

**ИНТЕРПОЛЯЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ
И ВОДЯНОГО ПАРА**

Б. В. Замышляев, М. Г. Менжулин

(Ленинград)

Предлагается способ построения интерполяционного уравнения состояния воды с учетом испарения, диссоциации и асимптотического поведения вещества при сверхвысоких сжатиях. Известные уравнения состояния воды [1-3] ограничены областью экспериментальных данных по ее динамическому сжатию ($p < 1$ Мбар) и получены с привлечением общих термодинамических соотношений.

Представим свободную энергию воды в произвольном состоянии F в виде свободной энергии конденсированного состояния F_0 и поправок на испарение, диссоциацию, водородные связи и электронное возбуждение. Будем считать, что отдельные формы внутреннего движения молекул независимы. В соответствии с работой [4] предположим, что в конденсированном состоянии молекула воды обладает следующими формами движения: тремя поступательными и двумя крутильными колебаниями, свободным вращением вокруг дипольной оси, тремя внутренними колебаниями ядер в молекуле, водородными связями.

Кроме того, будем считать, что крутильные колебания описываются дебаевским приближением. На такую возможность указывают ряд авторов, и для некоторых молекул это является достаточно хорошим приближением [5].

При этом для воды имеет место вполне удовлетворительное совпадение вычисленных и истинных теплоемкостей c_V при $V \approx 1$ см³/г и закритических температурах.

При этих предположениях выражение для F_0 будет иметь вид

$$F_0 = E_x(V) + \frac{R}{\mu} T \ln \left[\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5 \left(\frac{4\theta_r}{\pi T} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp \frac{-\theta_i}{T} \right) \right] \quad (1)$$

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 J k}$$

Здесь E_x — энергия упругого взаимодействия; J — момент инерции воды относительно дипольной оси; $\theta_D, \theta_r, \theta_i$ — характеристические температуры дебаевских степеней свободы, вращения и внутренних колебаний соответственно; T — температура в °К; R — универсальная газовая постоянная; μ — молекулярный вес; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана.

Введем поправку к F_0 на испарение аналогично работе [6]

$$\Delta F_1 = \frac{5}{2} \frac{R}{\mu} T \ln(1 + z_1)$$

где коэффициент $5/2$ выбран из условия наилучшего совпадения уравнения состояния с известными экспериментальными данными по статическому сжатию воды. Выражение для $z_1(T, V)$ найдем из условия перехода соотношения $F_0 + \Delta F_1$ в свободную энергию идеальное газового состояния молекул воды F_0° при $z_1 \gg 1$.

При условии независимости различных степеней свободы молекулы воды в идеальное газовое состояние будем иметь

$$F_0^\circ = \frac{R}{\mu} T \ln \left[\left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \frac{N}{eV} \left(\frac{\theta_{r1}\theta_{r2}\theta_{r3}}{T^3} \right)^{1/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp \frac{-\theta_i}{T} \right) \right]$$

Тогда

$$z_1 = 3.6 \frac{T}{V^{0.4} \theta_D^2} \quad (2)$$

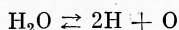
Здесь V — удельный объем в см³/г, N — количество частиц в 1 г.

Можно считать, что θ_D будет функцией только удельного объема. Тогда зависимость $\theta_D(V)$ найдется из соотношения

$$\theta_D = \theta_{D_0} \exp \left(- \int_{V_0}^V \gamma(V) \frac{dV}{V} \right) \quad (3)$$

Здесь γ — коэффициент Грюнайзена.

Для приближенной оценки влияния диссоциации на термодинамические функции воды будем учитывать реакцию



Поправку к свободной энергии, обусловленную диссоциацией, представим в виде

$$\Delta F_2 = -\frac{1}{2} \frac{R}{\mu} T \ln(1 + z_2) \quad (4)$$

Зависимость $z_2(V, T)$ найдем из условия перехода выражения $F_0 + \Delta F_1 + \Delta F_2$ в свободную энергию полностью диссоциированного идеальноегазового состояния водяного пара при $z_2 \gg 1$. В частности, при $z_1 \gg 1$ получим

$$z_2 = \frac{7.4 \cdot 10^{19}}{T^3} V^4 \exp \frac{-2U}{kT} \quad (U/k = 1.106 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{K})$$

Здесь U — энергия диссоциации молекулы воды.

Коэффициент $1/2$ в формуле (4) выбран из условия выполнения неравенства $z_{2\text{max}} \gg 1$ на фронте ударной волны и наилучшего приближения соотношения (4) к поправке, вычисленной по минимуму свободной энергии. В этом случае при температурах $T \gg 7.4 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$ вода будет представлять собой идеальноегазовую смесь атомов кислорода и водорода при всех состояниях, ограниченных ударной адиабатой.

Составляющие термодинамических функций воды, обусловленные водородными связями, можно оценить при помощи данных по теплоемкости и энтальпии воды [4, 7] и значению критической температуры $T_* = 647^\circ \text{K}$, при которой все водородные связи полностью разрушены. В первом приближении предположим, что при отсутствии испарения ($z_1 = 0$) количество водородных связей является функцией только температуры. Тогда теплоемкость водородных связей найдется как разность между полной теплоемкостью $c_V(1, T)$ при $V = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ и теплоемкостью, определяемой выражением (1) и соотношением

$$c_V = -\frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial F}{\partial T} \right]$$

Оцененные таким образом значения теплоемкости $c_{\text{VOH}}(1, T)$ могут быть аппроксимированы зависимостью

$$c_{\text{VOH}}(1, T) = \frac{R}{\mu} (6.8 - 1.05 \cdot 10^{-2} T)$$

Отсюда получим выражение для свободной энергии водородных связей при $z_1 = 0$

$$F_{\text{OH}}(1, T) = \frac{R}{\mu} \left(-15.6 \lg T + 5.25 \cdot 10^{-3} T - \frac{2.2 \cdot 10^3}{T} + 44 \right) T$$

Очевидно, что вероятность существования водородных связей W наибольшая при $z_1 = 0$ и уменьшается с ростом z_1 . При произвольном значении z_1 можно принять, что F_{OH} пропорциональна вероятности существования водородных связей W

$$F_{\text{OH}} = W F_{\text{OH}}(1, T)$$

где W можно принять в форме $W = 1/(1 + z_1)$.

Отсюда получим, пренебрегая членами второго порядка малости

$$E_{\text{OH}} = \frac{R}{\mu} \frac{6.8T - 5.25 \cdot 10^{-3} T^2 - 2.2 \cdot 10^3}{1 + z_1}$$

$$c_{\text{VOH}} = \frac{c_{\text{VOH}}(1, T)}{1 + z_1} \quad (T < T_*)$$

На величину давления водородные связи практически не влияют.

Таким образом, имеем следующие соотношения для термодинамических функций воды:

$$F = E_x + \frac{R}{\mu} T \ln \left[\left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5 \left(\frac{4\theta_r}{\pi T} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp \frac{-\theta_i}{T} \right) (1 + z_1)^{5/2} (1 + z_2)^{-1/2} \right] + F_{\text{OH}} + F_e$$

$$p = p_x(V) + \frac{R}{\mu} \frac{T}{V} \left(5\gamma + \frac{z_1}{1+z_1} + 2 \frac{z_2}{1+z_2} \right) + p_e \quad (5)$$

$$E = E_x(V) + \frac{R}{\mu} T \left(5.5 - 2.5 \frac{z_1}{1+z_1} - \frac{3}{2} \frac{z_2}{1+z_2} + \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i / T}{\exp \theta_i / T - 1} \right) + \frac{z_2}{1+z_2} U + \\ + E_{OH} + E_e \quad (6)$$

Тепловые части электронных составляющих E_e и p_e уравнений состояния (5) и (6) могут быть приближенно оценены при помощи решения Латтера уравнений Томаса — Ферми [8], аппроксимация которых выполнена, например, в работе [9]. Рассматривая воду в виде ячейки с равномерно размазанным в ней отрицательным зарядом — $10e$ (e — заряд электрона), будем иметь

$$p_e = \frac{4.71 \cdot 10^{-4} T^2}{1.235 V^{1/3} + T V \cdot 10^{-5}} \left(1 + \frac{V^{1/2}}{1.02 + 7.69 \cdot 10^{-10} T^{3/2} V} \right)^{-2} \text{ ат} \quad (7)$$

$$E_e = p_e V \left[\frac{3}{2} + \frac{(0.358 T^{3/2} + 1.825 \cdot 10^4 V^{1/3})}{T^{1/2} + 2.94 \cdot 10^8 - 25.1 T V} \right] \frac{\text{кэ} \cdot \text{см}}{e} \quad (8)$$

Функция $\gamma(V)$ может быть найдена из обработки экспериментальных данных по статическому и динамическому сжатию воды, а также по асимптотическому значению $\gamma = 2/3$ при $V \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow 0$. Значение $\gamma = 2/3$ при $V \rightarrow 0$ следует из свойств вещества при сверхвысоком сжатии, описываемого моделью Томаса — Ферми, согласно которой $p_x \sim V^{-2/3}$. Величина p_x и ее производные определяют коэффициент Грюнаизена в соответствии с теориями Ландау — Слэтера, Дугдайла — Макдональда и с теорией свободного объема. Вычисления по любой из этих теорий приводят к значению $\gamma = 2/3$ при $V \rightarrow 0$.

Экспериментальные данные по статическому сжатию воды с большой точностью аппроксимированы, например, Юзой [10] в форме, приведенной в работе [11] (стр. 233)

$$p = \frac{RT}{\mu V} \Phi(V) + \frac{a(V, T)}{V^2} \quad (9)$$

В случае, когда $a(V, T)$ зависит только от V , уравнение (5) полностью совпадает с (9) при $z_1 \ll 1$.

Отсюда можно считать, что $\gamma = 1/5 \Phi$ и что температурная зависимость $a(V, T)$ компенсируется величиной z_1 .

Такая форма зависимости $\gamma(V)$ может быть принята для $V \leq 1 \text{ см}^3/\text{г}$. Состояния с $V > 1 \text{ см}^3/\text{г}$ соответствуют большим температурам, когда величина давления определяется не только дебаевскими степенями свободы и простое соотношение $\gamma = 1/5 \Phi$ уже несправедливо.

Для $V > 1$ можно ввести интерполяционную формулу, совпадающую по величине и первой производной с $1/5 \Phi$ в точке $V = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ и имеющую асимптотическое значение $\gamma = 2/3$ при $V \rightarrow \infty$.

Ряд значений $\gamma(V)$ для $V > 0.49 \text{ см}^3/\text{г}$ может быть получен при помощи экспериментальных данных по отражению ударных волн [12].

Вводя интерполяционную функцию, совпадающую с $1/5 \Phi$ по величине и первой производной при $V = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$ и имеющую асимптотическое значение $\gamma = 2/3$ при $V \rightarrow \infty$, получаем зависимость $\gamma(V)$ при $V < 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$, которая удовлетворительно описывает экспериментальные данные работы [12].

Таким образом, будем иметь

$$\gamma(V) = \frac{2}{3} + \frac{1}{12 V^{13.1}} \quad (V < 1 \text{ см}^3/\text{г}) \\ \gamma(V) = \frac{1}{5} \left(1 + \frac{1.09008}{V} + \frac{0.835352}{V^2} + \frac{0.45304}{V^3} + \right. \\ \left. + \frac{0.396896}{V^4} - \frac{0.0155648}{V^{13}} + \frac{0.00363725}{V^{15}} \right) \quad (0.59 < V \leq 1 \text{ см}^3/\text{г}) \\ \gamma(V) = 2/3 + 4.618 V^{4.125} \quad (V \leq 0.59 \text{ см}^3/\text{г}) \quad (10)$$

Таким образом, тепловые составляющие термодинамических функций полностью определены.

Упругие составляющие $p_x(V)$ и $E_x(V)$ могут быть найдены при помощи экспериментальных данных по статическому и динамическому сжатию воды и водяного пара.

В области статических данных давления p_x могут быть определены следующим образом.

$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$p/p_x, \text{ ат}$		
0.74	25600/10400	26600/10500	—
0.76	13400/7450	15100/7350	16600/7140
0.86	6000/—1500	6500/—1520	9700/—1300
0.90	3000/—3040	3500/—3090	4000/—3130
1.0	20/—4980	300/—5200	2300/—5190
1.2	250/—6600	850/—6700	—
3	245/—2530	300/—2550	1000/—2600
5	457/—1250	500/—1240	1000/—1260
10	220/—460	280/—470	—
100	22/—8.8	34/—8.4	55/—8.0

Из табличных данных [7] и экспериментальных данных Бриджмена [13] на изохорах выбирался ряд значений T и полного давления p . При помощи соотношений (2), (3), (5) и (10) легко могут быть определены тепловые составляющие давления p_m , соответствующие выбранным значениям V, T . Тогда упругая составляющая p_x найдется как разность между полным и тепловым давлениями. Величины p_x , найденные таким образом, хорошо совпадают между собой в широком диапазоне изменения общего давления. В таблице представлены данные соответствующих вычислений, которые характеризуют сходимость значений p_x при различных p , а следовательно, и общую погрешность уравнения состояния.

В области динамических экспериментов p_x и E_x находятся при помощи соотношений

$$p_x = p_\Gamma - p_T, \quad E_\Gamma - E_0 = 1/2(p_\Gamma + p_0)(V_0 - V_\Gamma)$$

$$E_x = - \int p_x dV, \quad E_\Gamma = E_x + E_T$$

где индекс Γ означает, что параметры среды рассматриваются на фронте ударной волны, T — тепловые составляющие соответствующих параметров.

Экспериментальные данные по ударному сжатию воды хорошо аппроксимируются в координатах скорость фронта N — скорость частиц v соотношениями

$$N = c_0 + 2v \quad (v < 890 \text{ м/сек})$$

$$N = 1.16c_0 + 1.73v \quad (890 < v < 1840 \text{ м/сек}) \quad (11)$$

$$N = 1.73c_0 + 1.28v \quad (1840 < v < 13\ 000 \text{ м/сек})$$

Здесь c_0 — скорость звука в невозмущенной среде.

В области сверхвысоких сжатий ядерный газ можно считать идеальным, а электронные составляющие определять при помощи соотношений (7) и (8). Тогда легко может быть рассчитана ударная адиабата воды в этой области давлений. Данные соответствующих расчетов хорошо аппроксимируются соотношениями (11) при $2.53 \cdot 10^4 < v < 1.5 \cdot 10^5 \text{ м/сек}$, а также зависимостью

$$[N = -3.32c_0 + 1.33v \text{ м/сек при } v > 1.5 \cdot 10^5 \text{ м/сек} \quad (12)$$

Так как формула (11) описывает как экспериментальные, так и расчетные данные, то она может, по-видимому, использоваться для интерполяции ударной адиабаты воды во всей промежуточной области.

При вычислении p_x и E_x будем учитывать одновременно взаимодействие всех частиц — ядер и электронов. На фиг. 1 представлены вычисленные таким образом значения p_x (кривая 2) и ударная адиабата (кривая 1), а также экспериментальные данные по ударному сжатию воды из работ [12, 14] (точки 3 и 4 соответственно).

Аппроксимации расчетов p_x (в ат) могут быть представлены в виде

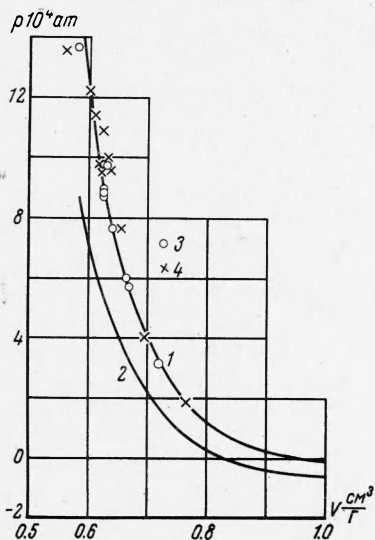
$$p_x = \frac{1.26 \cdot 10^4}{V^{1.44}} \quad (V > 20 \text{ см}^3/\text{г})$$

$$p_x = \frac{4.8 \cdot 10^4 (1 - V/0.837)}{V^{1/2} [1 - 1.7(1 - V/0.837)]^2} \quad (0.8 < V \leq 20 \text{ см}^3/\text{г})$$

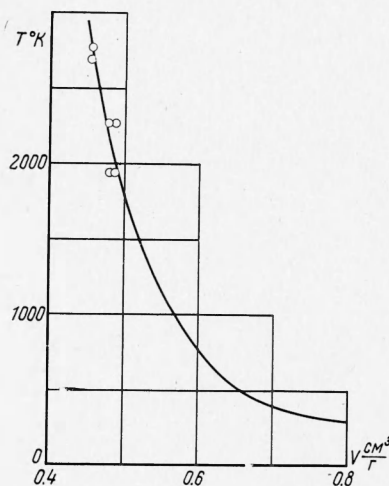
$$P_x = 1.25701 - \frac{2.63114 \cdot 10^6}{V} + \frac{1.75451 \cdot 10^6}{V^2} - \frac{3.6183 \cdot 10^9}{V^3} \quad (0.6 < V \leq 0.8 \text{ см}^3/\text{г})$$

$$P_x = \frac{5.31 \cdot 10^9}{V^{5.04}} \quad (V \leq 0.6 \text{ см}^3/\text{г})$$

Полученные термодинамические функции воды позволяют приближенно учесть процессы испарения, диссоциации и электронного возбуждения. В области экспериментальных данных по статическому сжатию воды погрешность полученного уравнения состояния не превышает нескольких процентов по давлению.



Фиг. 1



Фиг. 2

В области сверхвысоких давлений погрешности термодинамических функций оценить невозможно, так как в настоящее время здесь нет ни экспериментальных, ни строгих теоретических данных по термодинамическим свойствам воды.

Однако удовлетворение всех предельных переходов и оценка ударной адиабаты воды с учетом предельных законов поведения вещества обеспечивают, по-видимому, и в этой области достаточную для практических расчетов точность. Об этом, в частности, свидетельствует хорошее совпадение экспериментальных данных температуры на фронте ударной волны из работы [15] с кривой, построенной на фиг. 2 при помощи вычислений.

Поступила 10 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Rice M. H., Walsh J. M. Equation of state of water to 250 kilobars. J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, No. 4.
2. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров. ПМТФ, 1961, № 1.
3. P a r e t t i R. A., F u j i s a k i M. The Rice and Walsh equation of state for water: discussion, limitations, and extensions. J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, No. 12.
4. N e m e t h y G., S c h e r a g a H. A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins, I. A. model for the thermodynamic properties of liquid water. J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, No. 12.
5. Цянь Сюэ-сень Физическая механика. М., «Мир», 1965.
6. Кормер С. Б., Фунтиков А. П., Урлин В. Д., Колесникова А. Н. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах. ЖЭТФ, 1962, т. 42, вып. 3.
7. Вукалович М. П. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М., «Машиностроение», 1967.
8. L a t t e r R. Temperature behavior of the Tomas — Fermi statistical model for atoms. Phys. Rev., 1955, vol. 99, No. 6.
9. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замышляев Б. В. О построении приближенных ударных адиабат твердых тел в гидродинамической области. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 3.

