

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛОТНОГО АЗОТА

В. Ф. Анисичкин

(Новосибирск)

Рассматривается эмпирическое уравнение состояния азота при больших давлениях и плотностях.

Показано, что для азота при плотностях больших $0,6 \text{ г/см}^3$, исходя из имеющихся данных [1-3] по статическому сжатию газообразного и ударному сжатию жидкого азота, можно построить уравнение состояния вида Ми-Грюнайзена, которое дает близкую к экспериментальной связь давления и плотности вдоль ударной адиабаты жидкого азота и удовлетворительно совпадающие с расчетами других авторов значения температуры за фронтом ударной волны [2-3].

Рассчитаны значения теплоемкости, энтропии и коэффициента Грюнайзена за фронтом ударной волны для жидкого азота.

1. Введение. Статистические методы нахождения уравнения состояния плотного вещества не привели еще к формальным решениям, хотя и оказались полезными в ряде приближенных численных расчетов. Вариальная теорема классической механики в настоящее время эффективна только при малых и средних плотностях [4, 5], методы же ячеек и дырок не всегда приводят к удовлетворительному согласию с экспериментом [2, 5]. Поэтому в практических расчетах обычно используют более простые уравнения состояния [6-8]. Самым распространенным из них является уравнение Ми — Грюнайзена, обычно представляемое в виде

$$(1.1) \quad E(P, \rho) - E_x(\rho) = [P - P_x(\rho)]/\rho\Gamma(\rho),$$

где индексом x отмечены члены, связанные с холодным сжатием вещества, а $\Gamma(\rho)$ — коэффициент Грюнайзена, слабо зависящий от плотности. В предположении, что молекулы плотного вещества совершают малые колебания около положения равновесия, из уравнения (1.1) зависимость давления от плотности и температуры можно записать следующим образом [6]:

$$(1.2) \quad P = \Gamma(\rho) C_V \rho T + P_x(\rho).$$

Уравнение состояния такого вида хорошо описывает ударное сжатие ряда конденсированных веществ до больших плотностей [6, 9, 10]. Оказывается, что для азота можно также построить эмпирическое уравнение состояния вида (1.2), которое хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные. Заметим, что уравнение состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса [11] и уравнение состояния идеальных газов также является частным видом уравнения (1.2), хотя и выводится исходя из других соображений.

2. Эмпирическое уравнение состояния и ударная адиабата плотного азота. Анализ экспериментальных данных [1] по сжатию газообразного азота до плотностей порядка 1 г/см^3 и давлений в 10 кбар показывает, что во всем исследованном диапазоне поведение азота с хорошей точностью можно описать уравнением состояния, подобным (1.2), а при плот-

ностях больших $0,6 \text{ г/см}^3$ — следующим простым соотношением:

$$(2.1) \quad P = (24,3\rho - 10)T + P_x(\rho),$$

где $P_x(\rho)$ — функцию, зависящую только от плотности, можно отождествить с холодным давлением уравнения (1.2). Существование нижней границы справедливости уравнения (2.1) по плотности очевидно. Так как тепловое давление реального газа не может быть меньше давления идеального газа, то из неравенства

$$(24,3\rho - 10)T > \rho RT$$

следует $\rho > 0,53 \text{ г/см}^3$. Кроме того, как будет показано ниже, уравнение (2.1) дает верное значение теплового давления P_T жидкого азота при температуре кипения. (При этом надо отметить, что из (2.1) $P_x(\rho)$ жидкого азота при плотности $0,82 \text{ г/см}^3$ отрицательно и равно $0,75$ кбар, а $P_x(\rho)$ газообразного азота при этой же плотности близко к нулю, т. е. в действительности $P_x(\rho)$ азота зависит и от температуры, хотя и слабо.)

Таким образом, зависимость теплового давления от плотности и температуры оказывается линейной в широком диапазоне, что позволяет предположить сохранение такой зависимости при более высоких значениях плотности и температуры, достигаемых за фронтом ударной волны. Линейная зависимость давления от температуры при больших плотностях следует также и из уравнения (1.2).

Рассмотрим, при каких условиях выражение для давления за фронтом ударной волны (P_0 пренебрегаем)

$$(2.2) \quad P = \rho_0 U_s U_p^2$$

будет совпадать с давлением, найденным из уравнения (2.1). Запишем зависимость скорости ударной волны U_s от массовой скорости U_p за фронтом следующим образом:

$$(2.3) \quad U_s = S U_p + C,$$

где S и C — некоторые функции U_p ([7]). Тогда из (2.2) и (2.3) получаем

$$(2.4) \quad P = \rho_0 S U_p^2 + \rho_0 C U_p.$$

Прибавим и вычтем из правой части уравнения (2.2) второй член уравнения (2.4)

$$P = (\rho_0 U_s U_p - \rho_0 C U_p) + \rho_0 C U_p$$

и преобразуем его

$$(2.5) \quad P = \left(24,3\rho - \frac{24,3\rho C}{U_s} \right) \frac{\rho_0 U_s U_p}{24,3\rho} + \rho_0 C U_p.$$

Сравнивая далее уравнения (2.1) и (2.5), приходим к соотношению

$$(2.6) \quad \frac{24,3\rho C}{U_s} = 10,$$

которое должно выполняться вдоль ударной адиабаты, если поведение азота за фронтом ударной волны можно описать уравнением состояния

(2.1). С помощью уравнения сохранения вещества во фронте ударной волны

$$(2.7) \quad \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{U_s - U_p}{U_s}$$

и уравнения (2.3), которое можно переписать в дифференциальной форме, полагая S равным dU_s/dU_p , как

$$(2.8) \quad U_s = \frac{dU_s}{dU_p} U_p + C,$$

нетрудно получить из (2.6) уравнение ударной адиабаты в переменных U_s и U_p , которое приближенно можно записать как

$$(2.9) \quad U_s = U_p + 1.6 \sqrt{U_p},$$

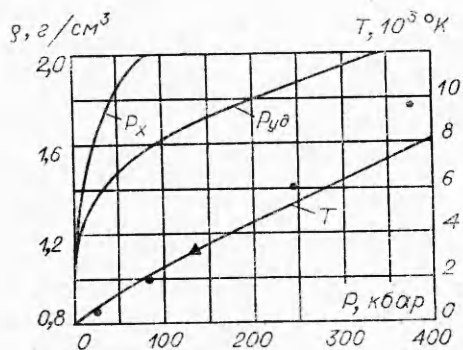
где постоянная интегрирования дифференциального уравнения (2.8) определена по результатам [3]. Ударная адиабата, построенная по уравнению (2.9), показана на фиг. 1 вместе с экспериментальными точками [3]. Видно, что совпадение с экспериментом хорошее. Предполагая, что в промежутке между областями, где справедливы уравнения (1.2) и (2.1), зависимость давления от температуры в уравнении состояния остается линейной при постоянной плотности, из сопоставления уравнения (2.5), которое можно переписать в виде

$$(2.10) \quad P = (24.3\rho - 10) \frac{\rho_0 U_s U_p}{24.3\rho} + \rho_0 C U_p,$$

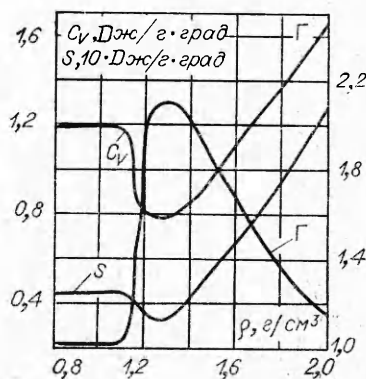
и уравнения состояния (2.1) следует, что за фронтом ударной волны в жидком азоте

$$(2.11) \quad T = \frac{\rho_0 U_s U_p}{24.3\rho}, \quad P_x(\rho) = \rho_0 C U_p.$$

Изменение температуры с увеличением давления и, следовательно, плотности вдоль ударной адиабаты жидкого азота показано на фиг. 2,



Фиг. 2



Фиг. 3

там же нанесены расчетные точки работы [2], отмеченные кружочками, и расчет [3], отмеченный треугольником.

В приближении уравнения (2.9) из соотношений (2.7)—(2.9) и (2.11) получена зависимость холодного давления от плотности:

$$P_x(\rho) = 26.9 \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right)^3.$$

Эта зависимость, а также ударная адиабата показаны на фиг. 2.

Упругую часть внутренней энергии ударно-сжатого вещества можно найти из тождества

$$dE_x + P_x dV = 0,$$

а тепловую часть внутренней энергии как разность между E_x и полной внутренней энергией

$$E = \frac{P + P_0}{2} (V_{01}^2 - V) + E_0.$$

При этом тепловая часть E_0 равна $C_V T_0$, где C_V — теплоемкость азота при температуре 75°K и плотности 0.82 г/см³ принимается равной $4R$, что приводит к совпадению значения C_P/C_V , а, следовательно, и P_T (6°) с приведенным в [12].

Знание тепловой части энергии и температуры позволяет найти теплоемкость азота за фронтом ударной волны (фиг. 3). Увеличение теплоемкости при плотностях выше 1.67 г/см³ до значений, больших $5R$, возможно, обусловлено изменением эффективного молекулярного веса азота за фронтом ударной волны. (В [3] из анализа данных по ударному сжатию при плотности в 1,65 г/см³ было предположено плавление азота). Резкое уменьшение теплоемкости при плотности около 1,2 г/см³ подтверждает предположение, сделанное также в работе [3], о возможности кристаллизации, т. е. вымораживании вращательных степеней свободы молекул азота за фронтом ударной волны. При кристаллизации соответственно должна уменьшаться и энтропия азота, которая определяется из второго закона термодинамики с использованием уравнения состояния (2.1):

$$(2.12) \quad S = C_V \ln T - 24.3 \ln \rho - \frac{1}{\rho} + S_0.$$

При этом считалось, что C_V [меняется с плотностью так, как и вдоль ударной адиабаты. В дальнейшем S_0 принимается равной нулю. Изменение энтропии азота вдоль ударной адиабаты, а также зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности, найденная из уравнения

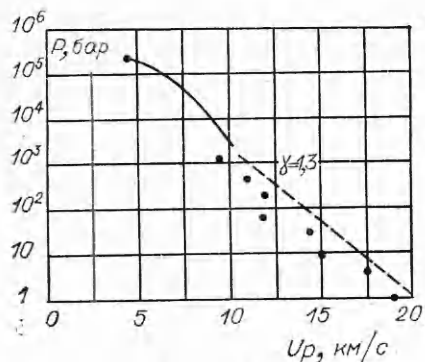
$$\Gamma(\rho) = \frac{P_T}{\rho E_{T1}}$$

показаны на фиг. 3.

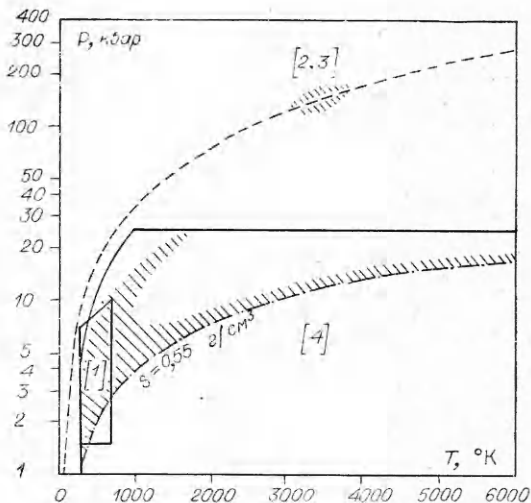
Уравнение состояния (2.1) и уравнение (2.12) были применены в расчете одномерного изэнтропического истечения азота, сжатого ударной волной до 270 кбар. Полученная зависимость массовой скорости от давления в потоке приведена на фиг. 4 вместе с экспериментальными результатами [13]. Некоторое расхождение можно объяснить идеализированной

постановкой расчетной задачи, так как указанные условия имеют место в эксперименте только в начальный момент времени.

3. Анализ полученных результатов. Полученное в данной работе уравнение состояния плотного азота на фиг. 5 сравнивается с результатами экспериментов по статическому сжатию азота до плотностей порядка 1 г/см^3 и давлений в 10 кбар в диапазоне температур $300\text{--}700^\circ\text{К}$ ([1]) с расчетами [4], справедливыми, как предположено авторами, при давлениях до 25 кбар и температурах от 300 до 6000°К и результатами расчетов



Фиг. 4



Фиг. 5

температуры за фронтом ударной волны [2, 3]. Штриховой линией показана рассчитанная по результатам данной работы

ударная адиабата жидкого азота. Заштрихованы области, в которых результаты настоящей работы практически совпадают с результатами [1-4]. Плотность, близкая к $0,55 \text{ г/см}^3$, является естественной границей применимости используемого в настоящих расчетах уравнения состояния.

Таким образом, полученное эмпирическое уравнение состояния хорошо описывает не только результаты по статическому сжатию азота до плотностей порядка 1 г/см^3 , но и экспериментальные данные по ударному сжатию и изэнтропическому истечению азота до плотностей порядка 2 г/см^3 .

4. Ударные адиабаты жидких аргона, дейтерия и водорода. Оказалось, что ударные адиабаты жидких аргона, дейтерия и водорода при достаточно больших давлениях и температурах за фронтом ударной волны, когда можно пренебречь их начальными значениями, как и в случае азота, можно представить в виде

$$U_s = U_p + \text{const} \sqrt{U_p},$$

где постоянная для аргона, дейтерия и водорода соответственно равна 1,8, 1,3, 1,43. Эта зависимость хорошо совпадает с экспериментальной ударной адиабатой жидкого аргона [14] и практически совпадает с рассчитанными в [15] до давлений порядка 200 кбар ударными адиабатами жидких дейтерия и водорода. Это позволяет, в частности, предположить, что по аналогии с азотом давление «холодного» сжатия рассматриваемых веществ с достаточной точностью можно описать степенной функцией третьего порядка относительно плотности.

Автор выражает благодарность В. М. Титову за постановку задачи и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Циклис Д. С., Поляков Е. В. Измерение сжимаемости газов методом вытеснения. Сжимаемость азота при давлениях до 10 000 ат и температурах до 400°. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 2, с. 308.
2. Зубарев В. П., Телегин Г. С. Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты. Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 2, с. 309.
3. Dick Richard D. Shock Compression of Benzene, Carbon Disulfide, Carbon Tetrachloride and Liquid Nitrogen. J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, No. 12, p. 6021.
4. Зыков Н. А., Севастьянов Р. М. Материалы к расчету газодинамических установок с высокими параметрами торможения азота. Тр. ЦАГИ, 1974, вып. 1329.
5. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
6. Зельдович Я. Б. Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.
7. Высокоскоростные ударные явления. Под ред. проф. В. П. Николаевского, М., «Мир», 1973.
8. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., «Наука», 1968.
9. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений. ЖЭТФ, 1960, т. 38, вып. 3, с. 790.
10. Gurtman G. A., Kirsch J. W., Hastings C. R. Analytical Equation of State for Water Compressed to 300 kbar. J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, No. 2, p. 851.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
12. Скотт Р. Б. Техника низких температур. М., ИЛ, 1962.
13. Titov V. M., Silvestrov V. V. Generation of High — Velocity Flows by Rarefaction of Shock — Compressed Liquid Gases. 9-th Intern. Shock Tube Symp., Shanford, 1973.
14. Van Thiel M., Alder B. J. Shock Compression of Argon. J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, No. 3, p. 1056.
15. Van Thiel M., Ross M., Hord B. L., Mitchell A. C., Gust W. H., D'Addario M. J., Keeler R. N., Boutwell K. Shock — Wave Compression of Liquid Deuterium to 0.9 Mbar. Phys. Rev. Lett., 1973, vol. 31, No. 16, p. 979.