

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА АРГОНА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДО ДАВЛЕНИЙ 100 ГПа

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, root@gdd.vniief.ru

Изложена модифицированная модель уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и основанная на ней модель коэффициентов переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии и электропроводности). Подход использован для описания характеристик жидкого и газообразного аргона. В целом результаты модельных расчетов удовлетворительно согласуются с данными различных экспериментов до давлений порядка 100 ГПа.

Ключевые слова: аргон, уравнение состояния, жидкость, газ, испарение, ионизация, вязкость, теплопроводность, электропроводность.

ВВЕДЕНИЕ

Модели уравнения состояния (УРС) и уравнения состояния конкретных веществ, в том числе смесевых, при высоких давлениях и температурах представляют значительный теоретический и практический интерес. Последнее в случае аргона обусловлено, в частности, тем, что он часто применяется в качестве легкой преграды при исследовании изоэнтропической разгрузки предварительно ударно-сжатых металлов [1] и продуктов детонации [2], и от знания его свойств зависит точность данных для исследуемых материалов.

В настоящей работе построено УРС жидкого и газообразного аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса (мВдВ), которая в отличие от исходной модели ВдВ отражает реальную сжимаемость жидкости при низких температурах. Рассматриваемая модель допускает обобщение для смесевых веществ. Обобщение применялось для описания высокотемпературных ионизованных состояний аргона. Достоинство модельного УРС заключается в его простоте: при учете однократной ионизации оно является аналитическим. Приведены значения модельных констант.

В ряде случаев совместно со знанием УРС требуется определенность коэффициентов переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии и электрической проводимости) жидкости и газа. При этом ценной является уже информация об их оценочных значениях по порядку величин.

В работе описана подобная модель, опирающаяся на термодинамическую модель мВдВ.

Результаты модельных расчетов сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными для жидкого и газообразного аргона до давлений порядка 100 ГПа и температур до $\approx 30\,000$ К.

МОДЕЛЬ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ВЕЩЕСТВА

Термическое уравнение состояния ВдВ (связь между давлением P , абсолютной температурой T и объемом V) для простой (однокомпонентной) жидкости имеет вид

$$P = \frac{N_0 k T}{V - V_c} - \frac{a}{V^2}, \quad (1)$$

где $N_0 = \text{const}$ — число частиц в объеме V , k — постоянная Больцмана, a — постоянная притяжения, $V_c = \text{const}$ — коволюм («собственный» объем частиц). Первое слагаемое в (1) можно назвать давлением отталкивания P_{rep} , второе — давлением притяжения P_{att} . Уравнение ВдВ получено модификацией уравнения идеального газа $P = \frac{N_0 k T}{V}$, в котором давление полностью обусловлено переносом теплового импульса mv (m — масса частицы, $v \sim (kT/m)^{1/2}$ — тепловая скорость) точечных не взаимодействующих частиц. Наличие в жидкости межчастичного притяжения учтено добавкой к идеально-газовой формуле слагаемого $P_{att} = -a/V^2$. Межчастичное отталкивание (конечность «размера» частиц) отражено в (1)

Работа выполнена при частичной поддержке НОЦ СарФТИ (гос. контракт № 02.740.11.0189).

коволомом V_c (выражение для $P_{rep} = \frac{N_0 kT}{V - V_c}$ качественно схоже с формулой для P в модели твердых шариков).

Существенный недостаток уравнения (1) связан с постоянством в нем коволюма V_c , из-за чего оно непригодно при высоких плотностях, в частности в условиях ударного сжатия жидкости. Модификация, направленная на устранение этого недостатка, состоит в следующем [3–7]. Уравнение (1) можно переписать в виде

$$P = P_{rep} + P_{att}(V), \quad (2)$$

$$P_{rep} = \frac{N_0 kT}{V - V_c}. \quad (3)$$

Здесь $P_{att}(V)$ — функция типа $-a/V^2$ в (1), но, возможно, более общая по сравнению с ней. Полагается, что причиной сжатия частиц является давление P_{rep} , поэтому считается, что в формуле (3) $V_c = V_c(P_{rep})$ (для модели твердых шариков это отвечало бы введению переменности диаметра шарика). В результате термическое УРС мВдВ для однокомпонентного вещества в параметрической (P_{rep}, T — параметры модели) форме представляется в виде

$$P = P_{rep} + P_{att}(V), \quad (4)$$

$$V = V_c(P_{rep}) + N_0 kT/P_{rep}, \quad (5)$$

где $V_c(P_{rep})$, как и $P_{att}(V)$, — эмпирическая функция. Предполагается, что зависимость $V_c(P_{rep})$ является убывающей, модуль функции $P_{att}(V)$ уменьшается с ростом V (обе функции предполагаются такими, чтобы существовали интегралы энергии, определенные ниже выражениями (11), (12); например, зависимость $P_{att} = -a/V^2$ удовлетворяет этому). Диапазон изменения переменной $P_{rep} \geq 0$. Предел $P_{rep} \rightarrow 0$ при $T = \text{const}$ соответствует идеально-газовому состоянию: $V \rightarrow \infty$, $P \rightarrow P_{rep}$, $P = N_0 kT/V$ (считается, что при $P_{rep} \rightarrow 0$ функция $V_c(P_{rep})$ в (5) изменяется не быстрее, чем функция $\sim 1/P_{rep}$).

При использовании вместо зависимости $V_c(P_{rep})$ обратной для нее функции $P_{rep}(V_c)$ в переменных T, V_c соотношения (4), (5) переписываются в виде

$$P = P_{rep}(V_c) + P_{att}(V), \quad (6)$$

$$V = V_c + \frac{N_0 kT}{P_{rep}(V_c)}. \quad (7)$$

Из (7) при $T = 0$ следует, что $V = V_c$, и соотношение (6) представляет в этом случае уравнение для давления на «холодной» кривой P_x :

$$P_x(V) = P_{rep}(V) + P_{att}(V). \quad (8)$$

При достаточно реалистичном выборе зависимостей $P_{att}(V)$ и $P_{rep}(V_c)$ (или, что эквивалентно, $V_c(P_{rep})$) с помощью выражения (8) можно отразить характерные особенности сжатия жидкости при относительно низких температурах, что расширяет применимость модели ВдВ в область высоких плотностей.

Внутренняя энергия E модели мВдВ получается интегрированием уравнения термодинамической согласованности

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (9)$$

Решение (9) при термическом УРС, определяемом (4), (5), имеет вид

$$E = E_{rep}(P_{rep}) + E_{att}(V) - N_0 kT + N_0 kT \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma(T) r)}{d \ln T}, \quad (10)$$

где

$$E_{rep}(P_{rep}) = - \int_0^{P_{rep}} P_{rep} \left(\frac{dV_c(P_{rep})}{dP_{rep}}\right) dP_{rep}, \quad (11)$$

$$E_{att}(V) = - \int_\infty^V P_{att}(V) dV, \quad (12)$$

$r = k^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$, \hbar — постоянная Планка, $\sigma(T)$ — внутренняя статистическая сумма индивидуальной частицы, определяемая ее электронным состоянием, а также колебательными и вращательными характеристиками (в случае многоатомных молекул).

Энтропия S может быть получена интегрированием уравнения $dE = TdS - PdV$:

$$S = N_0 k \ln \frac{T^{5/2} \sigma(T) r}{P_{rep}} + N_0 k \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma(T) r)}{d \ln T}. \quad (13)$$

С помощью (10), (13) свободная энергия $F = E - TS$ определяется (в собственных для F переменных V, T с учетом неявного определения P_{rep} как функции от V, T из соотношения (5)) выражением

$$F = E_{rep}(P_{rep}) + E_{att}(V) - N_0 kT \ln \frac{eT^{5/2} \sigma(T) r}{P_{rep}}, \quad (14)$$

где $e = 2.718 \dots$ — основание натуральных логарифмов.

При $V \rightarrow \infty, T = \text{const}$ (в этом случае $P_{rep} \rightarrow 0, P_{rep} \rightarrow P$) формулы (10), (13), (14) переходят в выражения для E, S и F идеального газа, определяемые статистической термодинамикой (из условия этого перехода выбраны константы интегрирования в формулах мВдВ).

Модель мВдВ, задаваемая вышеприведенными соотношениями, при $V_c = \text{const}$ переходит в исходную модель ВдВ и так же, как и она, позволяет строить фазовые диаграммы жидкость — пар.

В ряде случаев для более точного описания экспериментальных данных можно ввести зависимости V_c и P_{att} (кроме основных переменных P_{rep} и V соответственно) также и от T . Обобщение (5), (14) на этот случай имеет вид

$$F = E_{rep}(P_{rep}, T) + E_{att}(V, T) - N_0 kT \ln \frac{eT^{5/2} \sigma(T) r}{P_{rep}}, \quad (15)$$

$$V = V_c(P_{rep}, T) + \frac{N_0 kT}{P_{rep}}, \quad (16)$$

где

$$E_{rep} = - \int_0^{P_{rep}} P_{rep} \left(\frac{\partial V_c(P_{rep}, T)}{\partial P_{rep}} \right)_T dP_{rep}, \quad (17)$$

$$E_{att} = - \int_0^V P_{att}(V, T)_T dV. \quad (18)$$

Интегралы (17), (18) берутся при $T = \text{const}$. Из (15)–(18) следует выражение для $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$:

$$P = P_{rep} + P_{att}(V, T), \quad (19)$$

обобщающее (4).

При расчетах на основе модели (15)–(19) сначала по заданным параметрам P_{rep}, T из уравнения (16) находят значение V , после чего — остальные термодинамические величины.

МОДЕЛЬ СМЕСИ

Модель (15)–(19) имеет обобщение для смесей [3–7]. Свободная энергия F смеси представляется в следующем параметрическом (P_{rep}, T, N_i — параметры) виде:

$$F = E_{rep}(P_{rep}, T, \{N\}) + E_{att}(V, T, \{N\}) - kT \sum_{i=1}^{n_{mix}} N_i \ln \frac{eNT^{5/2} \sigma_i(T) r_i}{N_i P_{rep}}, \quad (20)$$

$$V = V_c(P_{rep}, T, \{N\}) + \frac{NkT}{P_{rep}}, \quad (21)$$

где

$$E_{rep} = - \int_0^{P_{rep}} P_{rep} \left(\frac{\partial V_c(P_{rep}, T, \{N\})}{\partial P_{rep}} \right)_{T, \{N\}} dP_{rep}, \quad (22)$$

$$E_{att} = - \int_0^V P_{att}(V, T, \{N\})_{T, \{N\}} dV. \quad (23)$$

Индексом i помечен сорт частицы (например, $i = \text{Ar}, \text{Ar}^+, e^-$ — атомы и однократно ионизованные ионы аргона и электроны) в рассматриваемой системе фиксированных элементарного исходного состава и массы; V — объем системы; N_i — число i -х частиц в объеме V ; $N = \sum_{i=1}^{n_{mix}} N_i$ — полное число частиц (суммирование здесь и в (20) проводится по всем частицам n_{mix} , рассматриваемым в смеси); ряд $N_1, \dots, N_{n_{mix}}$, определяющий состав смеси, обозначен одним символом $\{N\}$; $\sigma(T), r$ — те же характеристики, что и в (15). В (20)–(23) учтена возможная зависимость V_c и P_{att} от состава $\{N\}$. Интегралы (22), (23) берутся при постоянных T и $\{N\}$. Из (20), (21) получается выражение для $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \{N\}}$:

$$P = P_{rep} + P_{att}(V, T, \{N\}), \quad (24)$$

обобщающее (4), (19). Энтропия $S = -(\partial F/\partial T)_{V, \{N\}}$, внутренняя энергия $E = F + TS$ и химический потенциал l -й частицы $\mu_l = \left(\frac{\partial F}{\partial N_l}\right)_{V, T, l \neq i}$ ($l \neq i$ означает, что при вычислении производной все $N_i = \text{const}$, за исключением $l = i$) имеют следующий вид:

$$S = - \int_0^{P_{rep}} \left(\frac{\partial V_c}{\partial T}\right)_{P_{rep}, \{N\}} dP_{rep} + \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P_{att}}{\partial T}\right)_{V, \{N\}} dV + k \sum_{i=1}^{n_{mix}} N_i \ln \frac{NT^{5/2} \sigma_i(T) r_i}{N_i P_{rep}} + k \sum_{i=1}^{n_{mix}} N_i \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma_i(T) r_i)}{d \ln T}, \quad (25)$$

$$E = E_{rep} + E_{att} - T \int_0^{P_{rep}} \left(\frac{\partial V_c}{\partial T}\right)_{P_{rep}, \{N\}} dP_{rep} + T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P_{att}}{\partial T}\right)_{V, \{N\}} dV - NkT + kT \sum_{i=1}^{n_{mix}} N_i \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma_i(T) r_i)}{d \ln T}, \quad (26)$$

$$\mu_l = \varphi_l(P_{rep}, T, \{N\}) - \xi_l(V, T, \{N\}) - kT \ln(N/N_l) + kT \ln(P_{rep}) + \psi_l(T), \quad (27)$$

где

$$\varphi_l = \int_0^{P_{rep}} \left(\frac{\partial V_c}{\partial N_l}\right)_{P_{rep}, T, l \neq i} dP_{rep}, \quad (28)$$

$$\xi_l = \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P_{att}}{\partial N_l}\right)_{V, T, l \neq i} dV, \quad (29)$$

$$\psi_l = -kT \ln(T^{5/2} \sigma_l(T) r_l). \quad (30)$$

Модель (20), (21) конкретизируется зависимостями $V_c(P_{rep}, T, \{N\})$, $P_{att}(V, T, \{N\})$ и $\sigma_i(T)$. Если они заданы, то при расчетах термодинамических функций смеси сначала по переменным P_{rep} , T , N_i из (21) находят значение V , после чего — остальные характеристики.

При $V \rightarrow \infty$ ($T = \text{const}$) модель (20), (21) переходит в УРС смеси идеальных газов. Когда рассматривается ионизация, такой смесью является идеально-газовая смесь атомов, ионов и электронов (по Саха). В случае $T = 0$ из (21) следует выражение $V = V_c(P_{rep}, T = 0, \{N\}_{T=0})$, которое совместно с (24) (где $P_{att} = P_{att}(V, T = 0, \{N\}_{T=0})$) определяет «холодную» кривую $P_x(V)$ смеси (формулой типа (8)). Таким образом, модель мВдВ отражает высоко- и низкотемпературный предельные случаи, осуществляя между ними интерполяцию.

В состоянии термодинамического равновесия значения N_i определяются двумя другими переменными УРС. Уравнения для определения равновесного состава получаются из требования минимальности свободной энергии F в условиях V , $T = \text{const}$ при вариации величин N_i , совместимых с условиями материального баланса и электронейтральности. Требование минимальности F эквивалентно следующим уравнениям:

$$\sum_r \nu_{nr} \mu_r = \sum_m \nu_{nm} \mu_m, \quad (31)$$

где n — номер реакции (в частности, ионизации), r , m — индексы исходных и конечных продуктов реакции, ν — стехиометрические коэффициенты. Подстановка (27)–(30) в (31) приводит к следующей системе уравнений для концентраций $n_r = \frac{N_r}{N}$, $n_m = \frac{N_m}{N}$:

$$\prod_m n_m^{\nu_{nm}} / \prod_r n_r^{\nu_{nr}} = (P_{rep})^{\sum_r \nu_{nr} - \sum_m \nu_{nm}} \times \exp \frac{\Delta \varphi_n + \Delta \psi_n - \Delta \xi_n}{kT}, \quad (32)$$

где

$$\Delta \varphi_n(P_{rep}, T, \{N\}) = \sum_r \nu_{nr} \varphi_r - \sum_m \nu_{nm} \varphi_m, \quad (33)$$

$$\Delta\psi_n(T) = \sum_r \nu_{nr}\psi_r - \sum_m \nu_{nm}\psi_m, \quad (34)$$

$$\Delta\xi_n(V, T, \{N\}) = \sum_r \nu_{nr}\xi_r - \sum_m \nu_{nm}\xi_m. \quad (35)$$

Здесь φ определено в (28), ξ — в (29), ψ — в (30). Для смеси, элементный состав которой содержит n_{el} простых частиц (для аргона $n_{el} = 2$ — Ar и e^-), система (32) содержит $n_{mix} - n_{el}$ независимых уравнений с числом неизвестных (все N_i и N) в ней, равным $n_{mix} + 1$. Дополнительными для определения состава являются уравнение

$$N = \sum_{i=1}^{n_{mix}} N_i \quad (36)$$

и уравнения (числом n_{el}) материального баланса и электронейтральности

$$\sum_{i=1}^{n_{mix}} A_{ip} N_i = N_p^0, \quad (37)$$

где A_{ip} — число простых p -х частиц в i -й частице (например, $A_{Ar^+, Ar} = 1$, $A_{Ar^+, e^-} = -1$), $N_p^0 = \text{const}$ — число исходных p -х простых частиц в смеси фиксированной массы ($N_{e^-}^0 = 0$ — условие электронейтральности).

Система уравнений (32) в общем случае сложна для решения, поскольку в ее правые части, наряду с зависимостью от P_{rep} и T , входит также зависимость от V и $\{N\}$. При конкретизации УРС применяются упрощения относительно вида V_c и P_{att} смеси, позволяющие упростить определение равновесных значений N_i и тем самым упростить УРС.

КОНКРЕТИЗАЦИЯ МОДЕЛИ ДЛЯ АРГОНА

При построении УРС аргона рассматривалась смесь, состоящая из компонентов Ar, Ar^+ и e^- ($N_{Ar^+} = N_{e^-}$, $N_{Ar} + N_{Ar^+} = N_{Ar}^0 = \text{const}$ — исходное число атомов). Учета однократной ионизации достаточно для большинства приводимых далее сравнений с экспериментом.

Возможная зависимость коволюма от T не учитывалась, он представлялся (с учетом $N_{Ar^+} = N_{e^-}$) выражением

$$V_c = N_{Ar} v_{c, Ar}(P_{rep}) + N_{Ar^+} v_{c, 1}(P_{rep}), \quad (38)$$

где $v_{c, Ar}$ — коволюм атомарного Ar (в расчете на одну частицу), $v_{c, 1} = v_{c, Ar^+} + v_{c, e^-}$ — коволюм ионизованного вещества. При этом использовалось приближение $v_{c, Ar}(P_{rep}) = v_{c, 1}(P_{rep})$ (независимость коволюма от ионизации), приводящее к записи (38) в виде

$$V_c = (N_{Ar} + N_{Ar^+}) v_{c, Ar}(P_{rep}). \quad (39)$$

В этом случае величина $\Delta\varphi_n$ (33) (для реакции $Ar = Ar^+ + e^-$) равна нулю, что упрощает правую часть (32). Конкретный вид использованной в расчетах зависимости $v_{c, Ar}(P_{rep})$ приводится ниже.

Как и коволюм, притяжение P_{att} в (20)–(23) считалось не зависящим от ионизации. Оно задавалось выражением

$$P_{att} = -B(T)(V_{00}/V)^2, \quad (40)$$

где $B(T)$ — эмпирическая функция (приводится ниже), $V_{00} = \text{const} \sim (N_{Ar} + N_{Ar^+})$. При таком представлении P_{att} величина $\Delta\xi_n$ (35) равна нулю, что упрощает уравнения равновесия (32).

Для расчетов требуются входящие в (20) статистические суммы $\sigma_i(T)$ Ar и Ar^+ ($\sigma_{e^-}(T) = 2$). Они ограничивались учетом основного состояния: $\sigma_{Ar}(T) = g_{Ar}$, $\sigma_{Ar^+}(T) = g_{Ar^+} \exp(-I/kT)$, где $g_{Ar} = 1$, $g_{Ar^+} = 6$ — статистические веса основных состояний атома и иона, $I = 15.77$ эВ — потенциал ионизации атома.

При сделанных выше упрощающих предположениях УРС аргона с учетом однократной ионизации, основанное на модели смеси (20)–(23), представляется в следующем виде:

$$\begin{aligned} F &= E_{rep}(P_{rep}) + E_{att}(V, T) - \\ &- kT N_{Ar} \ln \frac{eNT^{5/2} g_{Ar} r_{Ar}}{N_{Ar} P_{rep}} - \\ &- kT N_{Ar^+} \ln \frac{eNT^{5/2} g_{Ar^+} r_{Ar^+}}{N_{Ar^+} P_{rep}} - \\ &- kT N_{e^-} \ln \frac{eNT^{5/2} 2r_{e^-}}{N_{e^-} P_{rep}} + N_{Ar^+} I, \quad (41) \end{aligned}$$

$$V = (N_{Ar} + N_{Ar^+}) v_{c, Ar}(P_{rep}) + \frac{NkT}{P_{rep}}, \quad (42)$$

где

$$E_{rep} = -(N_{Ar} + N_{Ar^+}) \int_0^{P_{rep}} P_{rep} \frac{dv_{c,Ar}}{dP_{rep}} dP_{rep}, \quad (43)$$

$$E_{att} = - \int_{\infty}^V P_{att}(V, T)_T dV. \quad (44)$$

Состав ($N_{Ar^+} = N_{e^-}$, $N_{Ar} = N_{Ar}^0 - N_{Ar^+}$) определяется по заданным величинам P_{rep} , T из (32). Решение является аналитическим:

$$\frac{N_{e^-}}{N_{Ar}^0} = \left(1 + \frac{P_{rep} \exp(I/kT) g_{Ar}}{T^{2.5} 2g_{Ar^+} r_{e^-}} \right)^{-0.5}. \quad (45)$$

В вышеприведенных формулах для представления коволюма Ar в расчете на 1 г вещества $V_{c,Ar}(P_{rep}) = N_A v_{c,Ar}(P_{rep})/M$ (N_A — число Авогадро, M — атомная масса Ar, $v_{c,Ar}(P_{rep})$ — см. (39)) в диапазоне $0 < P_{rep} < P_{rep}^1$ ($P_{rep}^1 = \text{const}$ — параметр) применялось следующее выражение:

$$V_c = V_{00} \left(1 - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{P_{rep}}{A} \right), \quad (46)$$

где V_{00} , A , $\alpha = \text{const}$. В интервале $P_{rep} > P_{rep}^1$ коволюм представлялся функцией

$$V_c = \frac{Q}{(P_{rep})^q} + \frac{G}{(P_{rep})^g}, \quad (47)$$

где Q , q , G , $g = \text{const}$. Три из этих параметров (при заданном четвертом) определялись из условий совпадения функций (46) и (47) и их первых и вторых производных при $P_{rep} = P_{rep}^1$. Принятые коволюмные параметры содержатся в таблице ($[P_{rep}]$ — ГПа, $[V_c]$ — см³/г).

Для $B(T)$ в (40) применялось выражение

$$B(T) = \frac{A(\gamma \exp(-\lambda T) + 1)}{\gamma + 1} \quad (48)$$

с параметрами $A = 0.567$ ГПа, $\gamma = 2.2$, $\lambda = 0.01$. Значение V_{00} в (40) равно его значению в (46) ($[P_{att}]$ — ГПа, $[V]$ — см³/г).

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА

На основе модели мВдВ (4), (5) (для атомарного состояния) возможна оценка коэффициентов сдвиговой вязкости η , теплопроводности χ и самодиффузии D [8]:

$$\eta = 3.12 \cdot 10^{-6} \frac{(MT)^{0.5} V}{(V - V_c)(MV_c)^{2/3}}, \quad (49)$$

$$\chi = 9.72 \cdot 10^{-2} \frac{(T/M)^{0.5} V}{(V - V_c)(MV_c)^{2/3}}, \quad (50)$$

$$D = 3.17 \cdot 10^{-7} \frac{(T^3/M)^{0.5}}{P_{rep}(MV_c)^{2/3}}. \quad (51)$$

Здесь и в последующих формулах V_c — коволюмная функция атомов (для Ar определяемая в (46), (47)); $[V]$, $[V_c]$ — см³/г, $[P_{rep}]$ — ГПа, $[\eta]$ — Па·с, $[\chi]$ — Вт/(м·К), $[D]$ — см²/с.

При выводе (49)–(51) используются те же качественные соображения, что и при выводе аналогичных формул для разреженного газа [9]. Количественные отличия состоят в учете конечности размера частиц. При этом используется аналогия между моделью ВдВ и моделью жидкости в виде твердых шариков диаметром d . Считается, что тепловой импульс mv частицы (и энергия $mv^2/2 \sim kT$) за время свободного пробега $\tau \sim l/v$ (l — длина свободного пробега частицы) передается на расстояние L , которое больше (из-за «перескока» импульса на величину, пропорциональную $d \sim (V_c/N_0)^{1/3}$) расстояния l на величину $\sim (V_c/N_0)^{1/3}$, т. е.

$$L = l + b(V_c/N_0)^{1/3}, \quad (52)$$

где по предположению $b = \text{const}$. Нормальный поток теплового импульса $\sim N_0 L m v / (V \tau) \sim N_0 L m v^2 / (V l) \sim N_0 L k T / (V l)$ (где $N_0 L / (V \tau)$ — число частиц, участвующих в передаче импульса mv в единицу времени) определяет величину $P_{rep} = \frac{N_0 k T}{V - V_c}$. Из сопоставления этих выражений следует

Коволомные параметры в формулах (46), (47)

Параметр	$V_{c,Ar}$
V_{00}	0.551
A	0.567
α	7.748
P_{rep}^1	31.18
Q	-18.77
q	2.455
G	0.758
g	0.300

$$L/l \sim V/(V - V_c). \quad (53)$$

В пределе газа низкой плотности (т. е. при $V \gg V_c$) величины L и l совпадают (конечность размеров частиц несущественна), и в (53) знак пропорциональности следует заменить на знак равенства, т. е.

$$L/l = V/(V - V_c). \quad (54)$$

Из (52) и (54) можно получить

$$l = \frac{b(V - V_c)}{N_0(V_c/N_0)^{2/3}}, \quad (55)$$

$$L = \frac{bV}{N_0(V_c/N_0)^{2/3}}. \quad (56)$$

Подстановка (55), (56) и $\tau \sim l/v$ в формулы для разреженного газа $\eta_{gas} \sim mN_0L^2/(V\tau)$, $\chi_{gas} \sim kN_0L^2/(V\tau)$, $D_{gas} \sim vl$ [9] приводит к формулам (49)–(51). Численные значения коэффициентов в последних выражениях установлены исходя из условия их перехода при $V \gg V_c$ в выражения η_{gas} , χ_{gas} , D_{gas} , определяемые в строгой модели твердых шариков [10] (при переходе полагается, что $V_c/N_0 = 2\pi d^3/3$ — коволюм одной частицы в модели ВдВ равен учетверенному объему шарика).

Обобщение модели вязкости для смесевых веществ применялось в [11] при оценочных расчетах вязкости продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ.

Аналогичный рассмотренному выше подход может быть использован при оценке удельной электрической проводимости σ для случая, когда σ определяется переносом электронов с их преимущественным рассеянием на атомах. Для слабоионизованного газа, когда атомы моделируются шариками,

$$\sigma_{gas} \sim N_{e^-} q^2 l_{e^-} / (V m_{e^-} v_{e^-}), \quad (57)$$

где q — заряд электрона; $l_{e^-} \sim V/(N_0 d^2)$ — длина его свободного пробега; $v_{e^-} \sim (kT/m_{e^-})^{0.5}$. Если считать, что для электронов выполняется соотношение типа (52), т. е. $L_{e^-} = l_{e^-} + b_{e^-} (V_c/N_0)^{1/3}$, и электронная составляющая давления $P_{rep, e^-} = N_{e^-} kT/(V - V_c) \sim N_{e^-} L_{e^-} m_{e^-} v_{e^-} / (V \tau_{e^-}) \sim N_{e^-} kT L_{e^-} / (V l_{e^-})$, то для l_{e^-} получается выражение, аналогичное (55):

$$l_{e^-} = \frac{b_{e^-} (V - V_c)}{N_0(V_c/N_0)^{2/3}}. \quad (58)$$

Подстановка (58) в (57) дает

$$\sigma = 5 \cdot 10^{-8} \frac{(N_{e^-}/N_0)(V - V_c)}{T^{0.5} V (M V_c)^{2/3}}, \quad (59)$$

$[\sigma]$ — $(\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$; $[V]$, $[V_c]$ — $\text{см}^3/\text{г}$. При установлении численного значения множителя использовано условие перехода (59) в строгое выражение для σ_{gas} , определяемое в модели твердых шариков [12] (как и выше для (49)–(51)).

Для расчетов по формулам (49)–(51), (59) требуется определенность УРС, параметры которого для Ag приведены выше. Величина N_{e^-}/N_0 в (59) определяется по соотношению (45). Расчеты коэффициентов переноса и термодинамических характеристик проводятся совместно по заданным модельным параметрам P_{rep} , T .

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На рис. 1 приведены данные по изотермическому сжатию Ag при сравнительно небольших давлениях, а также кривые равновесия жидкость — пар (модельная кривая определена по правилу площадей Максвелла). Расчетные зависимости в целом соответствуют эксперименту. Согласно [13] параметры критической точки следующие: $T_{cr} = 150.7$ К, $P_{cr} = 4.86$ МПа, $\rho_{cr} = 0.536$ г/см³. Расчетные значения: $T_{cr} = 152.7$ К, $P_{cr} = 5.97$ МПа, $\rho_{cr} = 0.503$ г/см³.

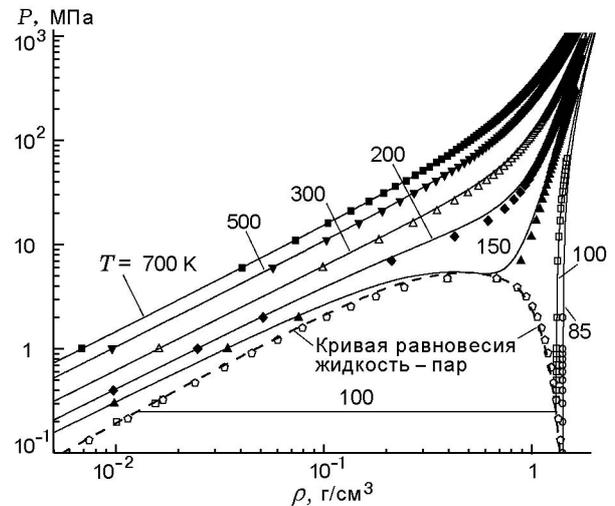


Рис. 1. Зависимость давления от плотности на изотермах и кривой равновесия жидкость — пар для аргона:

значки — эксперимент [13], линии — расчет

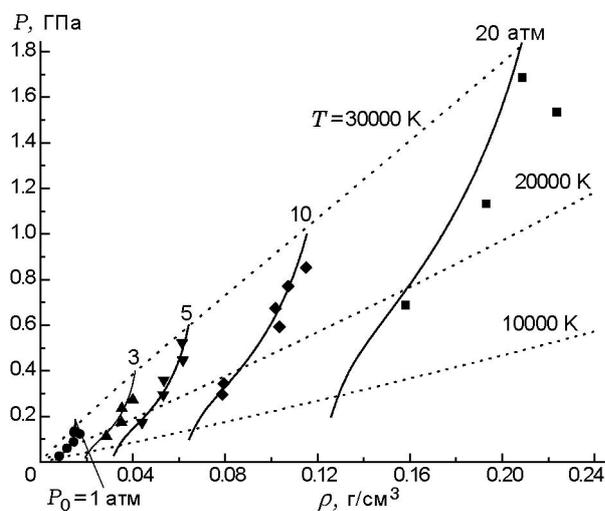


Рис. 2. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии газообразного аргона при различных начальных давлениях:

значки — эксперимент [14], сплошные линии — расчетные ударные адиабаты, возле которых указаны значения начального давления газа P_0 , пунктирные линии — модельные изотермы

На рис. 2 показаны результаты экспериментов [14] по ударному сжатию газообразного Ar с начальным давлением $P_0 = 1, 3, 5, 10, 20$ атм. Начальная температура при расчетах принята равной 283 К. Указанная в [14] погрешность определения плотности составляет $\approx 7 \div 19$ %. В пределах этой погрешности эксперимент воспроизводится расчетом. Немонотонный характер расчетных ударных адиабат обусловлен влиянием ионизации.

На рис. 3 приведены результаты [15–18] по ударному сжатию Ar из трех плотных исходных состояний: $\rho_0 = 0.919$ г/см³, $\rho_0 = 1.4$ г/см³ (жидкий Ar, $T_0 = 87$ К) и $\rho_0 = 1.65$ г/см³ (твердый Ar, $T_0 = 75$ К). Основная масса экспериментальных данных до $P \approx 65$ ГПа описывается удовлетворительно. Данные [17] по ударному сжатию жидкости плотностью $\rho_0 = 1.4$ г/см³ показывают значительное возрастание сжимаемости при $\approx 70 \div 90$ ГПа, которое не воспроизводится моделью. Возможно, это связано с учетом в рассматриваемом модельном варианте УРС только основного состояния частиц, а также с использованием приближения (39) для коволюма смеси (поскольку в данном диапазоне состояний ионизация является ощутимой, то использование в (38) для коволюма $v_{c,1}(P_{rep})$ меньшего значения по сравнению с $v_{c,Ar}(P_{rep})$ привело бы к некоторому увеличе-

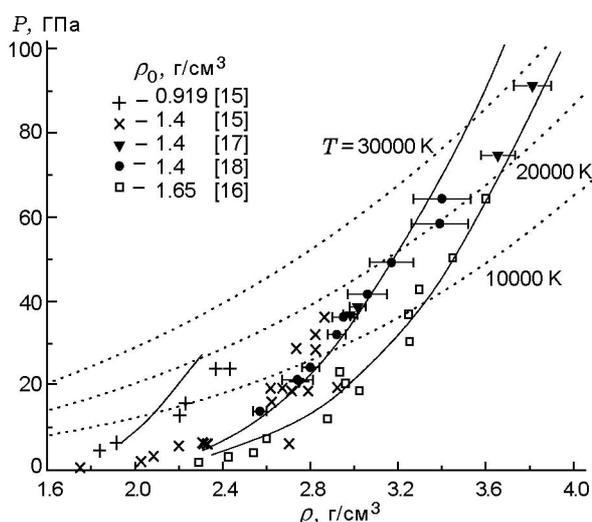


Рис. 3. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии аргона из начальных состояний, характеризуемых различной плотностью:

значки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчетные ударные адиабаты, пунктирные линии — модельные изотермы

нию расчетной плотности ударно-сжатого вещества). Экспериментальное возрастание сжимаемости при $P \approx 70 \div 90$ ГПа является весьма сильным и приводит к тому, что ударная адиабата жидкости фактически пересекается с экспериментальной адиабатой исходно твердого Ar ($\rho_0 = 1.65$ г/см³) при небольшой экстраполяции последней вверх. Подобное пересечение адиабат возможно при переходе от нормальных термодинамических состояний, характеризующихся положительными значениями параметра Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$, к состояниям, характеризующимся значением $\gamma \leq 0$. По видимому, для окончательной уверенности в наличии подобной аномалии в аргоне требуются дополнительные уточняющие опыты.

На рис. 4 представлены результаты экспериментов [16] по двукратному ударному сжатию исходно жидкого Ar ($\rho_0 = 1.4$ г/см³) из начального состояния в первой ударной волне, определяемого давлением $P \approx 25.7$ ГПа. Расчетная адиабата вторичного сжатия удовлетворительно воспроизводит данные опытов. На этом же рисунке приведены экспериментальные результаты [19] по изотермическому ($T = 298$ К) сжатию твердого Ar, а также изотермы $T = 0$ и 298 К настоящей модели. С учетом некоторых (несколько процентов на изоба-

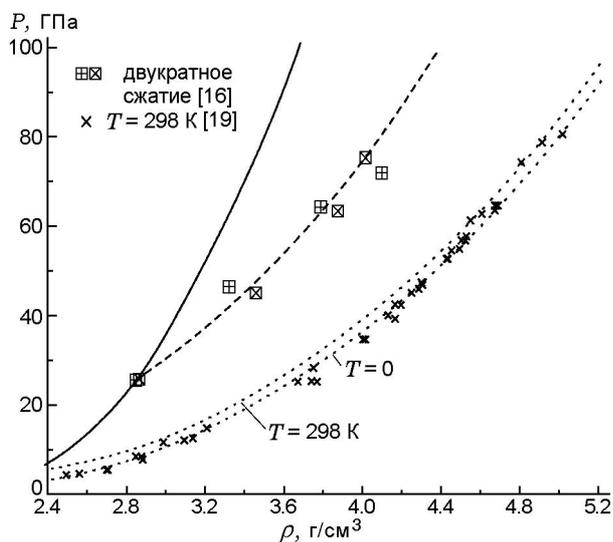


Рис. 4. Зависимость давления от плотности при ударном двукратном и изотермическом сжатии аргона:

значки — экспериментальные данные, линии — расчетные зависимости (для изотерм указаны значения температуры)

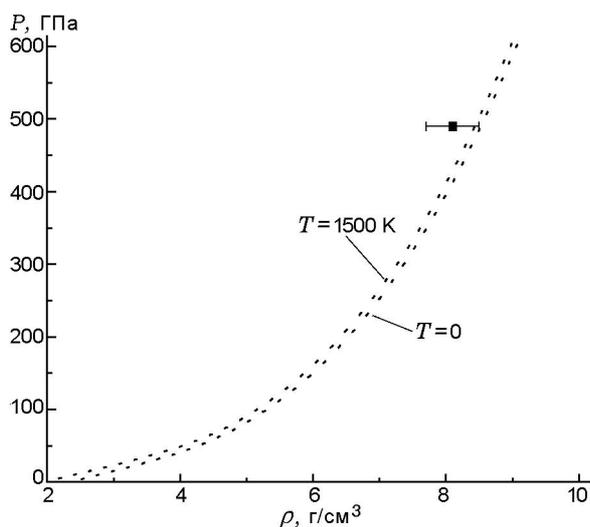


Рис. 5. Зависимость давления от плотности при квазиизэнтропическом и изотермическом сжатии аргона:

значок — квазиизэнтропический эксперимент [20], линии — расчетная холодная кривая $T = 0$ и изотерма $T = 1500$ К рассматриваемой модели

рах) различных плотностей твердой и жидкой фаз при одинаковых температурах расчет в целом соответствует эксперименту.

На рис. 5 приведен результат [20] по квазиизэнтропическому сжатию Ar. Оценочная температура вещества [20] в данном случае составляет ≈ 1500 К. На этом же рисунке изображены холодная кривая $T = 0$ и изотерма $T = 1500$ К рассматриваемой модели. Наблюдается удовлетворительное соответствие расчета с результатом опыта.

На рис. 6 представлены данные по вязкости Ar. Рассчитанные с помощью (49) зависимости качественно передают все особенности эксперимента (вязкость при этом изменяется на несколько порядков). Количественное расхождение расчета с экспериментом приблизительно двукратное. Аналогичное поведение для теплопроводности демонстрирует рис. 7. Поскольку специальной нормировки на данные эксперимента не проводилось, то, по-видимому, ориентировочно следует ожидать такой же точности прогноза (≈ 2) величин η и χ и в других областях применимости термодинамической модели мВдВ (4), (5).

На рис. 8 приведены данные [21] об электропроводности для газообразного аргона на изотерме $T = 20000$ К и данные [22] для состояний, реализуемых при ударном сжатии исходно жидкого Ar ($\rho_0 = 1.4$ г/см³). Здесь же показаны результаты модельного расчета на осно-

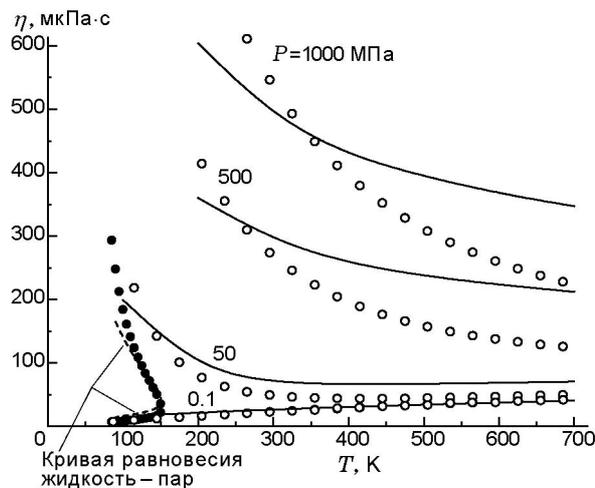


Рис. 6. Зависимости вязкости от температуры на изобарах и кривой равновесия жидкость — пар для аргона:

значки — экспериментальные данные [13], линии — расчет по настоящей модели

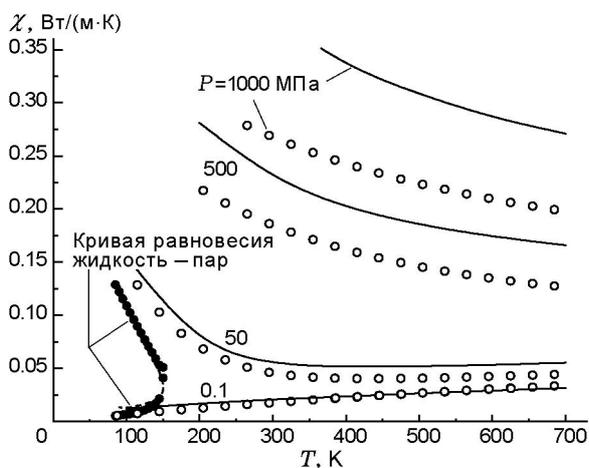


Рис. 7. Зависимости коэффициента теплопроводности от температуры на изобарах и кривой равновесия жидкость — пар для аргона: значки — экспериментальные данные [13], линии — расчет по настоящей модели

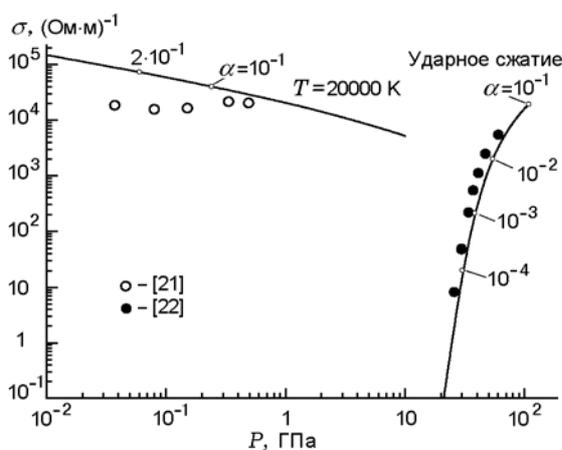


Рис. 8. Зависимости электропроводности от давления на изотерме $T = 20\,000\text{ К}$ и при ударном сжатии жидкости плотностью $\rho_0 = 1.4\text{ г/см}^3$ для аргона:

кружки — экспериментальные данные [21, 22], линии — расчет по настоящей модели

ве (59). На расчетных кривых для некоторых состояний указаны значения степени ионизации $\alpha = N_{e^-} / N_{Ar}^0$. Модельные зависимости качественно верно передают экспериментальные данные, а количественное различие достигает $2 \div 3$ при $\alpha \leq 10^{-1}$. Значительное превышение расчетных значений по сравнению с данными эксперимента при $\alpha > 10^{-1}$ на изотерме $T = 20\,000\text{ К}$, по-видимому, обусловлено от-

сутствием учета в настоящей модели дополнительного рассеяния электронов на заряженных частицах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса построено уравнение состояния жидкого и газообразного аргона с учетом испарения и термической ионизации. В целом получено удовлетворительное согласование с экспериментальными данными до давлений порядка 100 ГПа и температур до $\approx 30\,000\text{ К}$. Исключение составляют данные по ударному сжатию жидкости при $P \approx 70 \div 90\text{ ГПа}$. Также наблюдается качественное и количественное (с точностью до $2 \div 3$) соответствие модельных расчетов коэффициентов переноса с данными опытов. Положительными качествами разработанного уравнения являются его простота (аналитичность при учете однократной ионизации) и возможность оценки коэффициентов переноса по термодинамическим функциям модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В. и др. Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 78, вып. 2. — С. 741–760
2. Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Телегин Г. С. Изэнтропы расширения продуктов взрыва конденсированных ВВ // ПМТФ. — 1969. — № 4. — С. 127–132.
3. Медведев А. Б. Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и прикл. физика. — 1992. — Вып. 1. — С. 12–19.
4. Kopyshov V. P., Medvedev A. B. Thermodynamic model of dense and heated matter // Soviet Technology Reviews. Section B. Thermal Physics Reviews / A. E. Sheindlin, V. E. Fortov (Eds). — 1993. — V. 5. — P. 37–93.
5. Копышев В. П., Медведев А. Б. Термодинамическая модель сжимаемого коволюма. — Саров, ВНИИЭФ, 1995. — С. 58–120.
6. Медведев А. Б. Модификация модели Ван-дер-Ваальса для плотных состояний // Ударные волны и экстремальные состояния вещества / под ред. В. Е. Фортова, Л. В. Альтшулера, Р. Ф. Трунина, А. И. Фунтикова. — М.: Наука, 2000. — С. 315–341.
7. Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталев В. В. Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 87–99.

8. **Медведев А. Б.** Коэффициенты переноса в модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Теплофизика высоких температур. — 1995. — Т. 33, № 2. — С. 227–235.
9. **Кикоин И. К., Кикоин А. К.** Молекулярная физика. — М.: Физматлит, 1963.
10. **Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
11. **Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталев В. В.** Модельная оценка вязкости продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 84–93.
12. **Гинзбург В. Л.** Распространение электромагнитных волн в плазме. — М.: Наука, 1967.
13. **Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Webbook.** URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
14. **Грязнов В. К., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н. и др.** Термодинамические свойства неидеальной плазмы аргона и ксенона // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 78, вып. 2. — С. 573–585.
15. **Compendium of shock wave data / M. Van Thiel (Ed.).** LLL. — Livermore, California: University of California, 1977.
16. **LASL Shock Hugoniot Data / S. P. Marsh (Ed.).** — Berkeley; Los Angeles; London: Univ. California Press, 1980.
17. **Nellis W., Mitchell A.** Shock compression of liquid argon, nitrogen, and oxygen to 90 GPa (900 kbar) // J. Chem. Phys. — 1980. — V. 73. — P. 6137–6145.
18. **Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Михайлова О. Л. и др.** Ударное сжатие и яркостная температура фронта ударной волны в аргоне. Электронная экранировка излучения // ЖЭТФ. — 1985. — Т. 88, вып. 4. — С. 1271–1280.
19. **Ross M., Mao H. K., Bell P. M., et al.** The equation of state of dense argon: A comparison of shock and static studies // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 85, N 2. — P. 1028–1033.
20. **Долотенко М. И., Быков А. И., Колокольников Н. П. и др.** Сжатие аргона до мегабарных давлений: переход в проводящее состояние // Труды Седьмой Междунар. конф. по генерации мегагаусных магнитных полей и родственными экспериментам. Мегагаусная и мегаамперная технология и применения / под ред. В. К. Чернышева, В. Д. Селемира, Л. Н. Пляшквича. — Саров: ВНИИЭФ, 1997. — Т. II. — С. 805–811.
21. **Иванов Ю. В., Фортон В. Е., Минцев В. Б. и др.** Электропроводность неидеальной плазмы // ЖЭТФ. — 1976. — Т. 71, вып. 1(6). — С. 216–223.
22. **Гатиллов Л. А., Глухodedов В. Д., Григорьев Ф. В. и др.** Электропроводность ударно-сжатого конденсированного аргона при давлениях от 20 до 70 ГПа // ПМТФ. — 1985. — № 1. — С. 99–102.

Поступила в редакцию 8/VII 2009 г.