

УДК 532.593+536.715

Ю. М. Ковалев, В. Ф. Куропатенко

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ
ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ**

Проведен анализ существующих приближений для описания зависимости теплоемкости при постоянном объеме от температуры молекулярного кристалла. Показано, что рассмотренные приближения Дебая и Эйнштейна не позволяют адекватно описывать зависимость теплоемкости при постоянном объеме от температуры молекулярных кристаллов нитросоединений. Данное заключение требует разработки специальных приближений, описывающих как низкочастотную, так и высокочастотную части колебательных спектров молекулярных кристаллов. В данной работе представлена универсальная зависимость, позволяющая описывать зависимость теплоемкости при постоянном объеме от температуры для ряда молекулярных кристаллов нитросоединений.

Ключевые слова: уравнение состояния, молекулярный кристалл, энергия Гельмгольца, постоянная Планка, постоянная Больцмана, приближение Дебая, приближение Эйнштейна.

Введение. Перспективное использование взрывных процессов в ряде отраслей современной техники тесно связано с развитием математических моделей, адекватно описывающих физику быстропротекающих процессов. Законы сохранения массы, импульса и энергии лежат в основе математических моделей механики сплошных сред, термодинамики, электродинамики и т. д. Однако законы сохранения не являются замкнутой системой. Требуются зависимости между входящими в уравнения сохранения величинами — уравнения состояния. Уравнения состояния определяют фундаментальную связь между термодинамическими параметрами, не зависящую от способа достижения тех или иных значений этих параметров. Математические модели термодинамических свойств вещества в различных областях фазовой диаграммы постоянно совершенствуются. Для анализа и проверки адекватности предлагаемых математических моделей требуется наличие экспериментальных данных в широком диапазоне температур и давлений. Несмотря на то, что решению этой задачи посвящено достаточно большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, теория построения уравнений состояния молекулярных кристаллов нитросоединений далека от своего завершения. Это связано с тем, что теоретическое определение зависимостей, характеризующих поведение твердых взрывчатых веществ (ВВ), которые относятся к молекулярным кристаллам, осложняется большим числом внутренних степеней свободы молекул, входящих в состав молекулярного кристалла нитросоединений.

В связи с трудностью расчета межчастичного взаимодействия в молекулярных кристаллах описание термодинамических характеристик обычно осуществляется в рамках полуэмпирических подходов, когда функциональная зависимость термодинамического потенциала определяется исходя из теоретических соображений, а выбор некоторых коэффициентов этой зависимости рассчитывается из условия наилучшего совпадения с экспериментальными данными.

Термодинамические свойства вещества полностью определяются, если известен один из термодинамических потенциалов. Удобно исходить из определения свободной энергии Гельмгольца (Helmholtz) $F(V, T)$, которая наиболее простым образом связана с моделью строения вещества [1–3]:

$$F = U + E_0 + kT \sum_{\alpha} \ln \left(1 - \exp \left(- \frac{h\omega_{\alpha}}{kT} \right) \right), \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h\omega_{\alpha}. \quad (1)$$

Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет).
Россия, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76; э-почта: yum_kov@mail.ru. Поступила 24.07.2017.

Здесь U — энергия взаимодействия между атомами, V — удельный объем, T — температура тела, h — постоянная Планка (Planck), k — постоянная Больцмана (Boltzmann), ω_α — частота нормальных колебаний, E_0 — энергия нулевых колебаний. Суммирование в формуле (1) проводится как по частотам колебаний молекул, образующих кристалл, так и по частотам колебаний атомов, входящих в состав молекул.

Если известен вид функции свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$ и определены все значения параметров, входящих в ее описание, то дифференцированием могут быть найдены выражения для всех измеряемых и вычисляемых термодинамических величин:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

$$E = F + TS, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

В настоящее время принято считать, что в уравнения состояния молекулярных кристаллов входят две составляющие: тепловая и "холодная" [4, 5]. Тепловая составляющая определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, а холодная — изменением энергии взаимодействия как внутри молекулы, так и между молекулами, входящими в состав кристалла, в зависимости от объема. Связь между тепловой и холодной составляющими описывается зависимостью коэффициента Грюнайзена (Grüneisen) от удельного объема и является одной из основных задач при построении уравнений состояния твердых тел. Зависимость коэффициента Грюнайзена от удельного объема может определяться формулами Ландау–Слейтера (Slater), Дугдала–Мак-Дональда (Dugdale–McDonald) и т. д. [1].

Первым шагом при моделировании тепловой составляющей уравнений состояния является определение функциональной зависимости теплоемкости от температуры. В связи с тем, что органические молекулярные кристаллы являются термически малостойкими, легкоплавкими и сублимирующими уже при низких температурах, экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры в широком диапазоне известны для узкого круга веществ в газовой фазе [6, 7]. В то же время для целого ряда быстропротекающих процессов интерес представляет поведение твердых органических веществ в области высоких давлений и температур, для которых экспериментальные данные по зависимости теплоемкости от температуры отсутствуют. В данном случае единственной возможностью оценки поведения теплоемкости является разработка различных расчетных схем [8, 9].

Целью данной работы является создание расчетной схемы для определения зависимости теплоемкости от температуры для молекулярных кристаллов нитросоединений, опирающейся на современные экспериментальные данные [10, 11].

Анализ приближений для описания зависимости теплоемкости от температуры для молекулярных кристаллов нитросоединений. Для определения зависимости теплоемкости от температуры для твердых веществ широкое распространение получили приближения Дебая (Debye) или Эйнштейна (Einstein). Наиболее простой способ получения значений характеристической температуры Дебая это анализ зависимости теплоемкости от температуры. Однако уже здесь начинаются проблемы. Из потенциала Гельмгольца легко определяется теплоемкость при постоянном объеме C_V , а в эксперименте получают данные по теплоемкости при постоянном давлении C_P . В силу того, что при температурах проведения экспериментов присутствует ангармонизм, теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении не совпадают. Легко показать, что связь между теплоемкостями определяется равенством

$$C_P - C_V = T \frac{\alpha^2}{\beta_T} V,$$

где α — изобарический коэффициент объемного расширения; β_T — изотермическая сжимаемость. Легко определить связь между теплоемкостями и сжимаемостями

$$\frac{\beta_S}{\beta_T} = \frac{C_V}{C_P},$$

где β_S — адиабатическая сжимаемость. В силу того, что адиабатическая сжимаемость связана с адиабатической скоростью звука C_S соотношением вида

$$C_S^2 = \frac{V}{\beta_S},$$

легко определяется связь адиабатической сжимаемости и адиабатической скорости звука с известными из эксперимента термодинамическими параметрами [12, 13]

$$\beta_S = \frac{V}{C_S^2} = \beta_T - \frac{T\alpha^2 V}{C_P}.$$

Приведенные выше соотношения позволяют определить выражение для теплоемкости при постоянном объеме, в которое входит теплоемкость при постоянном давлении, изобарический коэффициент объемного расширения, адиабатическая скорость звука и температура:

$$C_V = \frac{C_P^2}{C_P + T\alpha^2 C_S^2}.$$

В качестве исходных данных для определения начального теплового состояния молекулярного кристалла были использованы экспериментальные значения соответствующих величин, приведенные в справочниках Ливерморской [10] и Лос-Аламосской национальных лабораторий [11]. В табл. 1 приведены кристаллы нитросоединений, для которых известны экспериментальные данные по теплоемкости при постоянном давлении, изобарическим коэффициентам объемного расширения, адиабатической скорости звука. Экспериментальные данные из табл. 1 позволяют определить теплоемкость при постоянном объеме и апробировать различные модели описания ее поведения в зависимости от температуры.

Приближение Дебая. Следуя теории Дебая, заменим в колебательной части свободной энергии Гельмгольца реальный спектр колебаний параболой, оборвав ее на некоторой частоте. С этой целью перепишем выражение (1) для свободной энергии Гельмгольца в виде

$$F = U + E_0 + 9NRT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \xi^2 \ln(1 - \exp(-\xi)) d\xi, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, деленная на молекулярную массу вещества μ , N — число атомов в молекуле, θ_D — характеристическая температура Дебая.

Интегрируя по частям выражение для колебательной составляющей свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$ (2) и вводя функцию Дебая $D(x)$ по формуле, приведенной в монографиях [12, 13]

Таблица 1. Тепловые параметры для уравнения состояния кристалла

Параметры	Название соединения			
	Гексоген	ТЭН	ТАТБ	Тротил
μ , кг/кмоль	222.13	316.50	258.18	227.13
ρ_0 , кг/м ³	1806.0	1778.0	1937.0	1653.0
C_P , кДж/(кг·К)	1.1260	1.0880	1.0054	1.1260
C_V , кДж/(кг·К)	1.0533	1.0105	0.9995	1.1222
T_0 , К	298.0	293.0	293.0	293.0
C_{SD} , м/с	2650	2320	1.4390	2200
$\alpha \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	0.1927	0.2300	0.0995	0.0516

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \xi^3 \frac{d\xi}{\exp \xi - 1},$$

получаем выражение для составляющей свободной энергии Гельмгольца в терминах характеристических температур:

$$F = U + E_0 + 3NRT \left(\ln (1 - \exp (-x_D)) - \frac{Dx_D}{3} \right), \quad (3)$$

где $x_D = \frac{\theta_D}{T}$. Если продифференцировать дважды выражение (3) по температуре при постоянном объеме, получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме в приближении Дебая в терминах характеристических температур:

$$C_V = 3NR \left(4Dx_D - \frac{3x_D}{\exp x_D - 1} \right). \quad (4)$$

Легко показать, что выражение, стоящее в скобках правой части формулы (4), есть результат интегрирования по частям функции теплоемкости Дебая $D_C(x)$, которая определяется следующим выражением:

$$D_C(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \xi^4 \frac{\exp \xi}{\exp \xi - 1} d\xi.$$

Функция Дебая $D(x)$ и функция теплоемкости Дебая $D_C(x)$ затабулированы и представлены в справочной литературе по статистической термодинамике [12]. Значения характеристических температур в приближении Дебая приведены в табл. 2.

В соответствии с теорией Дебая характеристические температуры вычисляются по экспериментальным значениям продольной и поперечной скоростей звука [10] и для рассматриваемых кристаллов находятся в диапазоне ~90–160 К. Из табл. 2 видно, что приведенные значения характеристических температур находятся значительно выше указанного диапазона.

Если для одноатомного вещества с физической точки зрения модель Эйнштейна представляется малореалистичной, то для молекулярных кристаллов, каждая молекула которых имеет свой набор частот, часть спектра, соответствующая оптическим частотам, может быть приближенно описана эйнштейновской моделью [12].

Приближение Эйнштейна. Следуя теории Эйнштейна, будем считать, что все колебательные моды имеют одну и ту же частоту, и заменим в колебательной части свободной энергии Гельмгольца реальный спектр колебаний одной эффективной частотой. В этом случае выражение для свободной энергии Гельмгольца имеет следующий вид:

$$F = U + E_0 + 3NRT \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_E}{T} \right) \right), \quad (5)$$

где θ_E — характеристическая температура Эйнштейна. Дифференцируя дважды выражение (5) по температуре при постоянном объеме, получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме в приближении Эйнштейна:

Таблица 2. Значения характеристических температур в приближении Дебая

Параметры	Название соединения			
	Гексоген	ГЭН	ТАТБ	Тротил
$D_C(x)$	0.4466	0.4417	0.4250	0.4866
x_D	4.40	4.41	4.55	4.11
θ_D	1311.2	1292.1	1333.1	1204.2

Таблица 3. Значения характеристических температур в приближении Эйнштейна

Параметры	Название соединения			
	Гексоген	ТЭН	ТАТБ	Тротил
x_E	3.24	3.25	3.34	3.05
θ_E	965.5	952.3	978.6	893.6

$$C_V = \frac{3NRx_E^2 \exp x_E}{(\exp x_E - 1)^2},$$

где $x_E = \frac{\theta_E}{T}$. Известно [12], что значения теплоемкости при постоянном объеме, определенные по теориям Дебая и Эйнштейна, совпадают в том случае, когда $\theta_E = 0.775\theta_D$, т. е. характеристические температуры Эйнштейна для рассматриваемых в работе кристаллов нитросоединений должны находиться в диапазоне температур ~70–125 К. Значения характеристических температур в приближении Эйнштейна, определенные по экспериментальным данным для теплоемкостей из табл. 1, приведены в табл. 3. Видно, что полученные значения характеристических температур в приближении Эйнштейна не попадают в указанный выше диапазон.

Приближение Китайгородского. В работах А. И. Китайгородского [13] по изучению термодинамики молекулярных кристаллов было высказано предположение о том, что для описания поведения органического молекулярного кристалла целесообразно разбивать его термодинамические функции на межмолекулярные и внутримолекулярные. Межмолекулярная часть спектра состояла из шести колебаний на молекулу: три колебания — колебания центра тяжести молекулы, а три колебания — колебания углов Эйлера (Euler). В этом случае выражение для свободной энергии Гельмгольца можно представить в виде двух составляющих: межмолекулярной и внутримолекулярной:

$$F = U_K + U_M + E_0 + 18RT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \xi^2 \ln(1 - \exp(-\xi)) d\xi + RT \sum_{i=7}^{3N} \ln(1 - \exp(-x_i)), \quad (6)$$

где $x_i = \frac{h\omega_i}{kT}$, а ω_i — частоты нормальных колебаний атомов внутри молекул, приведенные для гексогена, тротила, ТАТБа (триаминотринитробензол) и ТЭНа (тетранитропентюритрит) в работах [3, 14], U_K , U_M — межмолекулярная и внутримолекулярная энергии взаимодействия.

Дифференцируя дважды выражение (6) по температуре при постоянном объеме, получим уравнение для теплоемкости при постоянном объеме в виде двух составляющих:

$$C_{VM} = R \sum_{i=7}^{3N} \frac{x_i^2 \exp x_i}{(\exp x_i - 1)^2}, \quad (7)$$

$$C_{VD} = C_V - C_{VM} = 6R \left(4Dx_D - \frac{3x_D}{\exp x_D - 1} \right), \quad (8)$$

где C_{VD} — составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от колебаний молекулы как целого (три колебания центра масс и три колебания углов Эйлера) и определяемая в приближении Дебая, а C_{VM} — составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от внутримолекулярных колебаний. Часть теплоемкости C_{VM} называют внутримолекулярной. Предельные значения составляющих теплоемкости, соответствующие высоким температурам для всех степеней свободы, равны $6R$ и $(3N - 6)R$ соответственно. В силу того, что молекулярные кристаллы имеют низкие характеристические температуры Дебая (~90–160 К), уже при комнатных температурах часть теплоемкости, определяемая колебаниями молекулы как целого, приближается к своему предельному значению $6R$.

Силловые постоянные для расчета спектров нормальных колебаний внутри молекулы были определены с помощью квантово-химических методов PM-3 и DFT, подробно описанных в работах [15, 16]. Для обеспечения достоверности получаемых в расчетах внутримолекулярных колебательных спектров конформации молекул определялись из данных рентгеноструктурного анализа соответствующих молекулярных кристаллов. ИК-спектры для гексогена, тротила, ТАТБ и ТЭНа хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [11]. Если на выводы, полученные по результатам работы, содержащимся в табл. 2 и 3, погрешности измерений C_p , α и C_S влияют слабо, то в данном случае при расчетах C_V этот факт обязательно необходимо учитывать. Это связано с тем, что величина теплоемкости C_{VD} , описывающая колебания молекулы как целого, составляет всего 7–10% от величины полной теплоемкости C_V и может быть сравнима с суммарной погрешностью измерений C_p , α и C_S . Известные экспериментальные данные [10, 11] позволяют определить значение C_V в некотором диапазоне, приведенном в табл. 4. В таблице также представлены значения C_{VM} , рассчитанные по формуле (7), и значения C_{VM} , определенные по формуле (8). В силу того, что величины давления 10–20 ГПа, характерные для инициирования детонации в большинстве твердых ВВ, практически не влияют на внутримолекулярный колебательный

Таблица 4. Значения безразмерных теплоемкостей при постоянном объеме

Параметры	Название соединения			
	Гексоген	ТЭН	ТАТБ	Тротил
C_V/R	28.14–29.48	38.42	30.60–31.8	27.25–30.66
C_{VM}/R	22.35	32.33	24.48	21.62
C_{VD}/R	5.79–7.13	6.09	6.12	5.63–9.04

Таблица 5. Зависимость безразмерной теплоемкости при постоянном объеме C_V/R от температуры

Температура T, К	Гексоген		ТЭН		Тротил		Тетрил		ТАТБ	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
293	28.0336	1.0000	38.8859	1.0000	27.3300	1.0000	34.3759	1.0000	30.5916	1.0000
333	30.5213	1.0887	42.2531	1.0866	29.6198	1.0838	37.1202	1.0798	33.6959	1.0979
373	32.8353	1.1713	45.4409	1.1686	31.7955	1.1634	39.6961	1.1548	36.6647	1.1888
413	34.9681	1.2474	48.4126	1.2450	33.8453	1.2384	42.1007	1.2247	39.3797	1.2728
453	36.9221	1.3171	51.1520	1.3154	35.7628	1.3086	44.3348	1.2897	41.8432	1.3503
493	38.7066	1.3807	53.6590	1.3799	37.5466	1.3738	46.4021	1.3498	44.0675	1.4214
533	40.3348	1.4388	55.9438	1.4387	39.1994	1.4343	48.3099	1.4053	46.0704	1.4866
573	41.8208	1.4918	58.0222	1.4921	40.7271	1.4902	50.0671	1.4565	47.8727	1.5462
613	43.1791	1.5403	59.9130	1.5407	42.1368	1.5418	51.6840	1.5035	49.4959	1.6007
653	44.4227	1.5846	61.6350	1.5850	43.4370	1.5894	53.1715	1.5468	50.9606	1.6505
693	45.5638	1.6253	63.2063	1.6254	44.6362	1.6332	54.5402	1.5866	52.2858	1.6961
733	46.6129	1.6628	64.6432	1.6624	45.7425	1.6737	55.8001	1.6232	53.4886	1.7378
773	47.5792	1.6972	65.9606	1.6963	46.7639	1.7111	56.9610	1.6570	54.5839	1.7761
813	48.4709	1.7290	67.1713	1.7274	47.7078	1.7456	58.0315	1.6881	55.5847	1.8114
853	49.2953	1.7584	68.2867	1.7561	48.5808	1.7776	59.0197	1.7169	56.5021	1.8439
893	50.0584	1.7857	69.3164	1.7826	49.3891	1.8071	59.9329	1.7435	57.3457	1.8740
933	50.7659	1.8109	70.2691	1.8071	50.1383	1.8346	60.7778	1.7680	58.1236	1.9018
973	51.4226	1.8343	71.1521	1.8298	50.8335	1.8600	61.5604	1.7908	58.8430	1.9277
993	51.7	1.8454	71.5696	1.8405	51.1623	1.8720	61.9300	1.8016	59.0826	1.9313

спектр нитросоединения [17], для расчета части теплоемкости, связанной с внутримолекулярными колебаниями, можно использовать колебательный спектр, полученный для одиночной молекулы. Значения полной безразмерной теплоемкости при постоянном объеме C_V/R , безразмерных теплоемкостей C_{VM}/R и C_{VD}/R для гексогена, ТЭНа, ТАТБа и тротила, определенных формулами (7) и (8), приведены в табл. 4.

Как следует из результатов расчетов в табл. 4, значение $C_{VD}/R = 6$ попадает в диапазон, определяющий значение теплоемкости, зависящей от колебаний молекулы как целого. Следовательно, приближение А. И. Китайгородского может быть использовано при расчетах теплоемкости молекулярных кристаллов, и учитывая тот факт, что характеристические температуры Дебая молекулярных кристаллов малы, можем записать выражение, определяющее зависимость теплоемкости при постоянном объеме от температуры в виде

$$C_V = 6R + R \sum_{i=7}^{3N} \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i) - 1)^2} \quad (9)$$

Используя выражение (9), проведем расчет зависимости безразмерной теплоемкости при постоянном объеме C_V/R от температуры. Результаты расчетов для гексогена, ТЭНа, тротила, тетрила и ТАТБа представлены в табл. 5. В колонке с номером 2 приведены значения относительной теплоемкости, т. е. отношение теплоемкости при постоянном объеме при значении температуры T к значению теплоемкости при температуре 293 К. Из анализа табл. 5 видно, что для гексогена, ТЭНа, тротила, тетрила и ТАТБа значения относительной теплоемкости при постоянном объеме слабо отличаются, т. е. в этом случае значения относительной теплоемкости при постоянном объеме могут быть описаны универсальной кривой.

Другой подход к определению зависимости теплоемкости при постоянном объеме от температуры был предложен в работе В. Г. Щетинина [9]. В данной работе для ряда кристаллов нитросоединений было показано, что зависимость $C_V(T)$ хорошо описывается эмпирическим выражением вида

Таблица 6. Относительные теплоемкости при постоянном объеме для гексогена, ТЭНа, ТАТБа, тротила

Температура T, K	Гексоген			ТЭН			ТАТБ			Тротил		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
293	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
333	1.0887	1.0799	1.0861	1.0866	1.0816	1.0733	1.0979	1.0873	1.0933	1.0838	1.0842	1.0857
373	1.1713	1.1546	1.1663	1.1686	1.1579	1.1529	1.1888	1.1690	1.1802	1.1634	1.1629	1.1683
413	1.2474	1.2246	1.2409	1.2450	1.2292	1.2270	1.2728	1.2454	1.2611	1.2384	1.2366	1.2454
453	1.3171	1.2900	1.3103	1.3154	1.2960	1.2960	1.3503	1.3168	1.3364	1.3086	1.3055	1.3172
493	1.3807	1.3512	1.3749	1.3799	1.3585	1.3694	1.4214	1.3837	1.4065	1.3738	1.3700	1.3842
533	1.4388	1.4084	1.4349	1.4387	1.4169	1.4203	1.4866	1.4463	1.4718	1.4343	1.4303	1.4466
573	1.4918	1.4620	1.4908	1.4921	1.4716	1.4762	1.5462	1.5048	1.5326	1.4902	1.4867	1.5048
613	1.5403	1.5121	1.5429	1.5407	1.5228	1.5282	1.6007	1.5595	1.5892	1.5418	1.5395	1.5590
653	1.5846	1.5590	1.5913	1.5850	1.5706	1.5767	1.6505	1.6107	1.6419	1.5894	1.5889	1.6096
693	1.6253	1.6028	1.6363	1.6254	1.6154	1.6218	1.6961	1.6586	1.6910	1.6332	1.6351	1.6567
733	1.6628	1.6439	1.6782	1.6624	1.6572	1.6639	1.7378	1.7035	1.7366	1.6737	1.6783	1.7007
773	1.6972	1.6822	1.7172	1.6963	1.6964	1.7031	1.7761	1.7454	1.7792	1.7111	1.7187	1.7416
813	1.7290	1.7181	1.7535	1.7274	1.7331	1.7396	1.8114	1.7846	1.8188	1.7456	1.7565	1.7798
853	1.7584	1.7517	1.7872	1.7561	1.7674	1.7736	1.8439	1.8213	1.8556	1.7776	1.7919	1.8154
893	1.7857	1.7831	1.8186	1.7826	1.7994	1.8053	1.8740	1.8556	1.8899	1.8071	1.8250	1.8486
933	1.8109	1.8125	1.8479	1.8071	1.8294	1.8348	1.9018	1.8877	1.9219	1.8346	1.8560	1.8795
973	1.8343	1.8400	1.8750	1.8298	1.8575	1.8623	1.9277	1.9178	1.9517	1.8600	1.8850	1.9084
993	1.8454	1.8531	1.8878	1.8405	1.8708	1.8754	1.9313	1.9321	1.9658	1.8720	1.8987	1.9221

$$C_V/C_{VН} = 1 - (1 - C_V^0/C_{VН}) \exp [-(T - T_0)/T_c], \quad (10)$$

где $C_{VН} = 3NR$, C_V^0 — значение теплоемкости при начальной температуре, T_c — параметр, определенный в работе [9] для ряда органических соединений.

Результаты расчетов зависимости безразмерной теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)/R$ и относительной теплоемкости $C_V(T)/C_V^0$ от температуры, полученные по формулам (9) и (10), приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Как следует из анализа результатов, представленных на рис. 1 и 2, данные, полученные по формулам (9) и (10), различаются незначительно, в пределах погрешности измерений. Хорошее совпадение зависимостей позволяет говорить о наличии некоей универсальной кривой, описывающей зависимость безразмерной теплоемкости при постоянном объеме от температуры. Объединение результатов расчетов, проведенных по формулам (9) и (10), позволяет получить выражение универсальной кривой, описывающей зависимость безразмерной теплоемкости при постоянном объеме от температуры, в следующей форме:

$$\frac{C_V}{C_V^0} = \frac{C_{VН}}{C_V^0} - \left(\frac{C_{VН}}{C_V^0} - 1 \right) \exp [-(T - T_0)/T_*]. \quad (11)$$

В табл. 6 приведены данные расчетов относительных теплоемкостей для гексогена, ТЭНа, ТАТБа, тротила, проведенных по формуле (9) — столбец таблицы с номером 1, формуле (11) — столбец с номером 2 и по формуле (10) — столбец номер 3. Как следует из данных таблицы, значения относительной теплоемкости при постоянном объеме, рассчитанные по формуле (11) с параметром T_* , равным 600 К, находятся в диапазоне, ограниченном снизу и сверху значениями относительной теплоемкости при постоянном объеме, рассчитанными по формулам (9) и (10) соответственно.

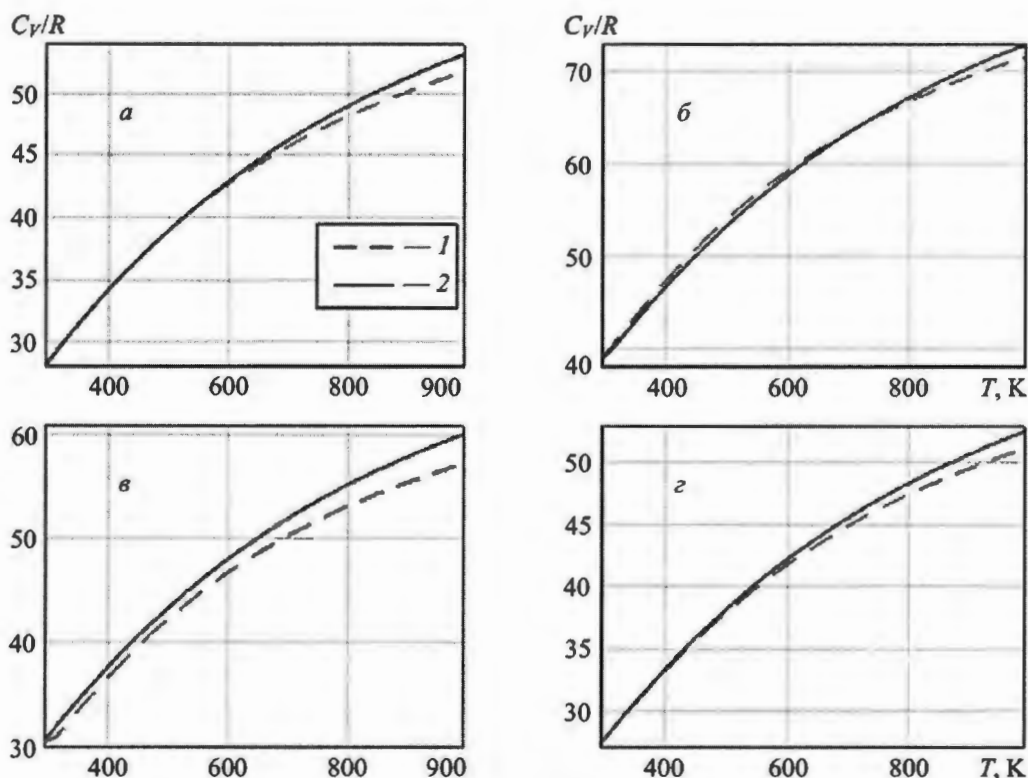


Рис. 1. Зависимость безразмерной теплоемкости при постоянном объеме от температуры для гексогена (а), ТЭНа (б), ТАТБа (в), тротила (з): 1 — данные, полученные по формуле (9); 2 — данные, полученные по формуле (10)

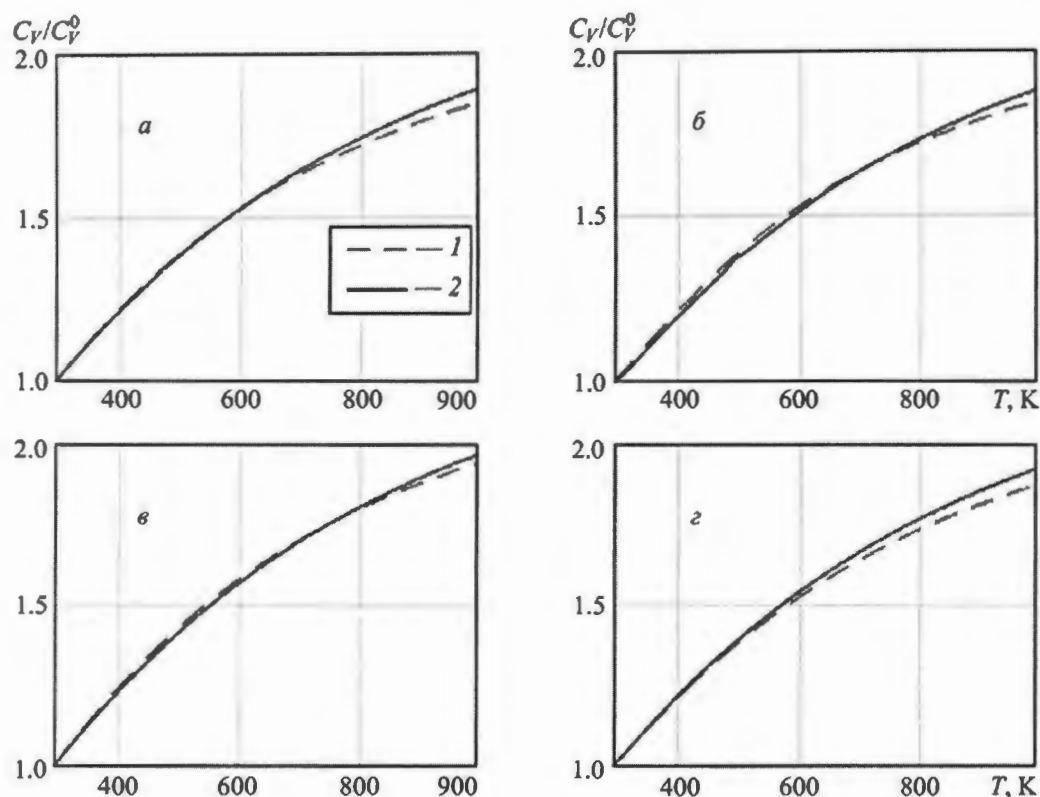


Рис. 2. Зависимость относительной теплоемкости при постоянном объеме от температуры для гексогена (а), ТЭНа (б), ТАТБа (в), тротила (г): 1 — данные, полученные по формуле (9); 2 — данные, полученные по формуле (10)

Выводы

Как наглядно следует из табл. 2–6, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Рассмотренные приближения Дебая и Эйнштейна не дают возможности получать правильные значения характеристических температур для молекулярных кристаллов нитросоединений.
2. Приближение А. И. Китайгородского может быть использовано при расчетах зависимости теплоемкости при постоянном объеме от температуры.
3. Для гексогена, ТЭНа, тротила, тетрила и ТАТБа значения относительной теплоемкости при постоянном объеме могут быть описаны универсальной кривой (11) с одним параметром T_* , равным 600 К.

Обозначения

C_p, C_v — теплоемкости при постоянных давлении и объеме, Дж/(кг·К); C_s — адиабатическая скорость звука, м/с; C_{s0} — адиабатическая скорость звука при нормальных условиях, м/с; C_{vD} — составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от колебаний молекулы как целого и определяемая в приближении Дебая, Дж/(кг·К); C_{vM} — составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от внутримолекулярных колебаний (внутримолекулярная теплоемкость при постоянном объеме), Дж/(кг·К); $C_{vH} = 3NR$ — высокотемпературный предел для полной теплоемкости при постоянном объеме, Дж/(кг·К); C_v^0 — значение теплоемкости при постоянном объеме при начальной температуре, Дж/(кг·К); $D(x)$ — функция Дебая; $D_C(x)$ — функция теплоемкости Дебая; E_0 — энергия нулевых колебаний, Дж/кг; E — внутренняя энергия, Дж/кг; $E(x)$ — функция Эйнштейна; $F(V, T)$ — свободная энергия Гельмгольца, Дж/кг; h — постоянная Планка, Дж·с; k — постоянная Больцмана, Дж/К; N — число атомов в молекуле; P — давление, Па; R — универсальная газовая постоянная, деленная на молекулярную массу вещества μ , Дж/(кг·К); S — энтропия, Дж/(кг·К); T — температура тела, К; T_0 — температура при нормальных условиях, К; T_c, T_* — параметры для формул (10) и (11), К; U — энергия взаимодействия между атомами, Дж/кг; U_K, U_M —

межмолекулярная и внутримолекулярная энергии взаимодействия, Дж/кг; V — удельный объем, м³/кг; $x_D = \frac{\theta_D}{T}$, $x_E = \frac{\theta_E}{T}$ — безразмерные характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, К; α — изобарический коэффициент объемного расширения, К⁻¹; β_T, β_S — изотермическая и адиабатическая сжимаемости, м²/кг; θ_D, θ_E — характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, К; μ — молекулярная масса вещества, кг/кмоль; ρ_0 — плотность вещества при нормальных условиях, кг/м³; ω_α — частота нормальных колебаний, м⁻¹.

Литература

1. Жарков В. Н., Калинин В. А. *Уравнения состояния при высоких температурах и давлениях*. Москва: Наука, 1968.
2. Ковалев Ю. М. Уравнения состояния и температуры ударного сжатия кристаллических ВВ. *Физика горения и взрыва*. 1984. Т. 20, № 2. С. 102–107.
3. Ковалев Ю. М. Математическое моделирование тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математическое моделирование и программирование*. 2013. Т. 6, № 1. С. 34–42.
4. Куропатенко В. Ф. *Модели механики сплошных сред*. Челябинск: Изд-во Челябинского государственного университета, 2007.
5. Куропатенко В. Ф. Уравнения состояния в математических моделях механики и физики. *Математическое моделирование*. 1992. Т. 4, № 12. С. 112–136.
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. *Химическая термодинамика органических соединений*. Москва: Мир, 1971.
7. Варгафтик Н. Б. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. Москва: Наука, 1972.
8. Цянь-Сюэсень. *Физическая механика*. Перевод с китайского под ред. С. В. Валландера. Москва: Мир, 1965.
9. Щетинин В. Г. Расчет теплоемкости органических веществ в ударных и детонационных волнах. *Химическая физика*. 1999. Т. 18, № 5. С. 90–95.
10. Dobrats V. M., Crawford P. C. *LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*. Livermore, California: University of California, 1985.
11. Gibbs T. R., Popolato A. *Last Explosive Property Data. Los Alamos Series on Dynamic Material Properties*. Berkeley–Los Angeles–London: University of California Press, 1980.
12. Жирифалько Л. *Статистическая физика твердого тела*. Москва: Мир, 1975.
13. Китайгородский А. И. *Молекулярные кристаллы*. Москва: Наука, 1971.
14. Ковалев Ю. М., Белик А. В. Определение тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов. *Челябинский физико-математический журнал*. 2013. № 9 (300). С. 5–10.
15. Кларк Т. *Компьютерная химия*. Москва: Мир, 1990.
16. Степанов Н. Ф., Новаковская Ю. В. Квантовая химия сегодня. *Рос. хим. журнал*. 2007. Т. LI, № 5. С. 5–17.
17. Miller P. J., Block S., Piermarini G. J. Effect of pressure on the vibration spectra of liquid nitromethane. *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. Pp. 462–466.