

7. Мошинский А. П. О растворении полидисперсной системы кристаллов при учете флуктуаций скорости растворения // ИФЖ.— 1988.— Т. 55, № 6.
8. Бувевич Ю. А., Мансуров В. В. Об эволюции системы зародышей в метастабильной среде // Расплавы.— 1990.— № 3.
9. Buyevich Yu. A., Mansurov V. V. Kinetics of intermediate stage of phase transition in batch crystallization // J. Crystal Growth.— 1990.— V. 104, N 3.
10. Куни Ф. М., Гринин А. П., Кабанов А. С. Кинетика гомогенной конденсации при больших начальных пересыщениях // Коллоид. журн.— 1983.— Т. 45, № 3.
11. Куни Ф. М., Гринин А. П. Кинетика гомогенной конденсации на этапе образования основной массы новой фазы // Коллоид. журн.— 1984.— Т. 46, № 3.
12. Мелихов А. А., Куни Ф. М. Кинетика конденсации при смене свободномолекулярного поглощения пара диффузионным // Коллоид. журн.— 1985.— Т. 47, № 1.
13. Бувевич Ю. А., Иванов А. О. Кинетика образования сферических агрегатов в магнитных жидкостях // Магнитн. гидродинамика.— 1990.— № 2.
14. Бувевич Ю. А., Иванов А. О., Мансуров В. В. Теория агрегирования дисперсий // Реофизика и теплофизика неравновесных систем: Матер. Междунар. школы-семинара.— Минск, 1991.— Ч. 1.
15. Botsaris G. D., Denk G. E., Shelden R. A. Oscillating crystal growth rates // Kristall und Technik.— 1973.— Bd 8, N 7.
16. Randolph A. D., White E. T. Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution // Chem. Engng Sci.— 1977.— V. 32, N 6.
17. Мелихов П. В., Белоусова М. Я., Руднев П. А., Булудов Н. Т. Флуктуации скорости роста микрокристаллов // Кристаллография.— 1974.— Т. 19, № 6.
18. Наталуха П. А. Автоколебания в процессах объемной кристаллизации при некинетических режимах роста кристаллов с учетом флуктуаций его скорости // ИФЖ.— 1988.— Т. 55, № 3.
19. Бэйтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 2.— М.: Наука, 1974.
20. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.

г. Екатеринбург

Поступила 2/VIII 1991 г.,  
в окончательном варианте — 11/II 1992 г.

УДК 536.424

В. Е. Чижов

## О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ И ТЕРМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ ФАЗ ЛЬДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Вода характеризуется удивительным многообразием фаз по сравнению с другими веществами [1, 2]. Из твердых фаз (льдов) в естественных земных условиях термодинамически стабильным является гексагональный лед I, а остальные льды суть фазы высокого давления. Термодинамические условия существования льдов высокого давления имеются на некоторых планетах Солнечной системы и их спутниках [3, 4]. Образование льдов разных модификаций обнаружено при изучении ударно-взрывного нагружения льда I. В этом случае наблюдается весьма сложная волновая картина, связанная с фазовыми переходами между различными модификациями льда, а также плавлением за фронтом волны сжатия при сравнительно невысоких давлениях (порядка  $10^2$  —  $10^3$  МПа) [5, 6].

Теоретическое описание процессов квазистатического и динамического деформирования льда в рамках механики сплошных сред основывается на изучении термодинамических свойств льдов различных модификаций, воды и их смеси [7—9]. В настоящей работе продолжены исследования, начатые в [10] применительно ко льду I до давлений 210 МПа. На основе критического анализа экспериментальных данных [2, 11—19] проведено согласованное теоретическое изучение термодинамических свойств льдов I, III, V, VI и построены их термические уравнения состояния, пригодные в области изменения температур 233...293 К и давлений 0... $10^3$  МПа.

© В. Е. Чижов, 1993

8 ПМТФ № 2. 1993 г.

113

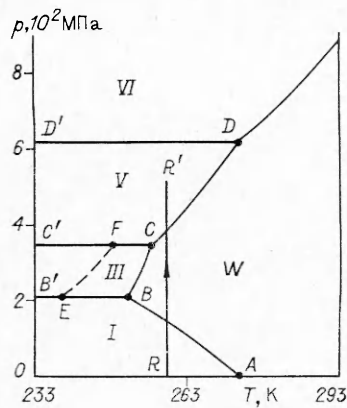


Рис. 1

**1. Фазовая диаграмма  $H_2O$ .** При изучении термодинамических свойств льдов выберем в качестве независимых переменных температуру  $T$  и давление  $p$  и ограничимся диапазонами их изменения:  $233 \leq T \leq 293$  К,  $0 \leq p \leq 10^3$  МПа. Соответствующее множество точек на фазовой  $p-T$ -диаграмме обозначим через  $\Omega$ . Множество  $\Omega$  включает область термодинамически стабильного существования льдов I, III, V, VI и жидкой воды, линии фазовых переходов и шесть тройных точек:  $A, B, C, D, E, F$  (рис. 1).

Введем следующие обозначения. Индексы 1, 3, 5, 6,  $w$  будем относить соответственно ко льдам I, III, V, VI и воде. Область термодинамически стабильного существования фазы  $i$  ( $i=1, 3, 5, 6, w$ ) обозначим через  $\Omega_i$ . Заметим, что область метастабильных состояний жидкой воды значительно шире области  $\Omega_w$  и захватывает большую часть  $\Omega_1$  [20]. Область метастабильности льда III простирается в глубь области стабильности льда II, вызывая трудности при установлении  $EF$ , разделяющей льды II и III [13].

Линии фазовых переходов будем обозначать парой индексов, заключенных в фигурные скобки  $\{ij\}$ . Например, кривая  $AB$  плавления льда I (рис. 1) есть линия  $\{1w\}$ , а кривая  $DD'$  фазового перехода лед V — лед VI — линия  $\{56\}$ . Для описания кривых плавления  $\{iw\}$  ( $i=1, 3, 5, 6$ ) можно использовать эмпирические уравнения вида [19]

$$(1.1) \quad p = p_0 + a[(T/T_0)^c - 1],$$

где параметры  $p_0, T_0, a, c$  зависят от модификации льда. Значения этих параметров приведены в табл. 1. Данные относительно линий фазовых переходов  $\{13\}, \{35\}, \{56\}$  представлены в [11, 12]. Ниже будут использованы уравнения, полученные нами обработкой данных [11] с помощью метода наименьших квадратов:

$$(1.2) \quad p = f_0 + f_1 T_* + f_2 T_*^2$$

$T_* = T - 273,15$  — температура,  $^{\circ}C$ ). Значения коэффициентов  $f_0, f_1, f_2$  для указанных трех линий приведены в табл. 2.

Тройные точки будем отмечать тремя индексами  $\{ijk\}$ . В область  $\Omega$  попадают шесть тройных точек (рис. 1):  $\{13w\}$  — точка  $B$ ,  $\{35w\}$  — точка  $C$ ,  $\{56w\}$  — точка  $D$ ; тройная точка льда I, воды и водяного пара — точка  $A$ , а также  $E$  — тройная точка льдов I, II, III,  $F$  — тройная точка

Таблица 1

Кривая плавления	$T_0, K$	$p_0, MPa$	$a$	$c$
$\{1w\}$	273,16	0	-395,2	9,0
$\{3w\}$	251,15	207	62,0	60,0
$\{5w\}$	256,15	346	410,0	8,1
$\{6w\}$	273,31	625	707,0	4,46

Таблица 2

Линия	$f_0$	$f_1$	$f_2$
$\{13\}$	186,1	$-1,335 \cdot 10^0$	$-1,628 \cdot 10^{-1}$
$\{35\}$	344,3	$-2,750 \cdot 10^{-1}$	$-1,099 \cdot 10^{-2}$
$\{56\}$	625,9	$6,086 \cdot 10^{-2}$	$-8,571 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Тройная точка (рис. 1)	$T, K$	$p, \text{МПа}$	Тройная точка (рис. 1)	$T, K$	$p, \text{МПа}$
<i>A</i>	273,16	0	<i>D</i>	273,31	625
<i>B</i>	251,15	207	<i>E</i>	238,45	213
<i>C</i>	256,15	346	<i>F</i>	248,85	344

льдов II, III и V. Значения температуры и давления в точках  $\{ijk\}$  в соответствии с [17] даны в табл. 3.

Термическое уравнение состояния (ТУС) вещества связывает три параметра (давление  $p$ , температуру  $T$ , удельный объем  $V$ ) и имеет вид (1.3)

$$V = V(p, T).$$

Для изотропной твердой среды уравнение (1.3) используется в случае, когда развивающиеся в среде напряжения превышают предел текучести вещества  $\tau_*$  (гидростатическое приближение) [21]. Пределы прочности и текучести льда I при нормальных условиях не превышают несколько мегапаскалей, тогда как эффекты плавления и фазовых переходов в другие модификации проявляются при давлениях порядка 10–200 МПа. В [10] это обстоятельство было использовано для построения ТУС льда I. Лабораторные эксперименты [13] с поликристаллическими образцами льдов II, III, V показали, что прочность льда II сравнима с прочностью льда I, прочность льда V несколько меньше, а прочность льда III существенно ниже. В связи с этим в данной работе, как и в [10], будем пользоваться гидростатическим приближением, пренебрегая сдвиговыми напряжениями и считая  $p$  единственной существенной составляющей тензора напряжений.

ТУС  $V_i = V_i(p, T)$  ( $i = 1, 3, 5, 6$ ) может быть построено по данным экспериментальных измерений коэффициента объемного расширения  $\alpha_{Ti} = 1/V_i(\partial V_i/\partial T)_p$  и коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_{Ti} = -1/V_i(\partial V_i/\partial p)_T$  путем интегрирования выражения

$$(1.4) \quad dV_i/V_i = \alpha_{Ti}dT - \beta_{Ti}dp$$

вдоль некоторой линии, расположенной в области  $\Omega$ . Построенное таким способом в [10] ТУС льда I имеет вид

$$(1.5) \quad V_1 = \frac{V_1^0(T)}{[1 + m_1\beta_{T_1}^0(T)p]^{1/m_1}},$$

где  $V_1^0(T)$ ,  $\beta_{T_1}^0(T)$  — известные функции температуры;  $m_1$  — постоянная. В [10] использовано значение  $m_1 = 4,4$ . Новые экспериментальные исследования [14] позволяют уточнить величину  $m_1$ :  $m_1 = 5,3668$ . Значения плотности  $\rho_1 = 1/V_1$  льда I, рассчитанные по (1.5), сравнивались с данными измерений [14]  $\rho_1$  при  $T_* = -35,5^\circ\text{C}$  и  $p = 0 \dots 200$  МПа. Относительная ошибка не превышает 0,1%, что свидетельствует о хорошем соответствии (1.5) экспериментальным результатам. Уравнения (1.1), (1.2) и (1.5) использованы ниже при построении и исследовании ТУС льдов различных модификаций.

**2. Термические уравнения состояния льдов III, V, VI.** Перейдем к построению ТУС льдов высокого давления. Предположим, что известны численные значения  $\Delta V_{ij}$  скачков удельного объема льдов на линиях {13}, {35}, {56} и функциональная зависимость коэффициентов изотермической сжимаемости льдов III, V, VI от температуры и давления. Тогда термические уравнения состояния льдов высокого давления могут быть построены последовательно, начиная с ТУС льда III, по нижеприведенной схеме.

Пользуясь уравнением (1.5), определим зависимость удельного объема льда I на линии {13}, имеющей уравнение  $p = p_{13}(T)$  (см. (1.2)). Величина удельного объема льда III на этой линии есть  $V_1(p_{13}(T), T) +$

Лед	$d_0$	$d_1$	$d_2$	$\Delta V_0$
III	$1,0683 \cdot 10^{-3}$	$2,9191 \cdot 10^{-7}$	$2,1658 \cdot 10^{-9}$	$-1,92 \cdot 10^{-4}$
V	$8,6108 \cdot 10^{-4}$	$1,3667 \cdot 10^{-7}$	$9,9961 \cdot 10^{-10}$	$-5,45 \cdot 10^{-5}$
VI	$7,9011 \cdot 10^{-4}$	$1,0513 \cdot 10^{-7}$	$3,7347 \cdot 10^{-10}$	$-3,8 \cdot 10^{-5}$

$\dagger \Delta V_{13}$  ( $\Delta V_{13}$  — скачок удельного объема при фазовом переходе лед I — лед III). ТУС льда III можно теперь установить интегрированием соотношения (1.4) вдоль изотермы:

$$(2.1) \quad V_3 = [V_1(p_{13}(T), T) + \Delta V_{13}] \exp \left\{ - \int_{p_{13}(T)}^p \beta_{T3}(p, T) dp \right\}.$$

Далее с помощью (2.1) найдем значения  $V_3(p_{35}(T), T)$  на линии {35}. Используя данные относительно скачка  $\Delta V_{35}$  на этой кривой и функциональную зависимость  $\beta_{T5} = \beta_{35}(p, T)$  (которые предполагаются известными), аналогично (2.1) получим ТУС льда V:

$$(2.2) \quad V_5 = [V_3(p_{35}(T), T) + \Delta V_{35}] \exp \left\{ - \int_{p_{35}(T)}^p \beta_{T5}(p, T) dp \right\}.$$

Точно таким же способом найдем и ТУС льда VI:

$$(2.3) \quad V_6 = [V_5(p_{56}(T), T) + \Delta V_{56}] \exp \left\{ - \int_{p_{56}(T)}^p \beta_{T6}(p, T) dp \right\}.$$

Рассмотрим имеющиеся экспериментальные результаты, необходимые для построения термических уравнений состояния на основе формул (2.1) — (2.3). Величины  $\Delta V_{ij}$  скачков удельного объема на линиях {13}, {35}, {56} представлены в [41]. Проанализируем эти данные. Прежде всего заметим, что, согласно [41],  $\Delta V_{35}$  и  $\Delta V_{56}$  меняются весьма незначительно соответственно вдоль линий {35} и {56}. Так,  $\Delta V_{35}$  изменяется от  $-5,446 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг при  $T = 238$  К до  $-5,469 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг при  $T = 253$  К (знак минус отвечает уменьшению удельного объема при фазовом переходе лед III — лед V), а  $\Delta V_{56}$  изменяется от  $-3,809 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг при  $T = 253$  К до  $-3,886 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг при  $T = 273$  К.

В [41] приводятся также сведения по изменению  $\Delta V_{13}$  вдоль линии {13}. Покажем, однако, что их использование приводит к противоречивым результатам. С этой целью установим формулу, связывающую значения коэффициентов объемного расширения двух фаз на линии фазового перехода. Для определенности рассмотрим линию {13}. Пусть  $M_1$  и  $M_2$  — точки на линии {13}, соответствующие температурам  $T_1$  и  $T_2$ ,  $V_1^{(1)}$  и  $V_1^{(2)}$  — значения удельного объема льда I в этих точках,  $\Delta V_{13}^{(1)}$  и  $\Delta V_{13}^{(2)}$  — величины скачков удельного объема при фазовом переходе в точках  $M_1$  и  $M_2$ ,  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Значение  $\alpha_{T3}^{(1)}$  — коэффициента объемного расширения льда III в точке  $M_1$  — можно оценить по формуле

$$\alpha_{T3}^{(1)} = \frac{1}{V_3^{(1)}} \left( \frac{\partial V_3}{\partial T} \right)_p \approx \frac{1}{V_3^{(1)}} \left[ \frac{V_1^{(2)} - V_1^{(1)}}{\Delta T} + \frac{\Delta V_{13}^{(2)} - \Delta V_{13}^{(1)}}{\Delta T} \right].$$

Подставляя сюда выражение

$$V_1^{(2)} - V_1^{(1)} \approx V_1^{(1)} [-\beta_{T1}^{(1)} \Delta p + \alpha_{T1}^{(1)} \Delta T],$$

получим зависимость, позволяющую определить  $\alpha_{T3}$  в точке  $M_1$ :

$$(2.4) \quad \alpha_{T3}^{(1)} \approx (V_1^{(1)}/V_3^{(1)}) [-\beta_{T1}^{(1)} \Delta p / \Delta T + \alpha_{T1}^{(1)}] + (\Delta V_{13}^{(2)} - \Delta V_{13}^{(1)}) / (V_3^{(1)} \Delta T).$$

Т а б л и ц а 4

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>A</i>	<i>T</i> <sub>1*</sub>	<i>p</i> <sub>0</sub> ( <i>T</i> <sub>*</sub> )
1,1321·10 <sup>2</sup>	1,2057·10 <sup>-2</sup>	-2,0·10 <sup>-3</sup>	-27,2	<i>p</i> <sub>13</sub> ( <i>T</i> <sub>*</sub> )
1,2218·10 <sup>2</sup>	9,0895·10 <sup>-3</sup>	-7,0·10 <sup>-4</sup>	-35,5	<i>p</i> <sub>35</sub> ( <i>T</i> <sub>*</sub> )
1,2945·10 <sup>2</sup>	8,2074·10 <sup>-3</sup>	-5,0·10 <sup>-4</sup>	-35,5	<i>p</i> <sub>56</sub> ( <i>T</i> <sub>*</sub> )

Здесь  $\Delta p = p_{13}(T_2) - p_{13}(T_1)$ . Используем данные [11]. Выберем  $T_1 = 243$  К,  $T_2 = 253$  К. Имеем  $\Delta T = 10$  К,  $\Delta p = -5$  МПа,  $\Delta V_{13}^{(1)} = -0,1919 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг,  $\Delta V_{13}^{(2)} = -0,1773 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг. С помощью уравнения (1.5) найдем  $\beta_{T_1}^{(1)} = 1,01 \cdot 10^{-4}$  МПа<sup>-1</sup>,  $\alpha_{T_1}^{(1)} = 1,17 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>,  $V_1^{(1)} = 1,062 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, для удельного объема льда III примем  $V_3^{(1)} \approx 0,88 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг. Первое слагаемое в правой части (2.4) есть величина, равная  $2,02 \cdot 10^{-4}$ , а второе  $1,66 \cdot 10^{-3}$ . Тогда из (2.4) следует, что в соответствии с данными [11]  $\alpha_{T_3}^{(1)}$  будет порядка  $10^{-3}$ . Такое значение  $\alpha_{T_3}^{(1)}$  является нереальным. В самом деле, оно как минимум на порядок превышает оценочные значения аналогичных коэффициентов у других модификаций льда и характерно для жидкостей, но не для твердых тел [22]. Кроме того, использование  $\alpha_{T_3}^{(1)} \approx 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> совместно с установленными в [14] значениями изотермического  $K_T$  и адиабатического  $K_S$  модулей в известной термодинамической формуле

$$(2.5) \quad c_p = K_T K_S T \alpha_T^2 V / (K_S - K_T)$$

приводит к удельной теплоемкости льда III при постоянном давлении  $c_p \approx 10^5$  Дж/(кг·К), что превышает значения  $c_p$  для других твердых сред уже на два порядка. Таким образом, данные [11] по скачку удельного объема на линии {13} приводят к противоречивым результатам. Это обстоятельство было отмечено в [18].

Нетрудно видеть, что источником столь большого значения  $\alpha_{T_3}^{(1)}$  служит разность  $\Delta V_{13}^{(2)} - \Delta V_{13}^{(1)}$ . Такое значительное изменение  $\Delta V_{13}$  приведено в [11] лишь для линии {13}; на линиях {35} и {56}, как отмечено выше, изменения  $\Delta V_{13}$  и  $\Delta V_{35}$  на два порядка меньше. Для сравнительной оценки  $\Delta V_{13}$  обратимся к другим экспериментальным данным. В [18] использовано  $\Delta V_{13} = -0,1847 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг при  $p = 210$  МПа и  $T = 248$  К, а в [2] при  $p = 200$  МПа и  $T = 253$  К установлено значение, превышающее соответствующее значение [11] в 1,18 раза. Автору неизвестны какие-либо работы, за исключением указанных выше, в которых определялись бы значения  $\Delta V_{13}$  вдоль линии {13}. Поэтому в связи с проведенной выше оценкой  $\alpha_{T_3}$  и имеющимся в литературе разбросом экспериментально измеренных значений  $\Delta V_{13}$  ниже при выводе ТУС льда III будем считать  $\Delta V_{13}$  величиной постоянной, выбрав для нее значение, при котором использование ТУС наилучшим образом соответствует эксперименту. Аналогичное предположение примем в отношении  $\Delta V_{35}$  и  $\Delta V_{56}$  на линиях {35} и {56} соответственно. Выбранные числовые значения  $\Delta V_{13}$ ,  $\Delta V_{35}$ ,  $\Delta V_{56}$  указаны в табл. 4 в столбце, отмеченном  $\Delta V_0$ .

Обратимся теперь к данным измерений свойств льдов III, V, VI, опубликованным в [2, 15]. В [15] определены зависимости плотности льда III при  $T_* = -27,2^\circ\text{C}$  и плотности льдов V и VI при  $T_* = -35,5^\circ\text{C}$  от давления, откуда можно установить выражения для  $\beta_{T_i}$  при указанных температурах:

$$(2.6) \quad \beta_{T_i} = b / (a + bp) \quad (i = 3, 5, 6).$$

Здесь  $p$ , МПа;  $\beta_{T_i}$ , МПа<sup>-1</sup>. Коэффициенты  $a$ ,  $b$  для льдов III, V, VI указаны в табл. 4. Важным свойством объемных изотермических модулей  $K_T = 1/\beta_T$ , установленным в [2] для льдов различных модификаций, яв-

ляется следующее: при повышении давления  $K_T$  растет почти линейно, а при повышении температуры линейно снижается. Это позволяет, используя (2.6), вид функциональной зависимости  $\beta_{Ti}$  от  $p$  и  $T$  записать как

$$(2.7) \quad \beta_{Ti} = b/[a + bp + A(T_* - T_{1*})].$$

В формуле (2.7)  $T_{1*} = -27,2^\circ\text{C}$  для льда III,  $T_{1*} = -35,5^\circ\text{C}$  для льдов V, VI и в соответствии со сказанным выше для всех модификаций льда  $A < 0$ . Эксперименты [2] показали, что численное значение коэффициента  $A$  для льдов высокого давления меняется в диапазоне  $-5 \cdot 10^{-4} \dots -2 \cdot 10^{-3}$ , а для льда I оно равно  $-1,418 \cdot 10^{-3}$  [23]. Мы будем использовать значения  $A = -2,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $-7,0 \cdot 10^{-4}$  и  $-5,0 \cdot 10^{-4}$  для льдов III, V и VI.

Таким образом, определены все необходимые величины для построения ТУС льдов III, V, VI в соответствии с формулами (2.1) — (2.3). Выполнив интегрирование, приходим к искомым термическим уравнениям состояния:

$$(2.8) \quad V_i = (d_0 + d_1 T_* + d_2 T_*^2 + \Delta V_0) \frac{a + bp_0(T_*) + A(T_* - T_{1*})}{a + bp + A(T_* - T_{1*})}.$$

В формулы (2.8) вместо  $\Delta V_0$  и  $p_0(T_*)$  следует подставить: для льда III —  $\Delta V_{13}$  и  $p_{13}(T_*)$ , для льда V —  $\Delta V_{35}$  и  $p_{35}(T_*)$ , для льда VI —  $\Delta V_{56}$  и  $p_{56}(T_*)$ . Зависимости  $p_{ij}(T_*)$  даются формулой (1.2). Значения коэффициентов, входящих в уравнения (2.8), указаны в табл. 4.

Значения удельного объема льдов, рассчитываемые по формулам (2.8), сравнивались с данными [11] на кривых плавления. Для льдов III, V и VI относительная ошибка не превышает 0,62; 0,47 и 0,32 %, что свидетельствует о хорошем соответствии (2.8) результатам экспериментов.

**3. Термодинамические функции льдов высокого давления.** Рассмотрим вычисления теплоемкости, термодинамического потенциала Гиббса и энтальпии различных модификаций льда, что позволяет при необходимости определить все остальные их термодинамические функции.

Удельная теплоемкость при постоянном объеме  $c_V$  для кристаллических твердых тел может быть приближенно оценена величиной  $c_V = 6$  кал/моль (закон Дюлонга и Пти), что в случае  $\text{H}_2\text{O}$  составляет  $1,39 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К). Эта оценка является удовлетворительной, если температура тела выше его дебаевской температуры  $T_D$  [24]. Последняя определяется по формуле

$$T_D = \frac{h}{k} \left( \frac{9\rho}{4\pi m} \frac{v_l^3 v_t^3}{2v_l^3 + v_t^3} \right)^{1/3},$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\rho$  — плотность;  $m$  — масса молекулы вещества;  $v_l$  и  $v_t$  — продольная и поперечная скорости звука. Используя данные [14, 15], получим следующие значения  $T_D$  для льдов I, III, V и VI: 206,5; 223,2; 255,4 и 279,6 К соответственно. Отсюда вытекает, что если отсутствуют необходимые экспериментальные данные, то для льдов можно приближенно считать  $c_{Vi} = 1,39 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К). Удельная теплоемкость  $c_{pi}$  связана с  $c_{Vi}$  зависимостью  $c_{pi}/c_{Vi} = K_{Si}/K_{Ti}$  ( $K_{Si}$  и  $K_{Ti}$  — адиабатический и изотермический объемные модули) и в данном случае отличается от  $c_{Vi}$  не более чем на 2—3 %.

Для льдов I, III, V значение  $c_p$  может быть уточнено. Для льда I это сделано в [10]. Удельную теплоемкость льдов III и V определим с помощью формулы (2.5), в которой используем найденные в [15] значения  $K_{Si}$  и  $K_{Ti}$ , а  $V_i$  и  $\alpha_{Ti}$  вычислим из построенных ТУС. Получим  $c_{p3} = 1,59 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К) при  $T_* = -27,2^\circ\text{C}$ ,  $p = 276$  МПа и  $c_{p5} = 2,59 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К) при  $T_* = -35,5^\circ\text{C}$ ,  $p = 480$  МПа. При других допустимых значениях  $T$ ,  $p$  величина  $c_{pi}$  может быть рассчитана по

формуле

$$c_{pi}(p, T) = c_{pi}(p_1, T) - T \int_{p_1}^p V_i \left( \frac{\partial \alpha_{Ti}}{\partial T} + \alpha_{Ti}^2 \right) dp,$$

где подынтегральная функция вычисляется по уравнениям (2.8), а первое слагаемое в правой части можно принять равным найденным выше значениям.

В задачах, связанных с фазовыми переходами, важную роль играет удельный термодинамический потенциал Гиббса  $i$ -й фазы  $G_i = H_i - TS_i$  ( $H_i, S_i$  — удельная энтальпия и энтропия вещества). Из термодинамики известно, что на линии фазового перехода  $\{ij\}$  выполняется равенство  $G_i(p, T) = G_j(p, T)$ . В тех случаях, когда необходимо принимать во внимание кинетику фазовых переходов, считается, что скорость переходов определяется разностью функций Гиббса  $G_i - G_j$  взаимодействующих фаз [9, 21].

Для построения термодинамического потенциала Гиббса льдов высокого давления введем в рассмотрение функции  $G(p, T)$  и  $V(p, T)$ , определенные в области  $\Omega$ , считая по определению, что в  $\Omega_i \subset \Omega$   $G(p, T) = G_i(p, T)$  и  $V(p, T) = V_i(p, T)$ . Функция  $G(p, T)$  непрерывна, а  $V(p, T)$  кусочно-непрерывна в  $\Omega$ . Точки разрыва функции  $V(p, T)$  сосредоточены на линиях фазовых переходов  $\{ij\}$ . Если известны значения  $H_0(T)$  и  $S_0(T)$  при некотором давлении  $p = p_0$ , то функция  $G(p, T)$  может быть найдена с помощью формулы

$$(3.1) \quad G(p, T) = H_0(T) - TS_0(T) + \int_{p_0}^p V(p, T) dp.$$

При вычислении интеграла в правой части (3.1) следует учитывать скачки функции  $V(p, T)$  при пересечении изотермой, вдоль которой ведется интегрирование, кривой фазового перехода. Рассмотрим, например, изотерму  $RR'$  (см. рис. 1). Она пересекает линии  $\{1w\}$  и  $\{5w\}$ , а точка  $R'$  расположена в области  $\Omega_5$ . Тогда из (3.1) находим

$$G(p, T) = H_0(T) - TS_0(T) + \int_p^{p_{1w}(T)} V_1(p, T) dp + \int_{p_{1w}(T)}^{p_{5w}(T)} V_w(p, T) dp + \int_{p_{5w}(T)}^p V_5(p, T) dp.$$

Уравнения  $p = p_{ij}(T)$  кривых плавления  $\{ij\}$  ( $i = 1, 3, 5, 6$ ) описываются формулами (1.1), уравнения линий  $\{13\}$ ,  $\{35\}$ ,  $\{56\}$  — формулами (1.2). Значения удельного объема льдов I, III, V, VI вычисляются по (1.5) и (2.8). Функциональная зависимость  $V_w(p, T)$  подробно рассмотрена в [10].

Обратимся к установлению функций  $H_0(T)$  и  $S_0(T)$ . Поскольку энтальпия  $H$  и энтропия  $S$  определены с точностью до произвольной постоянной, выберем в качестве точки отсчета в области  $\Omega$  точку, в которой  $p_0 = 0,1$  МПа и  $T_0 = 273,15$  К, считая, что в ней  $H = S = 0$ . Для вычисления  $H_0$  и  $S_0$  используем формулы

$$(3.2) \quad H_0 = \int_{T_0}^T c_p(p_0, T) dT, \quad S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(p_0, T)}{T} dT.$$

Зависимость  $c_p(p_0, T)$  от  $T$  для льда I (при  $T < T_0$ ) определяется формулой  $c_{p1}(p_0, T) = 2,115 \cdot 10^3 + 7,79 \cdot T_*$  Дж/(кг·К) [12], а выражение  $c_p(p_0, T)$  при  $T_0 < T < 293$  К для жидкой воды, полученное нами обработкой данных [19], имеет вид  $c_{pw}(p_0, T) = 4,2153 \cdot 10^3 - 2,2584 T_* + 3,2069 \cdot 10^{-2} T_*^2$  Дж/(кг·К). Функция  $H_0(T) - TS_0(T)$ , непрерывная при  $T = T_0$ , может быть легко найдена из (3.2) в явном виде. Таким образом, термодинамический потенциал Гиббса всех рассматриваемых фаз  $H_2O$  полностью определен.

При вычислении энтальпии  $H_i$  можно использовать формулу

$$H_i(p, T) = H_0(T) + \int_{p_0}^p [V - T(\partial V/\partial T)_p] dp + \sum_k \Delta H_k,$$

где последнее слагаемое представляет сумму изменений энтальпии при пересечении изотермой кривых фазового перехода. Величина  $\Delta H_k$  есть удельная теплота фазового перехода  $q$ , взятая с соответствующим знаком. На линии  $\{ij\}$  величину  $q_{ij}$  можно определить с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$q_{ij} = T \Delta V_{ij} dp_{ij} / dT,$$

применяя (1.1), (1.2) и найденные термические уравнения состояния.

**4. Расчет равновесного плавления льдов высокого давления.** Используем построенные ТУС для расчета равновесного плавления льдов III, V, VI при квазистатическом адиабатическом нагружении вдоль кривых плавления  $\{3w\}$ ,  $\{5w\}$  и  $\{6w\}$ . Применим метод, использованный ранее в [10] для льда I.

Линия  $\{iw\}$  ( $i = 1, 3, 5, 6$ ) соответствует таким значениям  $p$  и  $T$ , при которых термодинамически допустимо сосуществование льда и воды в виде двухфазной смеси. Пусть  $z$  — массовая доля воды в смеси. Тогда удельный объем смеси  $V$  и ее энтропия  $S$  запишутся как

$$(4.1) \quad V = (1 - z)V_i + zV_w, \quad S = (1 - z)S_i + zS_w.$$

Рассмотрим процесс адиабатического нагружения смеси, считая  $S = \text{const}$ . Для его описания аналогично [10] воспользуемся уравнениями адиабатической сжимаемости смеси

$$(4.2) \quad dV/dp = (1 - z) [(\partial V_i/\partial p)_T + (2T/q_{iw})(\partial V_i/\partial T)_p (V_w - V_i) - c_{pi}T (V_w - V_i)^2/q_{iw}^2] + z [(\partial V_w/\partial p)_T + (2T/q_{iw})(\partial V_w/\partial T)_p (V_w - V_i) - c_{wi}T (V_w - V_i)^2/q_{iw}^2];$$

Клапейрона — Клаузиуса

$$(4.3) \quad dT/dp = T(V_w - V_i)/q_{iw}$$

и уравнением, описывающим изменение удельной теплоты плавления  $q_{ij}$  вдоль линии  $\{iw\}$ :

$$(4.4) \quad \frac{dq_{iw}}{dp} = \left[ c_{pw} - c_{pi} + \frac{q_{iw}}{T} - \frac{q_{iw}(V_w^{a_{Tw}} - V_i^{a_{Ti}})}{V_w - V_i} \right] \frac{T(V_w - V_i)}{q_{iw}}.$$

Таким образом, имеем систему обыкновенных дифференциальных уравнений (4.2) — (4.4) относительно  $V$ ,  $T$  и  $q_{iw}$ , решив которую совместно с (4.1) при заданных начальных условиях, можем определить адиабатическую зависимость  $V(p)$  (изоэнтропу смеси), а также численно рассчитать  $T(p)$ , т. е. определить кривую плавления. Все величины, входящие в правые части (4.2) — (4.4), получены в пп. 1—3 настоящей работы. Термодинамические свойства воды описаны в [10].

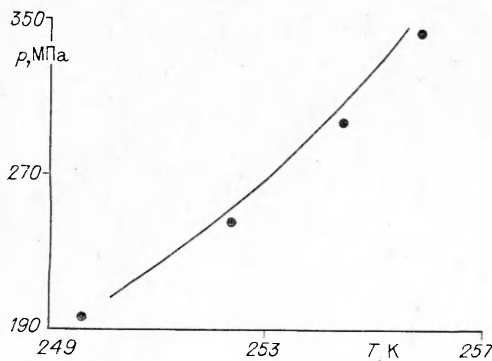


Рис. 2

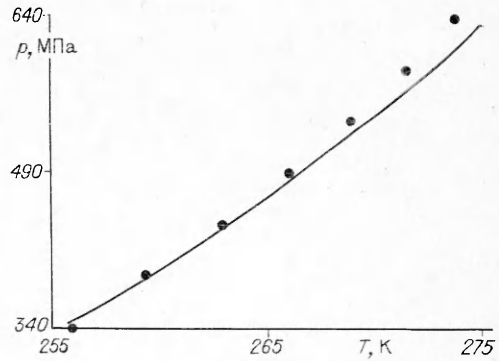


Рис. 3



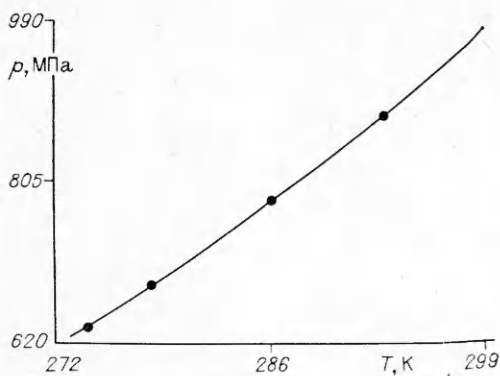


Рис. 4

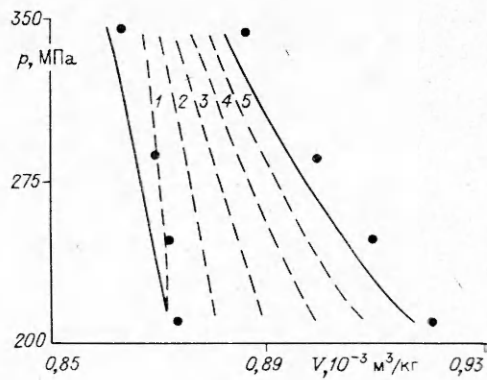


Рис. 5

Система (4.1)–(4.4) интегрировалась численно методом Рунге — Кутты. В качестве начальных данных выбирались значения искомых функций в соответствующих тройных точках:  $\{13w\}$ ,  $\{35w\}$ ,  $\{56w\}$  для льдов III, V, VI. В каждой серии расчетов варьировали начальные значения  $z$  от 0,0 до 0,8 с шагом 0,2. Результаты расчетов приведены на рис. 2–7.

На рис. 2–4 сплошными линиями изображены рассчитанные кривые плавления соответственно льдов III, V и VI, а точками — данные Бриджмена [11]. Видно хорошее совпадение расчета с экспериментом для льда VI (рис. 4). Для льдов III и V некоторое отклонение расчетных кривых от данных [11] можно объяснить тем, что при вычислениях для каждой следующей кривой плавления использовалось начальное значение удельной теплоты плавления  $q$ , выбравшееся с учетом величины  $q$ , полученной при расчете предыдущей линии согласно уравнению (4.4). Эти начальные значения отличаются от [11] примерно на 10–15%, что вызвано отклонениями результатов вычисления  $q_{1w}$  на кривой  $\{1w\}$  от данных [11] (см. обсуждение в [10]).

На рис. 5–7 представлены расчеты изоэнтроп  $V(p)$  смеси лед — вода соответственно для льдов III, V и VI, где сплошные линии справа и слева — границы области, занятой двухфазной смесью на  $p$  —  $V$ -диаграмме, штриховые линии 1–5 — изоэнтропы смеси, отвечающие начальным значениям доли воды  $z = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ , точки — данные [11], соответствующие границам двухфазной области. Как отмечалось в [10], изоэнтропы двухфазной смеси лед I — вода обладают свойством  $(\partial^2 V / \partial p^2)_s < 0$  (кривые на  $p$  —  $V$ -диаграмме выпуклы вверх). В отличие от этого, как видно из рис. 6, 7, рассчитанные изоэнтропы смеси льдов V и VI с водой выпуклы вниз, а изоэнтропы смеси лед III — вода (рис. 5) при  $z = 0; 0,2; 0,4$  имеют выпуклость вверх, а при  $z = 0,6; 0,8$  — вниз. Подобное поведение изоэнтроп смеси воды и льдов разных

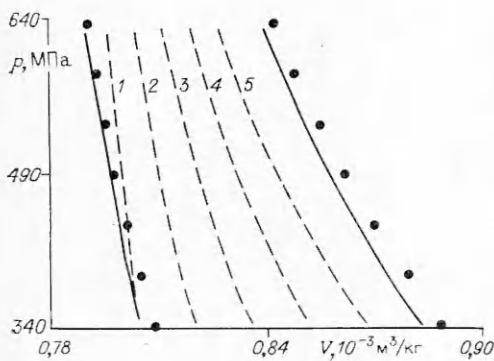


Рис. 6

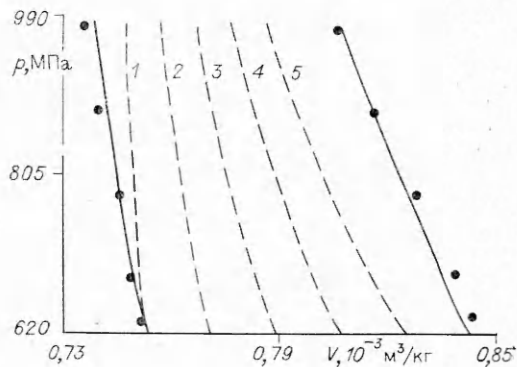


Рис. 7

модификаций свидетельствует о сложной волновой картине, образующейся при распространении волн сжатия по образцу льда I, нагружаемого до давлений  $p$  порядка  $10^2$ — $10^3$  МПа, что отвечает экспериментальным данным [5, 6].

**5. Заключение.** Таким образом, в настоящей работе на основе экспериментов разных авторов проведен согласованный анализ термодинамических характеристик льдов I, III, V, VI в диапазоне температур 233... 293 К и давлений 0...  $10^3$  МПа и построены новые ТУС льдов III, V и VI. Критический анализ результатов работы [11] относительно скачков удельного объема на линиях фазовых переходов {13}, {35}, {56} показал, что данные [11] по скачкам удельного объема на линии {13} приводят к противоречивым результатам. При построении ТУС льдов высокого давления сделано предположение о постоянстве изменений удельного объема на линиях {13}, {35} и {56}. Дальнейшее усовершенствование построенных ТУС и расширение диапазона их применимости возможно при наличии уточненных данных по температурной зависимости коэффициента объемного расширения и изотермической сжимаемости льдов при различных давлениях. Отметим здесь, что в связи с недостатком экспериментальных данных в качестве ТУС льдов иногда используют различные формы так называемого изотермического уравнения состояния [25].

Вычисленные на основе экспериментальных данных дебаевские температуры льдов показывают, что использование значения  $c_v = 1,39 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К) является удовлетворительным приближением. Получены уточненные значения  $c_p$  для льдов III и V. Построены термодинамические потенциалы Гиббса разных модификаций льда и жидкой воды, играющие важную роль при изучении кинетики фазовых переходов. Рассмотрено вычисление удельной энтальпии различных фаз льда.

Изучению термодинамических функций жидкой воды при  $T > 273$  К посвящено значительное число исследований, результаты которых продолжают публиковаться [26]. В данной работе использованы ТУС воды и ее термодинамические функции, рассмотренные в [10] и пригодные при  $T < 273$  К, где целиком расположены кривые плавления льдов I, III, V.

Исследовано равновесное плавление льдов III, V и VI. Численно рассчитаны кривые плавления, определены границы двухфазных областей на  $p$  —  $V$ -диаграмме. Рассчитанные изоэнтропы смесей льдов V, VI и воды обладают свойством  $(\partial^2 V / \partial p^2)_s > 0$  в отличие от льда I, для которого в двухфазной области  $(\partial^2 V / \partial p^2)_s < 0$ . Смесь фаз лед III — вода демонстрирует различное поведение изоэнтроп в зависимости от начальной доли воды. Вышесказанное свидетельствует о сложной волновой картине при распространении волн сжатия по образцу льда при ударном или взрывном нагружении.

Результаты работы могут служить основой для математического моделирования при изучении квазистатического и динамического деформирования различных фаз  $H_2O$  и интерпретации соответствующих экспериментальных данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маэно И. Наука о льде.— М.: Мир, 1988.
2. Бижигитов 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.
3. Krass M. S. Ice on planets of the Solar system // J. Glaciology.— 1984.— V. 30, N 106.
4. Красс М. С., Мерзлякин В. Г. Радиационная теплофизика снега и льда.— Л.: Гидрометеиздат, 1990.
5. Larson D. B. Shock-wave studies of ice under uniaxial strain conditions // J. Glaciology.— 1984.— V. 30, N 105.
6. Фомин В. А. Действие взрыва во льду, сопровождающееся таянием в волне сжатия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М.: МФТИ, 1985.

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. Hayes D. B. Wave propagation in a condensed medium with N transforming phases: Application to solid-I — solid-II — liquid bismuth // J. Appl. Phys.— 1975.— V. 46, N 8.
10. Нагорнов О. В., Чижев В. Е. Термодинамические свойства льда, воды и их смеси при высоких давлениях // ПМТФ.— 1990.— № 3.
11. Bridgman P. W. Water, in the liquid and five solid forms, under pressure // Proc. Amer. Acad. Arts Sci.— 1944.— V. 47, N 13.
12. Dorsey N. E. Properties of ordinary water substance.— N. Y.: Reinhold, 1940.
13. Durham W. B., Kirby S. H., Heard H. C., Stern L. A. Inelastic properties of several high-pressure crystalline phases of H<sub>2</sub>O: ices II, III and V // VII Sympos. on the Phys. and Chem. of Ice, Grenoble, 1986.
14. Gagnon R. E., Kieffe H., Clouter M. J., Whalley E. Elastic constants of ice Ih, up to 2.8 kbar, by Brillouin spectroscopy // Ibid.
15. Gagnon R. E., Kieffe H., Clouter M. J., Whalley E. Acoustic velocities in ice Ih, II, III, V and VI, by Brillouin spectroscopy // Ibid.
16. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group IV.— Berlin et al.: Springer, 1980.— V. 4.
17. Fletcher N. H. The chemical physics of ice.— Cambridge: Univ. Press, 1970.
18. Shaw G. H. Elastic properties and equation of state of high pressure ice // J. Chem. Phys.— 1986.— V. 84, N 10.
19. Zemansky M. W. Heat and thermodynamics.— N. Y.: McGraw Hill, 1968.
20. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды.— М.: Изд-во МГУ, 1987.
21. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред.— М.: Наука, 1987.— Т. 1.
22. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. акад. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
23. Gammon P. H., Kieffe H., Clouter M. J., Denner W. W. Elastic constants of artificial and natural ice by Brillouin spectroscopy // J. Glaciology.— 1983.— V. 29, N 103.
24. Левич В. Г. Курс теоретической физики.— М.: Наука, 1969.— Т. 1.
25. Murro R. G., Block S., Mauer F. A., Piermarini G. Isothermal equation of state for H<sub>2</sub>O-VII and D<sub>2</sub>O-VII // J. Appl. Phys.— 1982.— V. 53, N 9.
26. Беляев А. М., Воробьев В. С., Хомкин А. Л. Широкодиапазонное уравнение состояния воды // ТВТ.— 1990.— Т. 28, № 3.

г. Москва

Поступила 11/II 1992 г.

УДК 539.3

А. О. Ватульян, И. А. Гусева

## О КОЛЕБАНИЯХ ОРТОТРОПНОЙ ПОЛУПЛОСКОСТИ С ПОЛОСТЬЮ

В настоящее время задачи о колебаниях полуограниченных тел с полостями детально исследованы для полостей канонической формы в изотропном случае на основе метода суперпозиции. Учет анизотропии и неканоничность формы дефекта требуют для анализа волновых полей совершенно иных методов, к числу которых можно отнести метод граничных интегральных уравнений (ГИУ). Развитый в последние годы метод граничных элементов (ГЭ) основан на знании фундаментальных решений для ортотропной среды. В настоящей работе методы ГИУ и ГЭ применены к ортотропным средам на основе построенного авторами фундаментального решения в виде однократных интегралов по контуру в комплексной плоскости, причем такое представление позволяет эффективно строить коэффициенты матрицы системы в виде однократных интегралов при простейшей аппроксимации неизвестных величин на элементе и рассчитывать волновое поле в любой точке среды.

1. Рассматривается задача об установившихся колебаниях упругой ортотропной полуплоскости  $x_3 < 0$ , ослабленной полостью с гладкой границей  $l$ . Считаем, что колебания полуплоскости вызываются нормальной нагрузкой, приложенной на границе  $x_3 = 0$ . Уравнения движения, опре-