



УДК 536.715+539.893

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ<sup>1</sup>

*Р. И. Нигматулин, Р. Х. Болотнова*

Институт механики УНЦ РАН, Уфа

**Аннотация.** Разработано уравнение состояния воды (УСВ) в форме Ми–Грюнайзена с потенциалом Борна–Майера, скорректированном для плотностей, меньших  $1 \text{ г/см}^3$ . Уравнение применимо для умеренных и высоких давлений (до  $2 \cdot 10^{12} \text{ Па}$ ), в частности, для взрывного и статического сжатий в диапазоне плотностей от  $0.7$  до  $3.8 \text{ г/см}^3$ . Выведено уравнение для расчета коэффициента Грюнайзена, зависящего не только от удельного объема, но и от температуры. Предложен метод, позволяющий по экспериментальным данным для зависимостей от удельного объема и температуры теплоемкости и изохорического коэффициента температурного повышения давления рассчитать коэффициент Грюнайзена и внутреннюю тепловую энергию.

**Ключевые слова:** упругий потенциал, функция Грюнайзена, ударная адиабата, теплоемкость, термодинамически двухпараметрическая среда

---

Ряд проблем физики и техники высоких давлений связан с использованием широкодиапазонного уравнения состояния воды, охватывающего как обычные, так и сверхвысокие давления и температуры. Обычно уравнения состояния конденсированных сред для давления  $p$  и внутренней энергии  $u$  представляются в форме Ми–Грюнайзена [1, 2] как сумма потенциальной ( $p_P, u_P$ ) и тепловой ( $p_T, u_T$ ) составляющих в зависимости от удельного объема  $V$  и температуры  $T$ :

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02–01–97912)

$$\begin{aligned}
 p(V, T) &= p_P(V) + p_T(V, T), & u(V, T) &= u_P(V) + u_T(V, T), \\
 u_P &= - \int_{V_k}^V p_P(V) dV, & u_T(V, T) &= \int_0^T c_V(V, T) dT, \\
 p_T &= \frac{\Gamma u_T}{V}, & p_P(V_k) &= 0.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь нижний нулевой индекс соответствует начальному (нормальному) состоянию ( $\rho_0 \equiv V_0^{-1} = 998.2 \text{ кг/м}^3$ ,  $p_0 = 10^5 \text{ Па}$ ,  $T_0 = 293 \text{ К}$ );  $c_V(V, T)$  — удельная (истинная) теплоемкость при постоянном объеме;  $\Gamma$  — безразмерный коэффициент Грюнайзена.

Помимо истинной теплоемкости  $c_V$  используют среднюю теплоемкость  $\bar{c}_V(V, T) \equiv u_T(V, T)/T$ .

Для конденсированных сред, в том числе и для воды, при выводе уравнений состояния в форме Ми–Грюнайзена для условий сильного сжатия и высокого давления обычно используется упрощенное приближение, при котором коэффициент Грюнайзена зависит только от удельного объема  $V$  и теплоемкость принимается постоянной. При различных значениях давления для воды актуален учет зависимости коэффициента Грюнайзена и теплоемкости от температуры:  $\Gamma = \Gamma(V, T)$ ,  $c_V(V, T) \neq \bar{c}_V(V, T)$ .

В данной работе вода рассматривается как термодинамически двухпараметрическая среда. Ниже в уравнениях термодинамической совместности использованы изобарная теплоемкость  $c_p$ , изобарический коэффициент температурного расширения  $\kappa_p$ , изотермический коэффициент сжимаемости по давлению  $\kappa_T$ , изохорический коэффициент температурного повышения давления  $\xi_V$ , изотермический коэффициент повышения давления при сжатии  $\xi_T$  [3]:

$$\xi_T = \frac{1}{\kappa_T}, \quad \xi_V = \frac{\kappa_p}{\kappa_T}, \quad \kappa_p = \frac{\xi_V}{\xi_T}; \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 T\xi_V \equiv T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= p + \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial V} \right)_T, \\
 \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V &= \frac{c_V}{T};
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$c_V = c_p - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \equiv c_p - \frac{(\kappa_p)^2 VT}{\kappa_T}. \tag{4}$$

где  $s$  — энтропия.

Из уравнений (1–4) следуют следующие дифференциальные уравнения для функции Грюнайзена и тепловой внутренней энергии:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{u_T} (V\xi_V - \Gamma c_V), \\ \left(\frac{\partial u_T}{\partial V}\right)_T &= T\xi_V - \frac{\Gamma u_T}{V}. \end{aligned} \quad (5)$$

Соотношения (5) для определения функции Грюнайзена до сих пор не использовались. Обычно использовалось приближение, когда функция Грюнайзена не зависит от температуры (см. [1]):

$$\Gamma(V) = \frac{V\xi_V}{c_V}. \quad (6)$$

Особенностью уравнений состояния Ми–Грюнайзена является наличие абсолютного (положительного) значения внутренней тепловой энергии. Для выделения этой составляющей  $u_T$  в соответствии с (1) определялось ее значение базовой точке ( $T^0 = 273$  К,  $p^0 = 10^5$  Па,  $V^0 = 1,000 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг) с использованием данных [4]:

$$\begin{aligned} u_T^0 &= i^0 - p^0 V^0 - u_P^0, \\ (i^0 \equiv i(V^0, T^0) \equiv i(p^0, T^0), \quad u_P^0 \equiv u_P(V^0)). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $i(p^0, T^0)$  — энтальпия жидкой фазы воды.

Оценка потенциальной энергии в базовом состоянии ( $u_p(V^0)$ ) проведена с помощью схемы на Рис. 1, где показаны изотермы  $M^0F$  и  $PBAE$  — для жидкой фазы и изобары ( $A_S M_S^0$  — для твердой и  $M^0LN$  — для жидкой фазы) в координатах  $pV$  и  $TV$ . К изобаре жидкой фазы  $M^0LN$  примыкает экстраполирующая ее изобара  $M^0A$ , соответствующая переохлажденной (метастабильной) жидкой воде и аморфному льду (см. Уалли [4]). Эта изобара определяет точки  $A$  ( $p = p^0$ ,  $T = 0$  К) и  $B$  ( $p = 0$ ,  $T = 0$  К), соответствующие аморфному (квазижидкому) льду. Экспериментальная точка для высокоплотного аморфного льда приведена на Рис. 1 для температуры  $T = 77$  К [5]. Изотермы  $M^0F$  соответствуют температуре  $T^0$ , а  $PBAE$  — температуре абсолютного нуля  $T = 0$  К, т.е. соответствуют  $p_P(V)$  жидкой фазы. Линия  $A_S M_S^0 M^0LN$  — изобара, соответствующая давлению  $p^0$ , вдоль которой происходит нагрев от  $T = 0$  К, когда вода в твердой фазе (кристаллический лед–Ih), до температуры  $T^0$ , когда вода в виде жидкости. Участок  $A_S M_S^0$  соответствует твердой фазе,  $M_S^0 M^0$  — двухфазной смеси твердой и жидкой фаз, вдоль которой (от точки  $M_S^0$  к точке  $M^0$ ) идет плавление при температуре  $T^0$ ; участок  $M^0LN$  соответствует нагреву воды выше температуры плавления. Вдоль изобары ( $p = p^0 = 1$  бар) жидкой воды имеется аномальный участок  $LG$ , вдоль которого жидкость расширяется с понижением температуры. При этом в точке  $L(T = 4^\circ\text{C})$

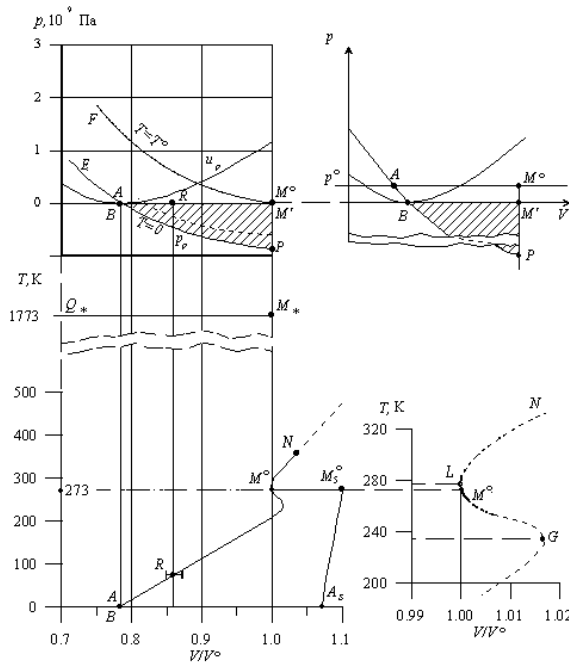


Рис. 1. Схема состояния твердой и жидкой фазы воды в виде изотерм в  $(p, V)$  координатах и изобары при атмосферном давлении в  $(V, T)$  координатах

имеется локальный минимум, а в точке  $G(T \approx -13^\circ\text{C})$ , находящейся в зоне переохлажденной жидкой воды, — локальный максимум удельного объема. На Рис. 1 нанесены экспериментальные точки, полученные в работе Келла [6], соответствующие участку  $GM^oLN$  изобары  $p = p^0$ . Напомним, что наличие данного аномального участка доказывает для воды зависимость коэффициента Грюнайзена  $\Gamma$  от температуры  $T$ . Величина  $u_P^0 \equiv u_P(V^0)$  (в точке  $M^0$ ) по определению (1) равна интегралу от функции  $p_P(V)$ , что равно площади прямоугольного треугольника  $BM^oP$  (на плоскости  $pV$ ) с криволинейной гипотенузой  $BP$ . В качестве первого приближения для расчета  $u_P^0$  использовалась зависимость  $p_P(V)$ , полученная в работе Gurtman G. [7]. На Рис. 1 эта зависимость  $p_P(V)$  показана точечной линией. В результате получены следующие значения  $u_P^0$  и  $u_T^0$  в базовой точке:

$$u_P^0 = 1,168 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2, \quad u_T^0 = 5,162 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2. \quad (8)$$

При определении тепловых компонент уравнения состояния (1), будем исходить из аппроксимаций изохорной теплоемкости  $c_V(V, T)$ , аппрокси-

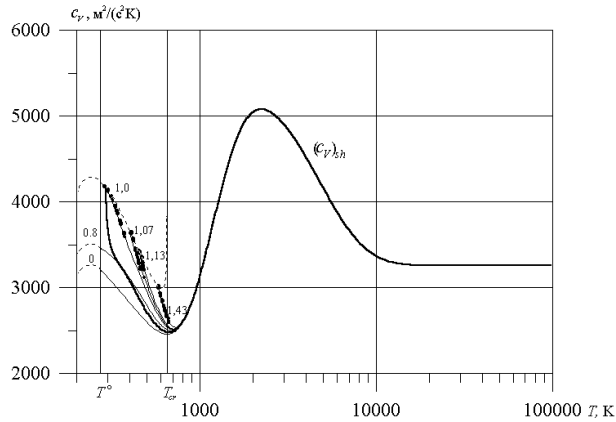


Рис. 2. Аналитическая функция изохорной теплоемкости  $c_V(V, T)$  в зависимости от температуры для различных относительных объемов. Линия  $(c_V)_{sh}$  — расчетная теплоемкость вдоль ударной адиабаты. Экспериментальные точки соответствуют данным Амирханова Х. И., Степанова Г. В. (1969) [9]

мации изохорического коэффициента повышения давления  $\xi_V(V, T_*)$  при некоторой фиксированной температуре  $T_* = 1773$  К.

Расчеты показывают, что для  $T > T_*$  зависимость от удельного объема  $V$  исчезает как у изохорной теплоемкости  $c_V$  (Рис. 2), так и у тепловой внутренней энергии  $u_T$ :

$$\frac{\partial c_V}{\partial V} \xrightarrow{T \rightarrow T_*} 0, \quad \frac{\partial c_V}{\partial V} = 0 \quad (\text{для } T > T_*), \quad (9)$$

$$\frac{\partial u_T}{\partial V} \xrightarrow{T \rightarrow T_*} 0, \quad \frac{\partial u_T}{\partial V} = 0 \quad (\text{для } T > T_*). \quad (10)$$

Данное приближение позволяет считать, что для достаточно высоких температур можно принять:

$$T \geq T_* : c_V = c_V(T), \quad \bar{c}_V = \bar{c}_V(T), \quad u_T = u_T(T), \quad \xi_V = \xi_V(V, T). \quad (11)$$

Условие (11) определяет граничные условия (при  $T = T_*$ ) для системы дифференциальных уравнений (5), следующими из (8):

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = c_V, \quad \frac{\partial u_T}{\partial V} = T \xi_V - \frac{\Gamma u_T}{V}; \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{u_T} (V \xi_V - \Gamma c_V), \quad \frac{\partial \xi_V}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial c_V}{\partial V}; \quad (13)$$

$$T = T^0, \quad V = V^0 : \quad u_T = u_T^0 = 5,162 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2; \quad (14)$$

$$T = T_* : \quad \Gamma(V, T_*) = \frac{T_* V \xi_V(V, T_*)}{u_T(T_*)}; \quad (15)$$

$$T = T_* : \quad \xi_V = \xi_V(V, T_*). \quad (16)$$

Решение этих уравнений позволяет определить  $\Gamma = \Gamma(V, T)$  и  $u_T = u_T(V, T)$  при любых  $V$  и  $T$ . Для тепловой составляющей давления в соответствии с (15) при  $T \geq T_*$  получим:

$$T \geq T_* : \quad p_T(V, T) = T \xi_V(V, T_*). \quad (17)$$

Используем для интерполяционной зависимости теплоемкости  $c_V(V, T)$  следующую форму:  $0.2V_0 \leq V \leq 1.4V_0$ ,  $T > T_0$ :

$$c_V(V, T) = c_{V0}(T) + \frac{\Delta c_{V1}(T) \cdot \tilde{V}^2}{1 - \Delta(T) \cdot \tilde{V}}, \quad (18)$$

где

$$c_{V0}(T) = C_0 + \sum_{k=1}^2 C_k \text{th}^2 \left( \frac{\bar{T} - \bar{T}_k}{\Delta_k} \right);$$

$$\Delta c_V(T) = C_3 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\bar{T} - \bar{T}_3}{\Delta_3} \right)^2 \right];$$

$$\Delta(T) = \sum_{k=0}^4 \Delta C_k \cdot \Delta(\bar{T})^k.$$

Здесь и далее использованы следующие обозначения для температуры и относительного объема:  $\tilde{T} = \frac{T}{T^0}$ ,  $\bar{T} = \frac{T}{T_{cr}}$ ,  $T^0 = 273 \text{ К}$ ,  $T_{cr} = 647.3 \text{ К}$ ,  $\tilde{V} = \frac{V}{V^0}$ ,  $V^0 = 1.000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ . На Рис. 2 показана аналитическая функция теплоемкости (18) в сравнении с экспериментальными данными [3, 8, 9].

В соответствии с уравнениями (12) с использованием аналитической формы изохорной теплоемкости (18) численным интегрированием были получены: тепловая составляющая внутренней энергии  $u_T(V, T)$  и средняя теплоемкость  $\bar{c}_V(V, T)$ , которая была аппроксимирована в следующей форме:

$$\bar{c}_V(V, T) = \frac{u_T(V, T)}{T} = \bar{c}_{V0}(T) - \frac{\Delta \bar{c}_V(T) \cdot \tilde{V}^2}{1 - \Delta(T) \cdot \tilde{V}}, \quad (19)$$

Таблица 1.

$k$	$C_k$	$\Delta C_k$	$\Delta_k$	$T_k$	$\bar{C}_k$	$\Delta \bar{C}_k$	$\Delta_k$	$Q_k$	$\bar{V}_k$	$\Delta \bar{V}_k$
0	2460	-3.074	—	—	3260	-3.241	—	350	—	—
1	3000	11.11	1.042	1.0	581.9	13.62	—	1950	—	0.050
2	-2200	-10.88	6.667	1.0	3125	-14.43	1.042	1150	0.425	0.0913
3	220	4.366	0.301	0.668	14667	8.239	6.667	2950	0.585	0.218
4	—	-0.635	—	—	210	-1.487	0.626	720	1.01	0.301

где

$$\bar{c}_{V0}(T) = \bar{C}_0 + \frac{\bar{C}_1}{T} + \sum_{k=2}^3 \frac{\bar{C}_k}{T} \operatorname{th} \left( \frac{\bar{T} - 1}{\Delta_k} \right);$$

$$\Delta \bar{c}_V(T) = \frac{\bar{C}_4}{\tilde{T} \left( 1 + \left( \frac{\tilde{T}-1}{\Delta_4} \right)^3 \right)};$$

$$\bar{\Delta}(T) = \sum_{k=0}^4 \Delta \bar{C}_k \cdot \tilde{T}^k.$$

Ниже предлагается аналитическая зависимость для функции  $V\xi_V(V, T)$  для  $T \geq T_*$ :

$$V\xi_V(V, T_*) = -Q_0 \bar{V} + Q_1 \left( 1 - e^{-\frac{\bar{V}}{\Delta V_1}} \right) + \sum_{k=2}^4 Q_k e^{\left( \frac{\bar{V} - \bar{V}_k}{\Delta \bar{V}_k} \right)^2}. \quad (20)$$

Значения параметров в уравнениях (18)–(20) приведены в Табл. 1

На Рис. 3 показана расчетная функция Грюнайзена на основе уравнений (5). Величина  $\Gamma(V, T)$  существенно зависит как от объема, так и от температуры. Для нее характерен «веер изотерм» в зоне, близкой к линии насыщения. Функция Грюнайзена  $\Gamma(V, T)$  была аналитически аппроксимирована в следующем виде:

$$\Gamma(V, T) = \frac{V\xi_V(V, T_*)}{\bar{c}_V(V, T)} + \frac{\Gamma_1 \exp \left( \frac{1 - \tilde{T}}{\Delta \Gamma} \right)}{1 + \left( \frac{\tilde{V} - \tilde{V}_1}{\Delta \tilde{V}} \right)^2}, \quad (21)$$

где  $\Gamma_1 = 0.95$ ,  $\Delta \Gamma = 0.19$ ,  $\tilde{V}_1 = 1.17$ ,  $\Delta \tilde{V} = 0.141$ .

При построении уравнения состояния воды в виде (1) для описания упругих составляющих давления и внутренней энергии используется потенциал Борна–Майера [1]:

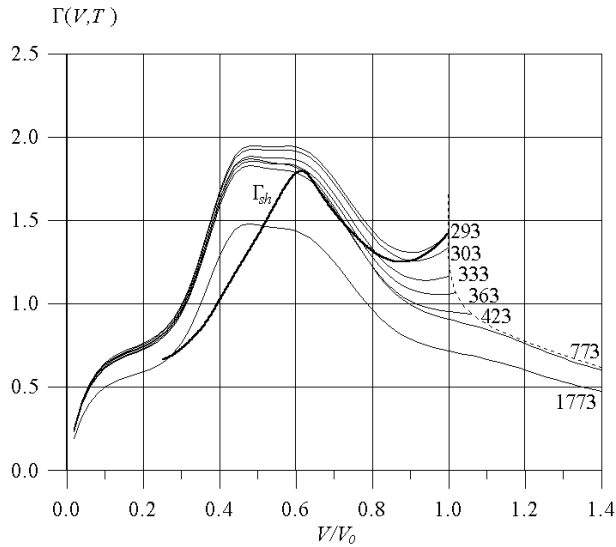


Рис. 3. Функция Грюнайзена  $\Gamma(V, T)$  в зависимости от относительного объема при различных температурах (К). Линия  $\Gamma_{sh}$  — функция Грюнайзена вдоль ударной адиабаты

$$\begin{aligned}
 p_p(\rho) &= A \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left[ b \left( 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right) \right] - K \left( \frac{V_0}{V} \right)^{4/3} + \delta p_p(V), \\
 u_p(\rho) &= 3AV_0 b^{-1} \exp \left[ b \left( 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right) \right] - 3KV_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{1/3} + \delta u_p(V).
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Неизвестные  $A$ ,  $b$ ,  $K$  в уравнениях (22) определялись по системе экспериментальных точек с использованием закона сохранения энергии на фронте ударной волны [1, 2] и соотношений, связывающих значения давления и адиабатической скорости звука  $C_0 = 1483$  м/с, при нормальных условиях:

$$A = 0.9730 \cdot 10^9 \text{ Па}, \quad K = 1.836 \cdot 10^9 \text{ Па}, \quad b = 10.36.
 \tag{23}$$

В области плотностей, меньших  $1 \text{ г/см}^3$ , для согласования экспериментальных и расчетных изотерм (Рис. 4) в упругих составляющих давления и внутренней энергии (22) введены уточняющие поправки  $\delta p_p(V)$  и  $\delta u_p(V)$ .

Для проверки правильности построенного уравнения состояния проведен сравнительный анализ расчетных зависимостей, полученных на его основе, и имеющихся экспериментальных данных по изотермической [3, 8, 9] и ударной [7, 10, 11] сжимаемости воды, а также расчетов по уравнениям



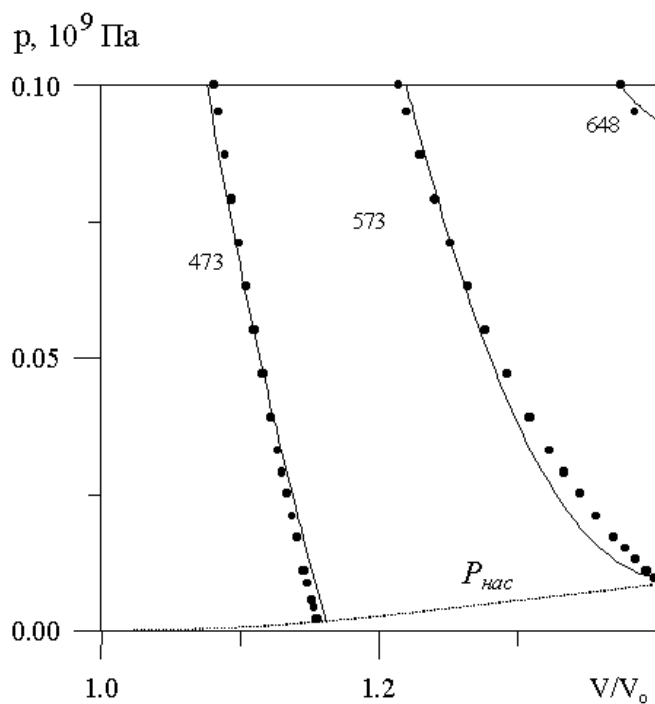


Рис. 4. Расчетные изотермы давление — относительный объем  $p(V)$  при различных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ); экспериментальные точки соответствуют С. Л. Ривкин и др. (1980) [3]

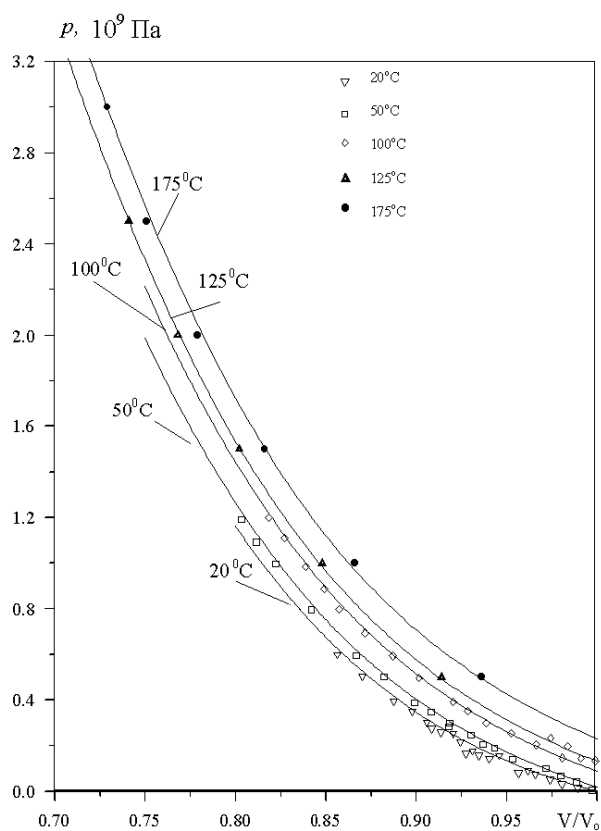


Рис. 5. Расчетные изотермы давление — относительный объем  $p(V)$  при различных температурах ( $^\circ\text{C}$ ); экспериментальные точки соответствуют G. Gurtman et al. (1971) [7]

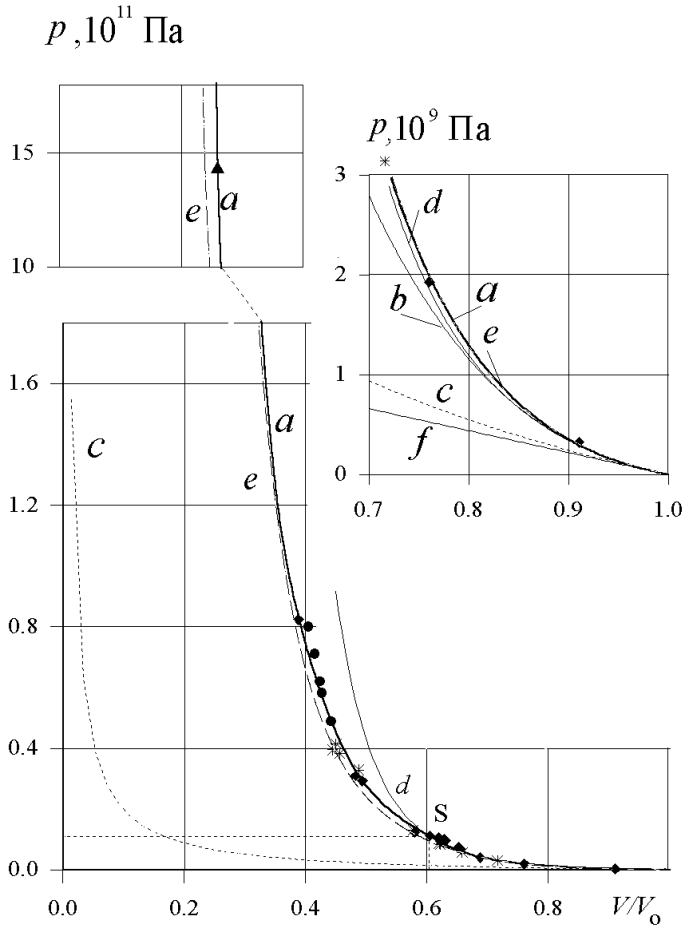


Рис. 6. Зависимость давления ударного сжатия от относительного объема  $p_{sh}(V)$ ;  $a$  — расчетная ударная адиабата;  $b$  — изотерма при  $T = 293 \text{ К}$ ;  $c$  — линейное по плотности уравнение состояния;  $d$  — уравнение состояния в форме Тэта;  $e$  — ударная адиабата F. Ree (1976);  $f$  — касательная в точке  $V/V_0 = 1$ ; точки — экспериментальные данные [10,12]

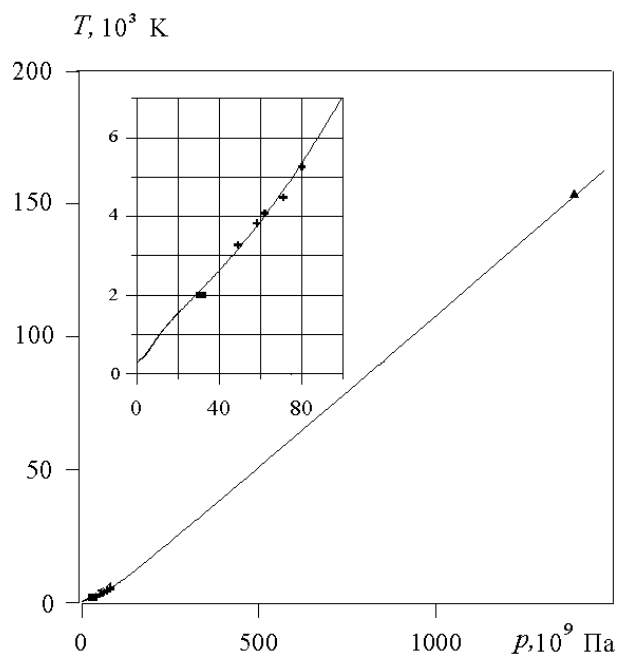


Рис. 7. Зависимость температуры на фронте ударной волны от давления  $T(p)$ .  
Точки — экспериментальные данные Lyzenga G. et al. (1982), Rogers F. (1997) [11,13]

состояния других авторов [12, 13]. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показано на Рис. 2–7.

Предлагаемая в настоящей работе аналитическая форма уравнения состояния воды в форме Ми–Грюнайзена с Борн–Майеровским потенциалом упругого взаимодействия (22), (23) и двухпараметрическими функциями для средней теплоемкости  $\bar{c}_V(V, T)$  (19) и функции Грюнайзена  $\Gamma(V, T)$  (21), способна в достаточной степени достоверно описывать имеющиеся экспериментальные данные по ударной и статической сжимаемости воды, а именно определять значения давления, плотности, температуры, скорости ударного фронта и так далее до давлений сжатия  $p < 2 \cdot 10^{12}$  Па, плотностей  $0.7 \cdot 10^3 < \rho < 3.8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и температур вплоть до  $T \approx 1.5 \cdot 10^5$  К. В области сверхсильных ударных волн ( $p > 10^{12}$  Па) может потребоваться учет электронных составляющих и вклада ангармонических колебаний атомов.

## Список литературы

- [1] Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968.
- [2] Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987.
- [3] Ривкин С. Л., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980.
- [4] Whalley E. High-density amorphous ice // Water and Aqueous Solutions / Ed. by Neilson G. W., Enderby J. E. Univ. of Bristol Adam Hilger. 1985. P. 105–113.
- [5] Giauque W. F., Stout J. W. The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273<sup>0</sup> K // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1144–1150.
- [6] Kell G. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere // Journal of Chemical and Engineering data. 1967. V. 12, № 1. P. 66–69.
- [7] Gurtman G. A., Kirsch J. W. and Hasting C. R. Analytical Equation of State for Water Compressed to 300 Kbar // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, № 2. P. 851–857.
- [8] Grindley T., Lind J. E. PVT Properties of Water and Mercury // J. Chem. Phys. 1971. V. 54, № 9. P. 3983–3989.

- 
- [9] Амирханов Х. И., Степанов Г. В., Алимбеков Б. Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Дагестанский филиал АН СССР. Махачкала: АН СССР, 1969.
- [10] Трунин Р. Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // Успехи физических наук. 1994. Т. 164, № 11. С. 1215–1237.
- [11] Lyzenga G. A., Ahrens T. J., Nellis W. J., Mitchell A. C. The temperature of shock-compressed water // J. Chem. Phys. 1982. V. 76, № 12. P. 6282–6286.
- [12] Ree F. H. Equation of State of Water. Lawrence Livermore laboratory. Rept. UCRL-52190. 1976.
- [13] Rogers F. J., Young D. A. Validation of the activity expansion method with ultrahigh pressure shock equation of state // Physical Review E. 1997. V. 56, № 5. P. 5876–5883.