области теоретических моделей кристаллического состояния вещества, в настоящее время не удается построить теоретическую зависимость $E_{\infty}(\delta)$, не требующую использования экспериментальных данных для уточнения численных значений входящих в нее параметров.

3. Тепловая энергия и тепловое давление

Условие термодинамической совместности

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (19)$$

с помощью (3) и (4) запишем в виде

$$\left(\frac{\partial E_T}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P_T}{\partial T}\right)_V - P_T. \quad (20)$$

Если задать функцию $P_T(V, T)$, то из (20) следует

$$E_T = f(T) + \int (T \left(\frac{\partial P_T}{\partial T}\right)_V - P_T) dV. \quad (21)$$

Если же, наоборот, задать $E_T(V, T)$, то P_T определится из уравнения

$$P_T = T \left(\psi(V) + \int \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E_T}{\partial V}\right)_T dT \right). \quad (22)$$

В случае, если независимыми являются V , E и задана функция $T(V, E_T)$, уравнение для определения P_T имеет вид

$$P_T = T \left(\psi(V) + \int \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) dE_T \right). \quad (23)$$

Рассмотрим случай, когда $E(V, T)$ с удовлетворительной точностью может быть представлена в виде суммы, в которой первое слагаемое описывает свойства атомов (ионов, ядер), а второе - электронов.

$$E_T = E_{Tя}(\nu, T) + E_{Te}(\nu, T). \quad (24)$$

При $T \gtrsim 300+400$ К $E_{Tя}$ и E_{Te} могут быть взяты в виде

$$E_{Tя} = f(T), \quad E_{Te} = \psi(\nu)T^2. \quad (25)$$

Из (22) и (25) следует

$$P_T = \psi(\nu)T + \frac{d\psi}{d\nu} T^2. \quad (26)$$

Определим еще выражения для C_V , дифференцируя E_T по T :

$$C_V = \frac{df(T)}{dT} + 2\psi(\nu)T. \quad (27)$$

Величина $df(T)/dT$ есть теплоемкость ядер. В указанном диапазоне температур она с удовлетворительной точностью может быть взята равной $3R$. Тогда

$$f(T) = 3RT.$$

Построенные тепловые компоненты уравнения состояния содержат пока две не определенные функции: $\varphi(\nu)$ и $\psi(\nu)$. Функция $\varphi(\nu)$ входит во все члены уравнений (25)-(27), которые определяют поведение электронов. Функция $\psi(\nu)$ входит только в компоненту теплового давления, которая определяет поведение ядер.

Выразим Γ из (6) и подставим P_T и E_T . В результате получим

$$\Gamma = \frac{\nu(\psi(\nu) + \frac{d\psi}{d\nu}T)}{3R + \varphi(\nu)T}. \quad (28)$$

При $T \rightarrow 0$, $\Gamma \rightarrow \Gamma_x(\nu)$ и из (28) следует

$$\psi(\nu) = \frac{3R}{\nu} \Gamma_x(\nu). \quad (29)$$

При $T \rightarrow \infty$, $\Gamma \rightarrow \Gamma_\infty(\nu)$ из (28) следует

$$\frac{d \ln \Psi(v)}{d \ln v} = \Gamma_{\infty}(v). \quad (30)$$

Если предположить, что $\Gamma_{\infty} = \text{const}$, то $\Psi(v)$ принимает вид

$$\Psi(v) = B V^{\Gamma_{\infty}}, \quad (31)$$

где $B = \text{const}$. Для случая, когда $\Gamma_{\infty}(v) = \Gamma_0 = \text{const}$ значение может быть выражено через величины, которые измеряются экспериментально: квадрат скорости звука $C^2 = (\partial p / \partial \rho)_s$, теплоемкость $C_p = (\partial E_T / \partial T)_p$, и коэффициент объемного расширения $\alpha = (\partial v / \partial T)_p / v$

$$\Gamma_0 = \frac{\alpha C^2}{C_p} \quad (32)$$

Из (28) следует, что при $T \rightarrow 0$ вклад вторых слагаемых в числителе и знаменателе уменьшается и Γ определяется отношением теплового давления ядер и тепловой энергии. Для получения $\Gamma_{\infty}(v)$ многими авторами предполагается, что средняя частота колебаний тела зависит от его объема. Согласно Слэтеру и Ландау, все частоты изменяются пропорционально скорости звука и обратно пропорционально межатомному расстоянию. В [2] дан анализ возможных подходов и приведена обобщенная зависимость

$$\Gamma_{\infty} = \gamma + \frac{t-2}{3} - \frac{v}{2} \frac{d^2(p_{\infty}(v) v^{2t/3}) / dv^2}{d(p_{\infty}(v) v^{2t/3}) / dv} \quad (33)$$

Значение $t = 0$ отвечает теории Ландау-Слэтера, $t = 1$ - Дугдэйла-Макдональда, $t = 2$ - теории свободного объема. Константа γ в (33) выбирается так, чтобы было $\Gamma_{\infty}(v_{0k}) = \Gamma_0$.

При высоких температурах тепловое давление и тепловая энергия определяются тепловым возбуждением электронов. В предельном случае очень высоких температур электроны можно считать свободным электронным газом, в котором $\Gamma_{\infty} = 2/3$. В этом случае $\Psi(v)$ может быть записана в виде

$$\Psi(v) = 0.5 \beta_0 \left(\frac{v}{v_{0k}} \right)^{2/3}. \quad (34)$$

Константы интегрирования в (34) взяты так, чтобы $\varphi(v)$ совпала с аналогичной функцией в [3]. Окончательно уравнение состояния принимает вид

$$E_T = 3RT + 0.5\beta_0 \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} T^2, \quad (35)$$

$$\Gamma = \frac{3R\Gamma_x(v) + \frac{1}{3}\beta_0 \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} T}{3R + 0.5\beta_0 \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} T}, \quad (36)$$

$$P_T = \frac{\Gamma E_T}{V}, \quad C_V = 3R + \beta_0 \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} T. \quad (37)$$

Зависимости (33), (35)–(37) содержат две произвольные постоянные β_0 и t . Этого произвола часто оказывается недостаточно, чтобы описать имеющиеся экспериментальные данные по ударному сжатию и изобарическому тепловому расширению. Поэтому вместо $3R$ в (35)–(37) берут C_{V0} , которое может варьироваться вблизи значения $3R$. Кроме того, для увеличения адекватности уравнения состояния свойствам вещества в области средних температур иногда полагают $\Gamma_\infty \neq 2/3$, а например [6], $\Gamma_\infty = 0,5$.

В уравнении состояния (35)–(37) можно перейти от переменных V , T к переменным V , E_T . Для этого T выражается с помощью (35) через E_T :

$$T = \frac{3R}{\beta_0} \left(\frac{V_{0к}}{V}\right)^{2/3} \left(\sqrt{1 + \frac{2\beta_0}{9R^2} \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} E_T} - 1 \right) \quad (38)$$

Подставив (38) в (36) и (37), получим выражения для $C(V, E_T)$ и $\Gamma(V, E_T)$:

$$C_V = 3R \sqrt{1 + \frac{2\beta_0}{9R^2} \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} E_T} \quad (39)$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_x(v) + \frac{1}{3} \left(\sqrt{1 + \frac{2\beta_0}{9R^2} \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} E_T} - 1 \right)}{1 + 0.5 \left(\sqrt{1 + \frac{2\beta_0}{9R^2} \left(\frac{V}{V_{0к}}\right)^{2/3} E_T} - 1 \right)} \quad (40)$$

В заключение отметим, что изложенные выше уравнения состояния внутренне не противоречивы: поведение P_x , E_x и P_T , E_T согласуется с основной гипотезой о независимости холодных и тепловых членов, не противоречит теореме Нэрнста и строго удовлетворяет условию термодинамической совместности (19).

Описанное уравнение состояния применимо в ограниченной области изменения E_T . Поскольку Γ — монотонно убывающая функция от E_T , а C_V — монотонно возрастающая функция от E_T , УРС не может описать область вблизи максимального сжатия на ударной адиабате и область более высоких E_T и T . С другой стороны, $C_V \rightarrow \infty R$ при $E_T \rightarrow 0$ и УРС имеет низкую точность описания T при $T \lesssim \Theta_g$.

4. Некоторые современные УРС

Рассмотрим несколько конкретных УРС, использующих в качестве независимых переменных V, T . В [6] предложено УРС, в котором E_T и P_T представлены в виде суммы ядерной и электронной компонент. Особенностью этого УРС является то, что $E_{Tя} \rightarrow E_0$ при $T \rightarrow T_0$. В результате этого возникает противоречие в описании электронных и ядерных компонент и искажение смысла холодных членов [7].

В [8] уравнение состояния вещества из [7] усовершенствовано. Холодные и тепловые компоненты энергии и давления имеют вид

$$P_x = \frac{P_{0x} C_{0x}^2}{\left(\frac{2-1}{3} - \mu\right)} \left(\delta^{2/3} F(\delta) - \delta^{\mu+1} \right), \quad (41)$$

$$E_{Tя} = \frac{C_{0x} T + C_{0n} T^2 f(V)}{1 + T f(V)}, \quad P_{Tя} = \frac{\Gamma_{я} E_{Tя}}{V}, \quad (42)$$

$$E_{Te} = \frac{\beta_0 \beta(V) T_{\Phi} T^2}{2 (T_{\Phi} + T \beta(V))}, \quad P_{Te} = \frac{\Gamma_e E_{Te}}{V}, \quad (43)$$

$$\Gamma_{я} = \frac{\Gamma_x(V) C_{0x} + \Gamma_n C_{0n} T f(V)}{C_{0x} + C_{0n} T f(V)}, \quad \Gamma_e = \frac{\Gamma_{e0} V_{*}}{V(V - V_{*})}. \quad (44)$$

Входящие в УРС функции $\beta(v)$ и $f(v)$ выбираются так:

$$\beta(v) = \left(\frac{v v_*}{V_{0k}(v + v_*)} \right)^{\Gamma_0}, \quad f(v) = f_0 \exp \left(\int \frac{C_{01} \Gamma_n + C_{00} \Gamma_x(v)}{V(C_{01} + C_{00})} dv \right).$$

Значение $\Gamma_x(v)$ при $\delta \geq 1$ выбирается по (33). При $\delta < 1$

$$\Gamma_x(\delta) = \Gamma_n + \sum_{i=1}^y \xi_i \delta^i. \quad (45)$$

Уравнение состояния (41)–(45) термодинамически корректно и с хорошей точностью описывает поведение ряда металлов в области давлений до нескольких десятков мегабар. При этом удовлетворительно описывается поведение металлов не только в области средних и высоких давлений, но и в области низких давлений. В то же время УРС (41)–(45) неверно описывает поведение $E_x(v)$ при $v \rightarrow 0$, т.к. $\lim_{v \rightarrow 0} E_x(v) = -\infty$. Это ограничивает область его применимости со стороны высоких плотностей.

В [9] построено УРС для описания свойств веществ в области средних и высоких температур и давлений. Кроме холодных, ядерных и электронных компонент в P и E добавлены еще давление и энергия излучения. Для построения компонент P и E от ρ , T используется метод разделения переменных. Компоненты имеют вид

$$P_x = \frac{3}{2} \rho \cdot 0.15 \left(\frac{Z}{A} \right)^{5/3} \rho^{2/3} \left(\frac{\sum_{k=0}^7 (k+2) a_k x^k}{\varphi(x)} - d_1 x \right),$$

$$E_x = 0.15 \left(\frac{Z}{A} \right)^{5/3} \rho^{2/3} \left(\frac{1}{\varphi(x)} - d_1 x + d_2 x^2 \right),$$

$$x = 1.578 \left(\frac{Z A}{\rho} \right)^{4/3}, \quad \varphi(x) = \sum_{k=0}^7 a_k x^k,$$

$$P_{\text{т.л}} = \frac{RT}{V}, \quad E_{\text{т.л}} = \frac{3}{2} RT, \quad P_u = \frac{1.37}{3} T^y, \quad E_u = 1.37 VT^4,$$

$$P_{\text{те}} = R Z \rho T \left(1 + 0.5 x \sum_{i=1}^y \xi_i \frac{d \xi_i}{dx} / (t + \xi_i(x)) \right),$$

$$E_{\text{те}} = \frac{3}{2} R Z T t \sum_{i=1}^y \xi_i / (t + \xi_i(x)).$$

$$\bar{f}_i = \alpha_{i0} + \frac{\alpha_{i1}}{x} + \frac{\alpha_{i2}}{x^2}, \quad t = 10^{-4} T z^{-\frac{1}{3}}$$

Атомный номер и атомный вес введены в P_x , E_x , x , P_{Te} , E_{Te} , чтобы описать единым образом свойства многих веществ в области применимости модели Томаса-Ферми и в области средних давлений.

Одно из наиболее простых УРС [10-14] получается из (6), (15), (16), при $n/3 + 1 = 0$, $m/3 + 1 = \bar{m}$, $B = 1/n$, $\Gamma = \Gamma_0 = \text{const}$. После подстановки P_T , E_T и P_x , E_x в (3), (4) получаем

$$P = \Gamma_0 \rho_{ок} \delta E + \rho_{ок} C_{ок}^2 \left(\frac{\bar{m}-1-\Gamma_0}{\bar{m}(\bar{m}-1)} \delta^{\bar{m}} + \frac{\Gamma_0}{\bar{m}-1} \delta - \frac{\Gamma_0+1}{\bar{m}} \right). \quad (46)$$

Это УРС, хотя и имеет ограниченную область применимости, широко используется для оценочных расчетов в инженерных методиках. При построении аналитических решений динамических процессов в плотных конденсированных средах (46) еще упрощается и при $\Gamma_0 = \bar{m} - 1$ принимает вид

$$P = (\bar{m}-1) \rho_{ок} \delta E + \rho_{ок} C_{ок}^2 (\delta - 1). \quad (47)$$

Наиболее широкую область применимости имеет УРС из [15]. Принятая в этом УРС немонотонная зависимость $\Gamma(\delta, E_T)$ позволяет описать поведение ударной адиабаты не только в окрестности точки максимального сжатия, но и вплоть до предельного сжатия. Вводится несколько опорных зависимостей $\Gamma_j(E)$ вида

$$\Gamma_j = \sum_{k=0}^5 C_{ijk} x^k, \quad x = x_{i-1,j} + d_{i-1,j} \frac{E - E_{i-1,j}}{E_{i,j} - E_{i-1,j}}$$

Здесь C_i , d_i (постоянные величины) - параметры уравнения состояния на промежутке $E_{i-1} \leq E \leq E_i$, $i = 1, 2, 3, 4, 5$, а величины E_{i-1} - границы промежутков по энергии E_T , при переходе через которые параметры C_{i-1} , d_{i-1} изменяются на C_i , d_i . На границах промежутков E_i выполняются условия непрерывности и производной $d\Gamma/dE$.

Первая опорная зависимость $\Gamma_1(E)$ выбирается на изохоре $\delta = 1$, вторая на ударной адиабате сплошного вещества, третья на изохоре $\delta \approx 10^{-4} + 10^{-5}$, и четвертая на изохоре $\delta \approx 10$. Между опорными зависимостями $\Gamma(\delta, E_T)$ вычисляются интерполяциями

по δ при постоянном E_T . Для построения опорных зависимостей $\Gamma_j(\delta, E_T)$ использована модель Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками из [16] с моделью ядер из [17].

В [15] приведены данные сравнения ряда ударных адиабат, полученных по этому уравнению состояния для свинца и алюминия, подтверждающие его удовлетворительную точность в широком диапазоне P и E .

5. Использование ударной адиабаты для построения $P_x(v)$, $E_x(v)$.

Для широкого диапазона изменения величин на фронте ударной волны зависимость скорости фронта \mathcal{D} от массовой скорости вещества с удовлетворительной точностью описывается линейным соотношением

$$\mathcal{D} = C_{ок} + \lambda U, \quad (48)$$

где $C_{ок}$ и λ — постоянные величины. Из условий на сильном разрыве

$$P = \rho_{ок} \mathcal{D} U, \quad E = 0.5 U^2, \quad \rho(\mathcal{D} - U) = \rho_{ок} \mathcal{D}$$

с помощью (48) исключим \mathcal{D} :

$$P = \rho_{ок} (C_{ок} + \lambda U) U, \quad E = 0.5 U^2, \quad (\rho - \rho_{ок})(C_{ок} + \lambda U) = \rho U. \quad (49)$$

Из (49) и из УРС $P = P_x + \Gamma \rho (E - E_x)$ следует

$$\frac{dE_x}{d\rho} - \frac{\Gamma}{\rho} E_x = \frac{C_{ок}^2 (\rho - \rho_{ок})(\rho_{ок} - 0.5\Gamma(\rho - \rho_{ок}))}{\rho (\rho - \lambda(\rho - \rho_{ок}))^2}. \quad (50)$$

Если предположить, что на ударной адиабате Γ зависит только от ρ , то (50) становится обыкновенным линейным дифференциальным уравнением, решение которого имеет вид

$$E_x = e^{\int \frac{\Gamma}{\rho} d\rho} \left(K_1 + \int \frac{C_{ок}^2 (\rho - \rho_{ок})(\rho_{ок} - 0.5\Gamma(\rho - \rho_{ок}))}{\rho (\rho - \lambda(\rho - \rho_{ок}))^2} e^{-\int \frac{\Gamma}{\rho} d\rho} d\rho \right) \quad (51)$$

Предположим, что $\Gamma(p)$ вдоль ударной адиабаты имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_0 + (\Gamma_\infty - \Gamma_0) \frac{p - p_{0к}}{p}. \quad (52)$$

Подставляя Γ в (51), разлагая подынтегральные функции в ряды Тэйлора и интегрируя, получим зависимость $E_x(p)$ в виде

$$E_x = C_{0к}^2 \exp\left(\frac{(\Gamma_0 - \Gamma_\infty)(p - p_{0к})}{p}\right) \left(\frac{p}{p_{0к}}\right)^{\Gamma_\infty} \sum_{n=1}^6 \frac{a_n}{n+1} \left(\frac{p - p_{0к}}{p}\right)^{n+1}. \quad (53)$$

Одновременно с (53) получаются явные зависимости a_n от Γ_0 , Γ_∞ и λ . Величина $a_1 = 1$, значения остальных параметров для некоторых веществ приведены в таблице. Область применимости (53) $1 \leq \delta \leq 2,5+3$ определяется тем, насколько зависимость $\mathcal{D}(u)$ отличается от линейной.

Вещество	Fe	Al	Pb	Cu
$p_{0к}$ г/см ³	8,00	2,71	11,34	9,025
$C_{0к}$ км/с	4,10	5,27	1,95	4,100
Γ_0	1,8	2,15	2,74	1,96
Γ_∞	0,667	0,667	0,667	0,667
λ	1,57	1,38	1,61	1,50
a_2	0,440	-0,465	-0,866	0,060
a_3	1,490	0,768	1,384	1,105
a_4	2,109	0,100	-0,078	1,120
a_5	3,507	0,274	0,941	1,772
a_6	5,630	-0,011	0,667	2,477

6. Плавление и испарение

Есть ряд физических процессов, в которых при повышении температуры твердое тело плавится и затем испаряется. Поэтому любое уравнение состояния, претендующее на описание свойств веществ в широком диапазоне изменения давления и плотности, должно описывать

фазовые переходы плавления и испарения. Один из подходов к описанию плавления рассмотрим на примере [18]. Зависимости $P_x(\delta)$, $E_x(\delta)$ и зависимости от δ и T электронных компонент принимаются одинаковыми для твердого тела и жидкости. Компонента свободной энергии твердой фазы задается выражением

$$F_a = 3RT \ln \left(\frac{\Theta_{op}}{T} \delta^{0.5} \left(\frac{d(P_x \delta^{-t})^{-0.5}}{d\delta} \right) \right) \quad (54)$$

Плавление металлов сопровождается переходом от упорядоченной структуры решетки к неупорядоченному состоянию атомов жидкости. Чтобы описать этот переход свободная энергия жидкости задается в виде суммы двух слагаемых $F_a(v, T) = F_t(v, T) + F_m(v, T)$, где

$$F_t = \frac{3RT}{2} \left(1 + \frac{T_a \delta}{(\delta + \delta_a)(T + T_a)} \right) \ln \left(\frac{T_* (T + T_c \Theta_{cm}) \delta^{2/3}}{T(T + T_c)} \right), \quad (55)$$

$$F_m = 3R \left(\frac{2\delta^2 T_m}{\delta_m^2 + \delta^2} \right) \left(C_m + \frac{3A_m}{5} \left(\left(\frac{\delta}{\delta_m} \right)^{5/3} - 1 \right) + (B_m - C_m) T \right). \quad (56)$$

Слагаемое F_m обеспечивает описание экспериментальных данных по скачкам энтропии и удельного объема при нормальном давлении и их уменьшение с ростом ρ . С ростом сжатия уменьшается также и относительный вклад F_m , что соответствует стиранию различий между жидкостью и твердой фазой при увеличении ρ . Условия термодинамического равновесия дают систему уравнений для отыскания границ твердой и жидкой фаз, т.е. области смеси.

Вопросы построения УРС в области смеси жидкости и пара рассмотрим, следуя [20, 21].

В области $\rho < \rho_{ок}$ зависимость $E_x(\rho)$ должна удовлетворять условиям (8), (9). Часто в этой области используется уравнение (16) или более сложное [19] уравнение

$$E_x = A \left(\frac{\delta^m}{m} - \frac{\delta^e}{e} \right) + B \left(\frac{\delta^n}{n} - \frac{\delta^e}{e} \right) + Q_0.$$

При этом в изотермах возникает участок, где $(\partial P / \partial v)_T > 0$. Зафиксируем изотерму T_c . Тогда из УРС следуют зависимости от T на изотерме

$$E = E(V, T_i), \quad P = P(V, E(V, T_i)). \quad (57)$$

Продифференцируем (57) по V :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_E + \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T.$$

В точках А и В, где $(\partial P / \partial V)_T = 0$, получаем уравнение

$$F(V, T_i) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_E + \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Корни этого уравнения V_A и V_B зависят от T_i , и их геометрическое место точек образует спинодаль. По V_A , V_B и T из (57) определяются P_A и P_B . Равновесное давление P_p двухфазной смеси определяется из уравнения Максвелла

$$\varphi(P_p, T_i) = P_p(V_r - V_{ж}) - \int_{V_{ж}}^{V_r} P(V, E(V, T_i)) dV, \quad (58)$$

где V_r и $V_{ж}$ корни уравнения

$$P_p - P(V, E(V, T_i)) = 0. \quad (59)$$

Точки P_p , $V_{ж}$ и P_p , V_r образуют бинадаль. Ввиду сложности функции $P(V, E(V, T_i))$ система уравнений (58), (59) решается численно. Из первого уравнения (57) по V_r , $V_{ж}$, T_i находятся значения E_r и $E_{ж}$. Задавая нужный шаг по T , строят с помощью изложенного выше способа табличную зависимость $P_i, T_i, E_{ri}, E_{ji}, V_{ri}, V_{ji}$ вдоль бинадали.

Давление в смеси по заданным значениям V , E рассчитываются следующим образом. Задается первое приближение P . По нему отыскиваются на бинадали два узла таблицы так, чтобы выполнялись неравенства $P_{v-1} < P < P_v$. Далее интерполяцией вычисляются значения $V_{ж}$, V_r и $E_{ж}$, E_r , соответствующие заданному P . Если P является решением, то функция

$$H(P) = (E - E_{ж}(P))(V_r - V_{ж}) - (V - V_{ж})(E_r - E_{ж})$$

обращается в ноль. В противном случае рассматривается следующее приближение, например, методом Ньютона, и т.д.

В промежутке $0 \leq \sigma \leq 1$ холодное давление должно удовлетворять условию

$$Q_0 = - \int_{V_{0,к}}^{\infty} P_x(v) dv,$$

где Q_0 есть работа по разведению атомов холодного кристалла на бесконечное расстояние друг от друга. Рассчитаем эту величину следующим образом. Определим энергию, которую нужно затратить, чтобы нагреть и затем испарить первоначально холодное вещество при постоянном давлении $P = 1.013 \cdot 10^{-4}$ Па:

$$E_r = \sum_{i=1}^n \left(\int_{T_{i-1}}^{T_i} C_{p,i}(T) dT + \Delta E_i \right), \quad (60)$$

где T_i температуры и ΔE_i теплоты фазовых переходов при постоянном давлении (полиморфных переходов, плавления, испарения). Точка с параметрами E_r , T_r , V_r , $P_r = 1.013 \cdot 10^{-4}$ Па соответствует полному испарению при указанном давлении. Из этой точки далее пар должен расширяться адиабатически до значения $V = \infty$. При таком разлете $P \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0$, $V \rightarrow \infty$ и $E \rightarrow Q_0$. Разлетающийся пар можно считать идеальным газом с уравнением состояния

$$PV = AT, \quad E = CT \quad (61)$$

и постоянной теплоемкостью C . Подставляя (61) в уравнение изэнтропы $dE + p dv = 0$ и интегрируя полученное уравнение, получим зависимость T от V в виде

$$T = T_r \left(\frac{V_r}{V} \right)^{\gamma-1},$$

где $\gamma-1 = \frac{A}{C}$. Подставив T в (61), получим выражение для $P(v)$. Подставив его в уравнение изэнтропы и проинтегрировав полученное уравнение по V от V_r до ∞ , получим

$$Q_0 = E_r - \frac{A}{\gamma-1} T_r.$$

7. Уравнение состояния продуктов детонации

Для описания поведения продуктов детонации (ПД) широко используются простейшие УРС [22, 23] вида

$$P = A p^m, \quad (62)$$

$$P = (\gamma - 1) p E + A p^m. \quad (63)$$

Однако точность этих УРС невысока. Поэтому в течение многих лет предпринимаются попытки построения более сложных и более точных УРС ПД. В [24] предложено уравнение состояния гексогена, в [25] — уравнение состояния ПД целой группы плотных взрывчатых веществ (ВВ).

Рассмотрим УРС ПД из [26], в котором для определения численных значений параметров используются зависимости от начальной плотности ВВ, скорости нормальной детонации $D(p_0)$, массовой скорости на фронте детонационной волны $U(p_0)$ и величины $Q(p_0)$.

Зависимость P от p , E берется в виде

$$P = (\gamma(p) - 1) p E + \Psi(p). \quad (64)$$

Для нахождения функций $\gamma(p)$ и $\Psi(p)$ строится уравнение линии точек Жук, соответствующих различным значениям p_0 . Эта линия определяется уравнением (64) и уравнениями на сильном разрыве. Проводится анализ зависимостей $D(p_0)$, $U(p_0)$, $Q(p_0)$, строятся численно зависимости $\gamma(p_0)$ и $\Psi(p_0)$ и затем делается переход от p_0 к p . В результате получаются выражения

$$\gamma = \begin{cases} \gamma_0 + (\gamma_\infty - \gamma_0) x (3 - 3x + x^2) & \text{при } x \leq 1, \\ \gamma_\infty & \text{при } x > 1, \end{cases}$$

где $x = \delta / \delta^*$,

$$\Psi = \begin{cases} p_{0k} D_k^2 A (x - 1)^m & \text{при } x > 1, \\ 0 & \text{при } x < 1. \end{cases}$$

Численные значения A , m , δ_* выбираются так, чтобы наилучшим образом описывались экспериментальные зависимости: $\mathcal{D}(\rho_0)$, $u(\rho_0)$, $Q(\rho_0)$. Для широкого круга ВВ значения A , m , δ_* таковы:

$$m = 2,284, \quad A = 0,0139, \quad \gamma_0 = 1,375, \quad \gamma_\infty = 1,67, \quad \delta_* = 0,36.$$

В [26] предлагаются конкретные значения ρ_{0k} , \mathcal{D}_k для нескольких ПД.

Заключение

Излагаются различные подходы к построению широкодиапазонных УРС. Все подходы делаются для достижения трех основных целей:

1) точность УРС, 2) экономичность УРС, 3) максимальный диапазон применимости УРС.

Работы по созданию УРС, близких к указанным целям, ведутся успешно в ряде организаций страны. Разработана система математического описания свойств веществ, и созданы базы термодинамических свойств. Они используются многими прикладными программами с разными математическими моделями для проведения массовых расчетов.

1. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. - М.: Наука, 1968. - 311 с.
2. Альтшулер Л.В. Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физич. наук - 1965. - Т. 85, вып. 2 - С. 197-257.
3. Кормер С.В., Урлин В.Д. Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений // Доклады АН СССР. - 1960. - Т. 131, № 3 - С. 542-545.
4. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. - М.: Изд-во иностр. лит., 1949. - 280 с.
5. Паулинг Л. Природа химической связи. - М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
6. Альтшулер Л.В., Кормер С.В., Баканова А.А., Трунин Р.Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений // ЖЭТФ. - 1960. - Т. 38, вып. 3 - С. 790-798.
7. Куропатенко В.Ф. Уравнения состояния в математических моделях механики и физики // Экстремальные состояния вещества: Сб. науч. трудов. - М.: ИВТАН, 1991. - С. 3-38.

8. Саложников А.Т., Першина А.В. Полуэмпирическое уравнение состояния металлов в широком диапазоне плотностей и температур// Вопросы атомной науки и техники. Сер. Методики и программы численного решения задач матем.физики, - 1979. - Т. 4(6) - С. 47-56.
9. Елисеев Г.М., Клинишов Г.Е. Уравнение состояния твердых веществ и его сплайн-аппроксимация: Препринт № 173, М.: Иатем. АН СССР 1982.
10. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963. - 686 с.
11. Крупников К.К., Куропатенко В.Ф., Саложников А.Т. и др. Расчет взрывов в средах с полиморфными фазовыми переходами// Докл. АН СССР - 1972 - Т. 202, № 2. - С. 300-301.
12. Куропатенко В.Ф., Саложников А.Т. Расчет неустановившихся движений сжимаемых сред с фазовыми переходами// Численные методы механики сплошной среды. - Новосибирск, 1971. - Т. 2, № 5. - С. 93-97.
13. Быченков В.А., Гаджиева В.В., Куропатенко В.Ф. Влияние положения и ширины щели на количество горной породы, раздробленной при взрыве// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, - 1973. - № 2. - С. 53-57.
14. Куропатенко В.Ф. Дробление вещества при симметричном столкновении двух пластин// Численные методы механики сплошной среды. Новосибирск, 1970. - Т. 1, № 5. - С. 69-75.
15. Куропатенко В.Ф., Минаева И.С. Уравнение состояния некоторых металлов// Численные методы механики сплошной среды. - Новосибирск, 1982. - Т. 13, № 6. - С. 69-74.
16. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Таблицы термодинамической функции веществ при высокой концентрации энергии - Препринт № 35, М.: ИП матем. АН СССР, 1975, 31 с.
17. Копышев В.П. О термодинамике ядер одноатомного вещества// Численные методы механики сплошной среды. - Новосибирск, 1977. - Т. 8, № 6. - С. 54-56.
18. Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Б. Модели широкодиапазонных уравнений состояния веществ при высоких плотностях веществ. - М., 1990. - 44 с. (Препринт/АН СССР - Институт высоких температур).
19. Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Б. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. - Черногоровка: ИВТАН, 1988. - 200 с.

20. Бакулин Ю.Д., Куропатенко В.Ф., Лучинский А.В. Магнитогидродинамический расчет взрывающихся проводников//Журнал технич. физики - 1976. - Т.46, № 9.- С.1963-1971.
21. Куропатенко В.Ф. Математическое моделирование неустановившихся движений сред с равновесными фазовыми переходами//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Методики и программы расчета задач матем. физики.- 1979.- Т.4(6)- С. 3.
22. Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. - М.: Физматгиз, 1959. - 800 с.
23. Дхансон Н., Персон П., Детонация ВВ. - М.: Мир, 1973.
24. Кузнецов Н.М., Шведов К.К. Уравнение состояния продуктов детонации гексогена//ФГВ. - 1965, № 4.- С.85-92.
25. Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Телегин Г.С. Изэнтропы расширения продуктов взрыва конденсированных ВВ//ПМТФ. - 1969, № 4.- С. 129-135.
26. Куропатенко В.Ф. Уравнение состояния продуктов детонации конденсированных ВВ//Численные методы механики сплошных сред. - Новосибирск, 1977.- Т. 8, № 6.- С. 68-71.

ВНИИ технической физики
Челябинск

Поступила в редакцию
29 апреля 1993 г.