ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТРОПИИ ВОДЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Л. В. ШУРШАЛОВ *(Москва)*

В настоящее время нет общепринятых уравнения состояния и выражения для внутренней энергии воды, справедливых в достаточно широком диапазоне параметров. Все выражения для внутренней энергии воды получены в результате обработки экспериментальных данных, приводимых в работах [1–4] и некоторых других.

В работе [5] Уолш и Райс, сделав предположение, что величина

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \equiv \frac{c_p}{(\partial v/\partial T)_p} = \xi(p)$$

есть функция только давления (H — удельная энтальпия, c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, p — давление, v — удельный объем, T — абсолютная температура) и использовав экспериментальные данные работ [1–3], получили уравнение состояния для воды, применимое в диапазоне давлений от 25 тыс. до 250 тыс. *атм.*

В работе [6] получено выражение для внутренней энергии в предположении, что удельная теплоемкость при постоянном объеме c_v — постоянная, не зависящая от температуры и удельного объема. Предположение о постоянстве c_v или, вернее, о ее слабой зависимости от температуры основано на обработке экспериментальных данных Бриджмена [1, 2], полученных до давлений 50 тыс. *атм.*

В работе [7] получено уравнение состояния для воды в достаточно широком диапазоне параметров, но отсутствует выражение для внутренней энергии.

В настоящей работе на основе уравнения состояния для воды из [7] получены выражения для внутренней энергии и энтропии, применимые в следующем диапазоне параметров: 0.38 *см³/г* $\leqslant v \leqslant 1$ *см³/г*, $274°\,\mathrm{K} \leqslant T \leqslant 6000°\,\mathrm{K}$, 10^3 *атм* $\leqslant p \leqslant 10^6$ *атм.*

Из статистической физики известно, что при высоких давлениях и температурах уравнение состояния воды может быть представлено в виде [8]

$$p = f(v) + F(v)T \tag{1}$$

Это подтверждается экспериментальными данными Бриджмена. Будем рассматривать внутреннюю энергию ε как функцию давления и удельного объема, т. е. $\varepsilon = \varepsilon(p, v)$. Воспользуемся соотношением термодинамики $Tds = d\varepsilon + pdv$.

Учитывая, что ds — полный дифференциал, получим

$$T + (\partial T / \partial v)_p (\partial\varepsilon / \partial p)_v - (\partial T / \partial p)_v [(\partial\varepsilon / \partial v)_p + p] = 0 \tag{2}$$

Будем считать T функцией давления и удельного объема, получаемой из (1), т. е.

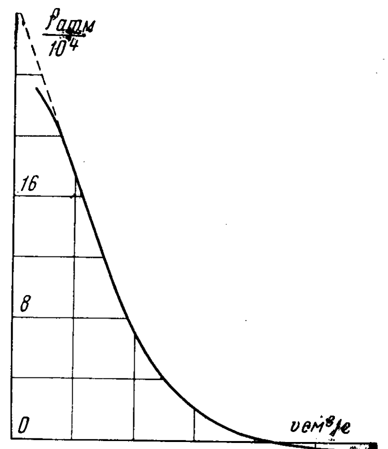
$$T = a(v)p + b(v) \qquad (a(v) = 1 / F(v),\ b(v) = -f(v) / F(v)) \tag{3}$$

где $f(v)$ и $F(v)$ — известные функции (например, из работы [7]). Подставляя (3) в (2), получим квазилинейное уравнение в частных производных для функции $\varepsilon(p, v)$

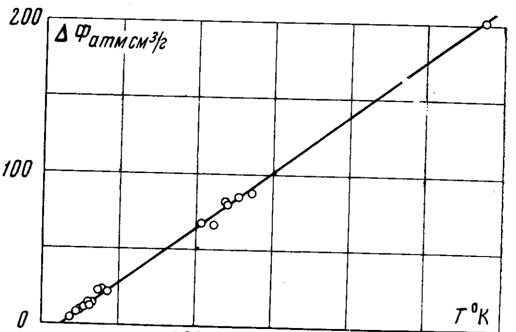
$$b(v) + [a'(v)p + b'(v)]\partial\varepsilon / \partial p - a(v)\partial\varepsilon / \partial v = 0 \tag{4}$$

Этому уравнению эквивалентна система

$$\frac{dp}{a'(v)p + b'(v)} = -\frac{dv}{a(v)} = -\frac{d\varepsilon}{b(v)}$$



Фиг. 1



Фиг. 2

которая имеет два первых интеграла

$$\varepsilon - \int \frac{b(v)}{a(v)} dv = \varepsilon + \int f(v) dv = C_1, \quad a(v)p + b(v) = C_2$$

Тогда общее решение уравнение (4) будет иметь вид

$$\varepsilon(p, v) = \Phi[a(v)p + b(v)] - \int f(v) dv$$

где Φ — произвольная функция. Из (3) следует, что

$$\varepsilon(T, v) = \Phi(T) + K(v) \qquad \left(K(v) = -\int f(v) dv\right) \tag{5}$$

Здесь $K(v)$ может быть определена с точностью до несущественной постоянной, поскольку функция $f(v)$ известна. Функция $K(v)$ была найдена численно, а затем для нее было подобрано следующее выражение, применимое в диапазоне $0.38 \leqslant \theta \leqslant 1$, где θ — удельный объем, отнесенный к 1 *см*³/*г*

$$K(\theta) = 63 \cdot 10^3 \frac{(1-\theta)(0.71-\theta)}{\theta^{4/3}} \left[1 - \frac{2}{\theta} \exp\left(-\frac{1}{\theta^2}\right)\right] \tag{6}$$

где коэффициент $63 \cdot 10^3$ имеет размерность энергии (*атм см*³/*г*). Следует заметить, что функция $f(v)$ из работы [7], по которой находилась функция $K(v)$, определена в диапазоне 0.435 *см*³/*г* $\leqslant v \leqslant 1$ *см*³/*г*. Ее график представлен на фиг. 1 в виде сплошной линии. В данной работе рассматривается несколько более широкий диапазон v: 0.380 *см*³/*г* $\leqslant v \leqslant 1$ *см*³/*г*, причем при 0.380 *см*³/*г* $\leqslant v \leqslant 0.475$ *см*³/*г* принимается линейная зависимость для функции $f(v)$, а именно: функция $f(v)$ из работы [7] экстраполировалась касательной к ее графику в точке $v = 0.475$ *см*³/*г*.

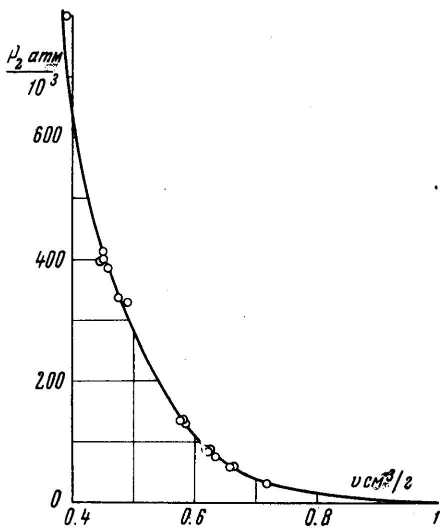
Функцию $\Phi(T)$ можно определить, используя экспериментальные данные на ударной адиабате из работ [3, 4]. Уравнение ударной адиабаты имеет вид

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = {}^1/_2(p_2 + p_1)(v_1 - v_2)$$

или, учитывая (5),

$$\Phi(T_2) - \Phi(T_1) + K(v_2) - K(v_1) = {}^1/_2(p_2 + p_1)(v_1 - v_2) \tag{7}$$

Из соотношения (7), используя экспериментальные данные зависимости $p_2(v_2)$ на ударной адиабате и соотношение (3), получим на графике зависимости $\Phi(T)$ столько точек с координатами $(T_2, \Phi(T_2))$, сколько имеется экспериментальных точек зависимости $p_2(v_2)$. По ним можно затем подобрать аналитическое выражение для функции $\Phi(T)$ с точностью до несущественной постоянной. Результаты расчетов функции $\Phi(T)$, приведенные на фиг. 2, где приведена разность $\Delta\Phi = [\Phi(T) - \Phi(T_1)]10^{-3}$, показывают, что расчетные точки расположены примерно на одной прямой. Отклонения от прямой могут быть объяснены погрешностью экспериментальных данных [3, 4] и несовершенством используемого уравнения состояния.



Фиг. 3

Следовательно, можно принять, что

$$\Phi(T) = AT$$

где $A = 37.2$ *атм см*³/*ггpад*. Заметим, что

$$c_v \equiv (\partial\varepsilon / \partial T)_v = d\Phi / dT = A$$

и поэтому удельная теплоемкость при постоянном объеме не зависит от удельного объема и температуры. Окончательно получаем, что

$$\varepsilon(T, v) = c_v T + K(v) + \text{const} \tag{8}$$

где $K(v)$ определяется по формуле (6) и $c_v = 37.2$ *атм см*³/*ггpад*.

Чтобы получить выражение для энтропии, используем основное соотношение термодинамики и выражение (5). Будем иметь

$$d\varepsilon = Tds - pdv = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t - p\right]dv = \Phi'(T)\,dT + K'(v)\,dv \quad (9)$$

Отсюда $(\partial s / \partial T)_v = T^{-1}\Phi'(T)$ и, следовательно,

$$s(T, v) = s_1(T) + s_2(v), \qquad s_1(T) = \int \frac{\Phi'(T)}{T}\,dT = \int \frac{c_v dT}{T} = c_v \ln T + \mathrm{const}$$

Из (9) следует $Ts_2'(v) - p = K'(v)$, откуда, учитывая (1) и $K'(v) = -f(v)$, будем иметь

$$s_2(v) = \int F(v)\,dv$$

В результате использования выражения для функции $F(v)$ из [7] была получена следующая формула для $s_2(v)$, применимая в диапазоне $0.38 \leqslant \theta \leqslant 1$, где $\theta = v / v_0$ и $v_0 = 1$ *см*^{3}/*г*:

$$s_2(\theta) = 23.1\,\frac{\theta - 1}{\theta^{3/4}} \quad (10)$$

где коэффициент 23.1 имеет размерность энтропии (*атм см*^{3}/*г град*). Окончательно получаем, что

$$s(T, v) = c_v \ln T + s_2(v) + \mathrm{const} \quad (11)$$

где $s_2(v)$ определяется по формуле (10).

Найденные выражения для внутренней энергии и энтропии можно записать в безразмерном виде, используя безразмерные переменные

$$\theta = v / v_0, \quad P = p / p_0, \quad G = T / T_0, \quad S = s / c_v, \quad E = \varepsilon / p_0 v_0$$

Считая, например, $v_0 = 1$ *см*^{3}/*г*, $p_0 = 1$ *атм*, $T_0 = 273$ K, $c_v = 37.2$ *атм·см*^{3}/*г град*, будем иметь

$$E = 10160G + 63\cdot 10^3\,\frac{(1-\theta)(0.71-\theta)}{\theta^{4/3}}\left[1 - \frac{2}{\theta}\exp\left(-\frac{1}{\theta^2}\right)\right] + \mathrm{const}$$

$$S = \ln G + 0.621\,\frac{\theta - 1}{\theta^{3/4}} + \mathrm{const}$$

На фиг. 3 приведено сравнение ударной адиабаты, сосчитанной по выражению для внутренней энергии, полученному в данной работе с экспериментальными данными. Заметим, что до давлений $3\cdot 10^4$ *атм* сравнение проводилось с результатами из работы [9], при этом также имело место хорошее совпадение.

Автор благодарит Р. П. Агафонову за помощь в проведении вычислений, а также В. П. Карликова и В. П. Коробейникова, уделивших много внимания работе.

Поступило 9 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Bridgman P. W. Freezing Parametors and Compressions of Twenty One Substances to 50000 kg/cm². Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1942, vol. 74, No. 12.
2. Bridgman P. W. Thermodynamic properties of Liguid Water to 80 and 12000 kg/cm². Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1912, vol. 47, p. 441.
3. Walsh J. M., Rice M. H. Dynamic compression of liquids from measurements of strong shock waves. J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, No. 4.
4. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами. Докл. АН СССР, 1958, т. 121, № 1.
5. Walsh J. M., Rice M. H. Equation of state of water to 250 kilobars. J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, No. 4.
6. Кочина Н. Н., Мельникова Н. С. О взрыве в воде с учетом сжимаемости. Тр. Математ. ин-та им. В. А. Стеклова, 1966, т. 87, стр. 35—65.
7. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров. ПМТФ, 1961, № 1.
8. Станюкович К. П. Неустановившиеся движения сплошной среды. Гостехиздат, 1955.
9. Коул Р. Подводные взрывы. Изд. иностр. лит., 1950.