

Термодинамическая теория уравнения состояния вещества

© М.Ф. Сарры

Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607190 Саров, Нижегородская область, Россия

(Поступило в Редакцию 4 апреля 1995 г. В окончательной редакции 15 апреля 1998 г.)

Дается универсальный вывод термодинамических уравнений, основанный на совместном рассмотрении точных соотношений для любого вещества — теоремы вириала, ударной адиабаты и дифференциального термодинамического тождества, связывающего термическое и калорическое уравнения состояния вещества. Эта комбинация позволяет свести основную задачу термодинамики к краевой задаче математической физики. Для классических систем получены аналитические зависимости $T_s = T(P_s, \rho_s)$ и $T_s = T(D, u)$.

Введение

В рамках термодинамики невозможно получить уравнение для вычисления термодинамических параметров вещества, и это невозможно сделать даже в случае простейшей термодинамической системы — идеального газа с постоянной теплоемкостью, т. е. совершенного газа (СГ), поскольку термодинамика дает лишь термодинамические тождества, связывающие одни термодинамические параметры рассматриваемой системы с другими. Так, тождество

$$dE_c(V, T = 0) = -P_c(V, T = 0)dV, \quad (1)$$

справедливое для любой холодной системы, позволит вычислить, например, ее внутреннюю холодную энергию $E_c(V)$ (или ее холодное давление $P_c(V)$) лишь в том случае, когда из нетермодинамических источников будет известна функция ее холодного давления $P_c(V)$ (или, наоборот, $E_c(V)$), поскольку тогда тождество (1) можно проинтегрировать и найти решение для $E_c(V)$

$$E_c(V) = E_c(V_0) - \int_1^2 P_c(V)dV; \quad 1 \equiv V_0, \quad 2 \equiv V,$$

$$E(V, T) \equiv E_c(V, T = 0) + E_t(V, T);$$

$$P(V, T) \equiv P_c(V, T = 0) + P_t(V, T), \quad (1a)$$

если же задана $E_c(V)$, то $P_c(V) = -dE_c(V)/dV$ согласно (1). Именно с целью получения информации из нетермодинамических источников и приходится чаще всего привлекать статистическую физику. В итоге термодинамические функции вещества оказываются выраженными через сугубо статистические понятия, например через двухчастичные функции распределения $n_2(r)$ [1,2]

$$E(V, T) = (3/2)RT + (V/2) \int U(r)n_2(r)4\pi r^2 dr, \quad (2)$$

$$VP(V, T) = RT - (V/6) \int r[\partial U(r)/\partial r]n_2(r)4\pi r^2 dr. \quad (3)$$

Эти формулы пригодны для описания классических систем [1] (т. е. таких, для которых их кинетическую

энергию можно отождествить с кинетической энергией хаотического движения их частиц), если закон двухчастичного взаимодействия их структурных единиц (электронов, атомов, . . .) и двухчастичная функция распределения известны и могут быть взяты в виде

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|); \quad n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow n_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Таким образом, для построения термодинамики таких систем достаточно знать лишь $U(r)$ и $n_2(r)$. Однако на деле попытка даже весьма приближенного вычисления $n_2(r)$ оказывается весьма сложной задачей и в этом случае. Ниже излагается подход, приводящий к чисто термодинамическим дифференциальным или интегродифференциальным (по желанию) уравнениям для давления $P(V, T)$ и внутренней энергии $E(V, T)$ изучаемой термодинамической системы, т. е. задача вычисления $P(V, T)$ и $E(V, T)$ сведена к решению соответствующей краевой задачи математической физики. Идея этого подхода [3] состоит в превращении дифференциального тождества

$$T(\partial P/\partial T)_v = (\partial E/\partial V)_T + P(V, T), \quad (4)$$

связывающего две термодинамические функции системы — ее внутреннюю энергию и давление в дифференциальное уравнение для одной из них путем привлечения нетермодинамических соотношений.

Общие уравнения для давления и внутренней энергии

Одним из таких соотношений, широко используемых в теории уравнения состояния (УС) вещества, может служить чисто феноменологическая связь между тепловым давлением системы и ее тепловой внутренней энергией

$$P_t(V, T) = \Gamma(V)[E_t(V, T)/V], \quad (5)$$

которую предложили Ми и Грюнайзен [4,5]. Из этого соотношения можно выразить как производную $(\partial E_t/\partial V)_T$, так и производную $(\partial P_t/\partial T)_v$ и потом

подставить их (поочередно!) в тепловой аналог тождества (4) [3]

$$T(\partial P_i/\partial T)_v = (\partial E_i/\partial V)_T + P_i(V, T) \quad (4a)$$

с целью получения уравнения для $P_i(V, T)$ или $E_i(V, T)$ соответственно. Эти уравнения имеют вид (обозначение: $\varkappa(V) \equiv (\Gamma + \Gamma^2 - d\Gamma/d \ln V)/\Gamma^2$)

$$(\partial \ln P_i/\partial \ln T)_v - [1/\Gamma(V)](\partial \ln P_i/\partial \ln V)_{T \neq 0} = \varkappa(V),$$

$$(\partial \ln E_i/\partial \ln T)_v - [1/\Gamma(V)](\partial \ln E_i/\partial \ln V)_{T \neq 0} = 1. \quad (6)$$

Для однозначного решения этих уравнений необходимо задать краевые условия $P_i(V, T_0) \equiv f(V)$ или $P_i(V_0, T) \equiv \varphi(T)$, где $f(V)$ и $\varphi(T)$ — известные функции (например, взятые из опытных данных или иных соображений), и $\Gamma(V)$; аналогичные условия нужно задать и при решении уравнения для $E_i(V, T)$. Уравнения (6) можно записать в виде интегро-дифференциальных

$$P_i(V, T) = P_i(V, T_0)$$

$$+ [\varkappa(V) + (1/\Gamma)\partial/\partial \ln V] \int_1^2 P_i(V, x) dx/x,$$

$$E_i(V, T) = E_i(V, T_0) + [1 + (1/\Gamma)\partial/\partial \ln V] \int_1^2 E_i(V, x) dx/x;$$

$$1 \equiv T_0; \quad 2 \equiv T. \quad (6a)$$

Для $E_i(V, T)$ можно написать уравнение и с другой граничной кривой

$$E_i(V, T) = E_i(V_0, T) - [1 - \partial/\partial \ln T] \int_1^2 E_i(x, T) [\Gamma(x)/x] dx;$$

$$1 \equiv V_0; \quad 2 \equiv V. \quad (6b)$$

Для тепловой части давления подобная формула выглядит сложнее.

К найденным $P_i(V, T)$ и $E_i(V, T)$ нужно еще добавить их холодные части $P_c(V)$, $E_c(V)$ для получения полных функций $P(V, T)$, $E(V, T)$

$$P(V, T) = P_c(V, T = 0) + P_i(V, T);$$

$$E(V, T) = E_c(V, T = 0) + E_i(V, T). \quad (7)$$

В качестве другого нетермодинамического соотношения можно было бы взять теорему вириала (ТВ) [3] (см. формулу (П4) в Приложении), но в общем случае она неудобна из-за того, что включает в себя кроме всей внутренней энергии еще и ее кинетическую часть, т.е. ТВ в общем случае имеет вид $F(P, E, E_{\text{kin}}, V) = 0$ и именно в том состоит ее неудобство: уравнения придется писать раздельно для кинетических и потенциальных частей давления и энергии, а это порождает дополнительные трудности с заданием краевых условий. С этой

точки зрения наиболее удобным нетермодинамическим соотношением оказывается ударная адиабата (УА) [4,5]

$$2(E_s - E_0) = (P_s + P_0)(V_0 - V_s). \quad (8)$$

Здесь P_s , E_s и V_s суть термодинамические параметры ударного состояния вещества и они безусловно должны удовлетворять тождеству (4). Из (8) можно выразить нужные производные для превращения (4) в уравнение для $P(V, T)$ или $E(V, T)$ (для твердого тела можно положить $P_0 = 0$)

$$2(\partial P/\partial \ln T)_v = P - P_0 - [\partial P/\partial \ln(V_0 - V)]_T \quad (9)$$

и такое же уравнение для внутренней энергии

$$2(\partial E/\partial \ln T)_v = 2(E - E_0) - [\partial E/\partial \ln(V_0 - V)]_T - (V_0 - V)P_0. \quad (10)$$

Эти уравнения можно преобразовать в интегро-дифференциальные

$$P(V, T) = P(V, T_0) + (1/2)[1 - \partial/\partial \ln(V_0 - V)]$$

$$\times \int_1^2 P(V, x) dx/x - (1/2)P_0 \ln(T/T_0);$$

$$1 \equiv T_0; \quad 2 \equiv T, \quad (9a)$$

$$E(V, T) = E(V, T_0) + [1 - (1/2)\partial/\partial \ln(V_0 - V)]$$

$$\times \int_1^2 E(V, x) dx/x - [E_0 + (1/2)(V_0 - V)P_0] \ln(T/T_0);$$

$$1 \equiv T_0; \quad 2 \equiv T. \quad (10a)$$

Уравнения типа (9a), (10a), но с интегралами по объему имеют вычислительные особенности. Например, уравнение типа (9a) для давления ($1 \equiv V_0$; $2 \equiv V$)

$$P(V, T) = P(V_0, T) + [1 - 2\partial/\partial \ln T]$$

$$\times \int_1^2 P(T, t) dt/(t - V_0) - P_0 \ln[(V - V_0)/(V_0 - V_0)]$$

и аналогично для внутренней энергии вещества. Уравнения (9), (10) или их интегро-дифференциальные формы наиболее приемлемы, поскольку они дают полные функции и для своего однозначного решения также требуют граничных кривых для полных функций $P(V, T_0)$, $E(V, T_0)$.

Есть, однако, системы, ТВ для которых позволяет получить полные уравнения для их давления и внутренней энергии. Это — уже упоминавшиеся классические системы [1]. Их кинетическую энергию можно написать в виде

$$E_{\text{kin}}(T) = RT/(\gamma - 1), \quad (11)$$

и тогда ТВ (П4) для них примет вид

$$3PV = 3RT + [E(V, T) - RT/(\gamma - 1)]\Sigma_{nn}. \quad (12)$$

Отсюда сразу находится нужная для превращения тождества (4) в уравнение изотермическая производная

$$(\partial E/\partial V)_T = (3/\Sigma_{nn})[P + V(\partial P/\partial V)_T]. \quad (13)$$

Подстановка этого выражения в тождество (4) дает одно линейное дифференциальное уравнение первого порядка относительно давления системы

$$\begin{aligned} (\partial \ln P/\partial \ln T)_V - \varkappa_1(\partial \ln P/\partial \ln V)_T &= \varkappa_2, \\ \varkappa_1 &\equiv (3/\Sigma_{nn}); \quad \varkappa_2 \equiv (3 + \Sigma_{nn})/\Sigma_{nn}. \end{aligned} \quad (14)$$

Совершенно аналогично, исключая из тождества (4) давление и его изохорическую производную с помощью ТВ (12), легко получить одно уравнение первого порядка относительно внутренней энергии системы

$$(\partial \ln E/\partial \ln T)_V - \varkappa_1(\partial \ln E/\partial \ln V)_T = 1. \quad (15)$$

Здесь стоит еще отметить, что из выражения (12) для ТВ можно извлечь связь между $P_c(V)$ и $E_c(V)$, достаточную для замыкания соотношения (1) (о размерностном способе вычисления $P_c(V)$ и $E_c(V)$ см. Приложение 2).

Аналитическое решение уравнения для давления

Может оказаться полезным в целях иллюстрации хотя бы частично решить аналитически, например, уравнение (14) для давления при условии, что функция $P(V, T_0) \equiv f(V)$ задана. Подобные уравнения можно решать двумя способами: методом характеристик и методом разделения переменных. Для решения уравнения (14) методом характеристик удобно переписать его в эквивалентном виде

$$T(\partial P/\partial T)_V - \varkappa_1 V(\partial P/\partial V)_T = \varkappa_2 P. \quad (14a)$$

Уравнения характеристик этого уравнения суть $(dT/ds) = T$; $(dV/ds) = -\varkappa_1 V$. Их решения: $T(s) = C_1 \exp(s)$; $V(s) = C_2 \exp(-\varkappa_1 s)$. Для определения C_1 и C_2 можно считать $s = 0$ и, вводя новые координаты s и t , потребовать, чтобы s изменялось вдоль характеристики, а t — вдоль оси объемов (плоскость с абсциссой V и ординатой $T \equiv$ плоскость (V, T)). Эти условия действительно выполнимы, поскольку в случае линейных уравнений первого порядка начальное условие, заданное в некоторой точке оси V , переносится в плоскости (V, T) вдоль лишь одной линии — характеристики. Этим условиям на s и t отвечают зависимости $T(s) = T_0 \exp(s)$; $V(s) = t \exp(-\varkappa_1 s)$. Исключая в этих уравнениях параметр s , легко получить t — параметрическое уравнение характеристик в плоскости (V, T)

$$T(V; T) = T_0(t/V)^{1/\varkappa_1}. \quad (16)$$

Вдоль характеристик (16) для P получается уравнение

$$(dP/ds) = \varkappa_2 P \rightarrow P(s; t) = P(s = 0; t) \exp(\varkappa_2 s),$$

и поэтому решение исходного уравнения (14a) в плоскости (V, T) есть

$$P(V, T) = f[V(T/T_0)^{\varkappa_1}](T/T_0)^{\varkappa_2}. \quad (17)$$

Для решения уравнения (14) методом разделения переменных удобно его переписать в ином эквивалентном виде

$$\begin{aligned} (1/\varkappa_2)(\partial \ln P/\partial \ln T)_V, \\ - (\varkappa_1/\varkappa_2)(\partial \ln P/\partial \ln V)_T = 1. \end{aligned} \quad (14b)$$

Если искать его решение в специальном виде $P(V, T) = \Phi_1(V)\Phi_2(T)$, то предыдущее уравнение примет вид $T\Phi_2'/\Phi_2 = \varkappa_2 + \varkappa_4 V\Phi_1'/\Phi_1 \equiv \lambda$. Отсюда легко получить

$$\Phi_1(V) = \Phi_1(V_0)(V/V_0)^{\varkappa_5}; \quad \Phi_2(T) = \Phi_2(T_0)(T/T_0)^\lambda,$$

где введены обозначения: $\varkappa_2 = 1 + \varkappa_1$; $\varkappa_3 \equiv (\varkappa_1/\varkappa_2)$; $\varkappa_4 \equiv \varkappa_2 \varkappa_3$; $\varkappa_5 \equiv (\lambda - \varkappa_2)/\varkappa_4$.

Тогда полное аналитическое решение уравнения (14b) имеет вид

$$P(V, T) = P_0(V/V_0)^{\varkappa_5}(T/T_0)^\lambda, \quad P_0 \equiv P(V_0, T_0). \quad (18)$$

Граничное условие $P(V, T_0) = f(V)$ позволяет вычислить постоянные λ и P_0 . Действительно, из граничного условия в форме

$$P_0(V/V_0)^{\varkappa_5} = f(V) \equiv A(V/V_0)^q \quad (19)$$

прямо следуют два равенства: $P_0 = A$, $\varkappa_5 = q$, поскольку соотношение (19) должно выполняться при произвольных V . Равенство $\varkappa_5 = q$ в свою очередь определяет параметр разделения $\lambda = \varkappa_1 q + \varkappa_2$. Тогда полное решение примет вид

$$P(V, T) = f(V)(T/T_0)^{q\varkappa_1 + \varkappa_2}. \quad (20)$$

В этом решении, которое можно сравнить с решением (17), температурная зависимость выделена в явном виде. Этот факт можно использовать для получения из тождества (4) явного выражения и для внутренней энергии

$$\begin{aligned} E(V, T) &= E(V_0, T) \\ &+ (q + 1)\varkappa_1(T/T_0)^{q\varkappa_1 + \varkappa_2} \int_{V_0}^V f(V)dV. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь неизвестна лишь $E(V_0, T)$ и ее опять необходимо брать из опыта. Таким образом, для однозначного вычисления давления $P(V, T)$ и внутренней энергии $E(V, T)$ классической системы необходимо задать два крайних условия типа $P(V, T_0) \equiv f(V) \equiv A(V/V_0)^q$ и $E(V_0, T) \equiv \chi(T)$.

Температура адиабатически сжатого вещества

Особое место в адиабатических ($dQ = dE + PdV = 0$) сжатиях занимает вопрос о температуре вещества, достигаемой в этих сжатиях. В случае СГ имеются точные теоретические формулы для его температуры: плавное (статическое) адиабатическое сжатие СГ

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \rightarrow T = T_0(\rho/\rho_0)^{\gamma-1} = T_0\sigma^{\gamma-1}$$

ударное (динамическое) адиабатическое сжатие СГ

$$T = T_0 P'(\kappa + P')/(\kappa P' + 1);$$

$$\kappa = (\gamma + 1)/(\gamma - 1); \quad P' = P/P_0. \quad (23)$$

В случае же плавного адиабатического сжатия произвольного тела имеется лишь квадратурная формула для вычисления его температуры [3,4]

$$T = T_0 \exp \left[- \int_1^2 (\partial P / \partial E)_v dV \right]$$

$$= T_0 \exp \left[- \int_1^2 (\partial P_t / \partial E_t)_v dV \right]; \quad 1 \equiv V_0; \quad 2 \equiv V \quad (24)$$

и для фактического ее вычисления необходимо иметь давление как функцию объема и энергии $P = P(V, E)$ в статическом процессе (вдоль адиабаты Пуассона). Только в случае СГ эта функция известна

$$E(V, P) = VP/(\gamma - 1) \rightarrow P = (E/V)(\gamma - 1), \quad (25)$$

где $(\gamma - 1)$ — коэффициент Грюнайзена для СГ.

Тогда изэнтропа (24) переходит в (22). Если же использовать соотношение Ми–Грюнайзена (5), то можно немного упростить изэнтропу (24)

$$T = T_0 \exp \left[- \int_1^2 \Gamma(V) dV / V \right]; \quad 1 \equiv V_0; \quad 2 \equiv V. \quad (26)$$

Представляется важным, что комбинация ТВ (12) классических систем с УА (8), которая справедлива для любого вещества и в любом его агрегатном состоянии, позволяет чисто аналитически вычислить температуру и ударно сжатой классической системы, если, разумеется, иметь P_s и V_s . Здесь надо отметить, что в фейнмановских формулах (2)–(3) в качестве E_{kin} взято не выражение (11), а выражение $E_{\text{kin}} = (3/2)RT$, т.е. E_{kin} системы из таких структурных единиц, для которых $\gamma = 5/3$; это связано, по Фейнману, с тем, что в случае конденсированных классических систем реально учесть наличие у их структурных единиц внутренних степеней свободы (именно с ними и связано конкретное значение γ) ”весьма затруднительно”. Поэтому он считает, что такие

системы состоят из частиц инертных газов и, полагая $\gamma = 5/3$, что у их структурных единиц имеются только поступательные степени свободы. Если в ТВ (12) тоже положить $\gamma = 5/3$, взять еще и чисто кулоновский потенциал (тогда надо положить $\Sigma_n = 1$), то ТВ (12) примет совсем простой вид

$$6PV = 2E + 3RT. \quad (12a)$$

Тогда, комбинируя это соотношение с УА (8), можно получить

$$T_s - T_0 = (7V_s - V_0)P_s/3R, \quad (27)$$

где данные P_s и V_s должны браться из ударных опытов, $V_0 = 10^{-6}(\mu/\rho)m^3$ — молярный объем вещества, μ — его молярная масса в граммах (численно она равна его молекулярной массе), ρ — его нормальная плотность в $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, разность $(T_s - T_0)$ — в К или °С.

Для случая ТВ (12) можно аналогичным образом получить

$$T'_s = 1 + \{(\gamma - 1)\Sigma_n n / 2[3(\gamma - 1) - \Sigma_n n]\}$$

$$\times (P_0 V_0 / RT_0) \{ (P'_s V'_s - 1) \}$$

$$\times [(6 + \Sigma_n n) / \Sigma_n n] - (P'_s - V'_s) \}. \quad (28)$$

В (28) введены обозначения $P'_s \equiv P_s/P_0$, $V'_s \equiv V_s/V_0$. Если в (28) перейти к СГ (для чего надо $\Sigma_n \rightarrow \infty$), то это выражение примет известный вид [4]

$$T'_s = 1 + [(\gamma - 1)P_0 V_0 / 2RT_0] [(1 - P'_s V'_s) + (P'_s - V'_s)]. \quad (23a)$$

Для сильной ударной волны (УВ) формула (28) примет вид

$$T'_s = (1/2) \{ (\gamma - 1) / [3(\gamma - 1) - \Sigma_n n] \}$$

$$\times (P_0 V_0 / RT_0) [(6 + \Sigma_n n) V'_s - \Sigma_n n] P'_s. \quad (29)$$

Для случая СГ формула (29) дает известный результат [4]

$$T'_s = [(\gamma - 1) / (\gamma + 1)] P'_s, \quad (30)$$

поскольку в этом случае $V' \approx (\gamma - 1) / (\gamma + 1) \rightarrow 1 - V' = 2 / (\gamma + 1)$. Для твердого тела (тогда можно взять $P_0 \approx 0$) формула (29) примет вид

$$T_s = (1/2R) \{ (\gamma - 1) / [3(\gamma - 1) - \Sigma_n n] \}$$

$$\times [(6 + \Sigma_n n) V_s - V_0 \Sigma_n n] P_s. \quad (31)$$

Наконец, можно получить и другое (кинематическое) выражение для избытка температуры, вызванного ударным сжатием твердого тела (D и u — соответственно скорость УВ и массовая скорость вещества за УВ; см. следующий раздел).

$$T_s - T_0 = (1/\nu R \Sigma_n n) \{ 3D - [(6 + \Sigma_n n) / 2] u \} u,$$

$$\nu \equiv [3(\gamma - 1) - \Sigma_n n] / (\gamma - 1), \quad (32)$$

аналогичное термодинамическому выражению (28). Если в формуле (32) перейти к $\gamma = 5/3$ и кулоновскому потенциалу ($\Sigma_n = 1$), то она примет вид

$$T_s - T_0 = (1/R)[2D - (7/3)u]u. \quad (32a)$$

Если в формуле (28) использовать потенциал Леннарда-Джонса [2]

$$U(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|) = A_1/r^{12} - A_2/r^6, \quad (33)$$

где $A_1, A_2 > 0$, $\Sigma_n n = 18$, то (28) примет вид

$$\begin{aligned} T'_s &= 1 + \{3(\gamma - 1)/[(\gamma - 1) - 6]\}(P_0 V_0 / RT_0) \\ &\times [(4/3)(P'V' - 1) - (P' - V')] \\ &\approx 1 + [(\gamma - 1)/(\gamma - 7)](P_0 V_0 / RT_0) \\ &\times [4P'V' - 3P'] \rightarrow T_s - T_0 = [4(\gamma - 1)/(\gamma - 7)R] \\ &\times [(V/V_0) - 0.75]V_0 P_s. \end{aligned} \quad (34)$$

Эта формула позволяет оценить то сжатие, с которого начинает "работать" потенциал Леннарда-Джонса, — это $(V/V_0) < 0.75$, если $\gamma < 7$. Однако отрицательную разность $(T_s - T_0) < 0$ допускает и выражение (28), если выполнено определенное соотношение между его параметрами γ и $\Sigma_n n$. Хотя этот эффект своей необычностью и напоминает ситуацию, имеющую место при резком растяжении резиновой ленты [6], его, скорее всего, надо использовать как дополнительное условие на фактически возможный вид связи между внутренними параметрами $\Sigma_n n$ и γ (если фактический центральный двухчастичный потенциал $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ действительно точно представим в виде $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \equiv U(r) = \Sigma_n A_n / r^n$). Этого эффекта, разумеется, нет при ударном сжатии СГ, где нет и параметра $\Sigma_n n$, связанного с наличием взаимодействия в системе.

Ударная адиабата и уравнение состояния вещества

В настоящее время построение различных теоретических моделей УС (в основном в одночастичном приближении) представляет собой весьма сложную и не очень-то внутренне согласованную схему: полную энергию, внутреннюю или свободную, приходится строить из отдельных "кусков", к тому же частично взятых в разных приближениях, и единственным достоинством такой схемы является формальная термодинамическая согласованность, поскольку все остальное получается лишь соответствующим дифференцированием. Теоретически построенные УС, разумеется, нуждаются в сравнении с опытом. Но эксперименты по плавному самоподобному сжатию (они относятся к температурам порядка десятых долей eV и давлениям порядка нескольких единиц Mbar; $1 \text{ eV} = 11\,600 \text{ K}$; $1 \text{ bar} = 10^6 \text{ din/cm}^2 = 10^5 \text{ Pa} \approx 1.02 \text{ kgf/cm}^2 \equiv 1.02 \text{ ат}$)

$\approx 0.98 \text{ atm}$) пока еще не охватывают диапазон температур и давлений, требуемых к настоящему времени (десятки eV и десятки же Mbar). Поэтому основным источником опорных данных становятся опытные результаты по ударному сжатию веществ [7,8], которое, разумеется, трудно считать самоподобным (скорее оно одномерно). Такое сжатие будет близким к самоподобному, если ударное давление столь велико, что вклад сдвиговых напряжений (вклад жесткости) становится пренебрежимо малым. При этом степень объемного сжатия вещества в основном определяется кулоновским взаимодействием его электронов, тогда как его твердость (значения модулей сдвига) — кулоновским взаимодействием его ядер. Точки опытной УА всеми используются в качестве теста. Для этого по теоретически найденным выражениям для внутренней энергии и давлению строят теоретическую УА путем численного решения уравнения УА (8) (если туда подставить теоретически найденные выражения для $E = E(\rho, T)$ и $P = P(\rho, T)$, то уравнение для УА примет вид $F(\rho, T) = 0$); ищут решение уравнения $F(\rho, T) = 0$ относительно T_i , задавая ρ_i . Потом вычисляют $P_i = P(\rho_i, T_i)$ по теоретически найденному УС $P = P(\rho, T)$. Точка пересечения прямых $\rho = \rho_i$ и $P = P_i$ дает i -ю точку теоретической УА. На построенную таким способом УА наносят точки опытной УА и судят о приемлемости теоретически вычисленных $E = E(\rho, T)$ и $P = P(\rho, T)$. Опытную УА можно использовать и для непосредственного извлечения из нее и самого УС вещества. Более того, первоначально основная цель создания и измерения высоких давлений как раз и состояла именно в установлении фактического УС вещества в области высоких давлений, температур и плотностей. Такой подход к использованию опытной УА подробно изложен в [4,5].

Опытные данные по ударному сжатию вещества обычно приводятся в виде отдельных точек в плоскости (ρ, P) или (σ, P) , $\sigma \equiv \rho/\rho_0$ и вычисляются эти точки с помощью только двух соотношений

$$P = P_0 + uD\rho_0; \quad \sigma = D/(D - u)$$

$$\text{(для твердого тела } P = uD\rho_0), \quad (35)$$

следующих из формул [4,5,9]

$$(V_0 - V)D^2 = (P - P_0)V_0^2;$$

$$u = [(V_0 - V)(P - P_0)]^{1/2} = (P - P_0)/D\rho_0, \quad (36)$$

которые связывают кинематические величины D , u процесса ударного сжатия вещества с его термодинамическими величинами в этом же процессе. Здесь D — скорость УВ по еще невозмущенному веществу, u — скорость увлечения вещества УВ за ее фронтом (при этом полная удельная энергия увлеченного вещества $= E + u^2/2$). В опытах по ударному сжатию вещества измеряются лишь эти две кинематические величины: D — непосредственно, u — косвенно. Само уравнение $f(D, u) = 0$ называют кинематической УА

вещества. В общем случае это соотношение неизвестно в отличие от ее термодинамической УА (8). Соотношение (8) содержательно лишь тогда, когда известна функция $E = E(V, P)$, тогда УА примет явный вид $P = P(V)$. Фактически же лишь для СГ известен точный вид функции $E = E(V, P)$: она есть $E = VP/(\gamma - 1)$. Поэтому явный вид термодинамической УА для СГ таков [4–5,9]:

$$P(V; T) = P_0(GV_0 - V)/(GV - V_0); \quad G \equiv (\gamma + 1). \quad (37)$$

Что же касается кинематической УА, то в литературе [4–5,9] почему-то нет ее уравнения даже для СГ, хотя для нее, как уже только что отмечалось, точно известна функция $E = E(V, P)$. И это тем более странно, поскольку экспериментаторы почти всегда графически представляют свои результаты именно в виде кинематической УА, т.е. в виде зависимости $D = D(u)$, а не в виде термодинамической УА $P = P(V)$. Кинематическая УА даже для СГ в отличие от его термодинамической в явном виде не выражается

$$D^2 - D(\gamma + 1)u/2 = \gamma P_0 V_0. \quad (38)$$

Эта формула следует из (35) и (8) (или из УА (37) для СГ), если внутреннюю энергию, давление и объем газа выразить только через кинематические величины ($E = [P_0 + uD/V_0](D - u)V_0/(\gamma - 1)D$ лишь для СГ; $P_0 + P = 2P_0 + uD/V_0$, $V_0 - V = uV_0/D$ — эти связи верны для любого тела) и подставить их в (37).

Кинематическую УА даже в неявном виде, т.е. в виде $f(D, u) = 0$, и даже для классической системы невозможно получить в отличие от термодинамической УА (8), известной для произвольной системы. Однако, безусловно, полезно будет записать ее, используя связи (35), ТВ (12) и УА (8), хотя бы в виде $f(D, u, T) = 0$ (то же, разумеется, можно сделать и для термодинамической УА классической системы). Эта запись имеет вид

$$\begin{aligned} (6/\Sigma_n n)D^2 u + \{2\nu R(T - T_0) - [(6 + \Sigma_n n)/\Sigma_n n]u^2\}D \\ - 2P_0 V_0[(3 + \Sigma_n n)/\Sigma_n n]u = 0, \\ \nu \equiv [3(\gamma - 1) - \Sigma_n n]/(\gamma - 1). \end{aligned} \quad (39)$$

Теперь видно, что для твердого тела ($P_0 \approx 0$) кинематическая УА (39) принимает почти явный вид $D = D(u, T)$

$$D(u) = [(6 + \Sigma_n n)/6]u - (1/3)\nu R(T - T_0)\Sigma_n n(1/u). \quad (40)$$

Если по каким-либо причинам второй член в (40) окажется мал, то $D(u)$ будет линейной функцией скорости u . Такая зависимость действительно обнаружена в опытах по ударному сжатию твердых тел и она неплохо выполняется для многих из них вне окрестности их фазовых переходов (ФП).

Теперь несколько слов о том, почему для твердого тела можно не учитывать P_0 — это обычно атмосферное давление. Из формулы для давления СГ $P = (N/V)kT$

видно, что тепловое давление в конденсированных средах должно быть примерно во столько раз больше, чем в газе, во сколько раз больше плотность (N/V) их структурных единиц. Но газ развивает давление в одну атмосферу (atm) при комнатной температуре ($T = 300$ К) и при (N/V) порядка 10^{19} в см^3 (т.е. порядка числа Лошмидта $2.69 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$). В конденсированных же средах число структурных единиц (например, атомов, молекул) порядка 10^{23}см^{-3} (порядка числа Авогадро $[(N/V) = N_A/\mu]$). Поэтому тепловое давление здесь при той же температуре примерно в 10^4 раз больше.

О двучленном представлении термодинамических величин

В вопросах, связанных с теоретическими расчетами УС вещества, часто прибегают [4,5] к разделению его внутренней энергии и давления на холодные и тепловые части, как это сделано в (1а). Наиболее широкое применение это разбиение получило в теории термодинамической УА. Это связано с тем, что, как уже отмечалось выше (см. (8)), общий вид этой УА известен только в неявной форме $f(E, P, V) = 0$ (см. (8)), поскольку функция $E = E(V, P)$, необходимая для получения явной формы $P = P(V)$ УА, точно известна только для СГ. Поэтому в общем случае пытаются как-то все же выразить E , фигурирующую в (8), через P для получения зависимости типа $E = E(V, P)$, но независимую от $f(E, P, V) = 0$, т.е. от (8), чтобы замкнуть последнюю относительно лишь P и V . Для этого, за неимением ничего более подходящего (ТВ, к сожалению, дает не $E = E(V, P)$, а $E = E(V, P, E_k)$), обычно прибегают к использованию соотношения Ми–Грюнайзена $P_t = \Gamma(V)E_t/V$ (см. (5)), которое затем и вынуждает вводить разбиение типа (1а), вполне корректное лишь в плавных процессах и в ударные соотношения. При использовании таких разбиений выделение P из E , фигурирующей в (8), идет по схеме

$$\begin{aligned} E_s &= E_c^s + E_t^s = E_c^s + [V_s/\Gamma(V_s)]P_t^s \\ &= E_c^s + [V_s/\Gamma(V_s)](P_s - P_c^s), \end{aligned}$$

и после подстановки этого выражения в (8) легко получить уже и явную форму УА, в которой теперь, однако, будут фигурировать три функции только от объема: $E_c^s(V_s)$, $P_c^s(V_s)$ и $\Gamma(V_s)$. Что касается первых двух, то здесь, казалось бы, никаких трудностей нет, для них нужно использовать зависимости от V и связь между E_c^s и P_c^s , которые имеют место в плавных термодинамических процессах: так как внутренняя энергия и давление системы являются функциями ее состояния, то $E_c^s(V_s) = E_c^n(V_n)$ при условии $V_s = V_n$ и аналогично для P_c^s и P_c^n , а потому и связь между P_c^s и E_c^s должна быть такой же, как и в случае плавных процессов, т.е. (1). В этих рассуждениях сразустораживает тот факт, что A_c^s в отличие от A_c^{fl} не являются полными величинами, а потому

A_c^s и A_t^s не обязаны быть функциями состояния системы и равенство $A_c^s(V_s) = A_c^s(V_{\bar{n}})$ при $V_s = V_{\bar{n}}$ не обязано иметь место. Тут функцией состояния достоверно будет лишь полная величина $A_s = A_c^s + A_t^s$. Это подтверждается и аналитическим рассмотрением. Действительно, пусть для простоты взят случай ударного сжатия твердого тела (тогда можно положить $P_0 = 0$), вначале находившегося при $T = 0$ (и потому можно также положить $E_0 = 0$). Тогда УА (8) вначале переписывается так:

$$2E(V, P) = (V_0 - V) \cdot P, \quad (8a)$$

т.е. в этом случае полная удельная энергия $E_{\text{tot}} = (V_0 - V) \cdot P = E + E_{\text{kin}}$, сообщаемая веществу УВ, распределяется поровну между его внутренней энергией E и его же энергией увлечения $E_{\text{kin}} = u^2/2$, что само по себе очень любопытно. Итак, после подстановки типа $A_s = A_c^s + A_t^s$ сама УА (8a) примет вид

$$2E_c^s(V_s) + 2E_t^s(V_s, P_t^s) = (V_0 - V_s)P_c^s + (V_0 - V_s)P_t^s. \quad (8b)$$

Здесь V_0 задано, а V_s принимает произвольные значения. Но тогда тождественное выполнение (8b) по V_s требует выполнения двух тождеств

$$2E_c^s(V_s) = (V_0 - V_s)P_c^s, \quad (41)$$

$$2E_t^s(V_s, P_t^s) = (V_0 - V_s)P_t^s. \quad (42)$$

Эти соотношения вполне аналогичны полному соотношению (8a), но подобной трактовки они не допускают. Гораздо важнее, однако, то, что (41) отличается от холодной изэнтропы (1a). Это как раз и свидетельствует о том, что функции A_c^s и A_t^s не являются функциями состояния системы — они суть сугубо искусственные образования. В этом вопросе есть еще одно существенное отличие: хотя функции состояния и не должны зависеть от способа попадания системы в свое конечное состояние (тут оно задается объемом V_s), изначально они строго определены лишь для плавных (статических) термодинамических процессов, где речь идет лишь о различных непрерывных путях перехода из начального в конечное состояние, при этом она обязательно проходит и через все промежуточные состояния. В случае же ударного сжатия система скачком переходит из начального в конечное, минуя все свои промежуточные состояния, и фактически этот скачок может перевести вещество с УА его исходной фазы на УА некоторой другой его фазы. При этом эта фаза необязательно будет даже именно следующей по порядку, соответствующему тому, который имел бы место при плавном его сжатии. Аналитически отмеченное отличие (41) от (1a) (количественно это отличие (оно выражается площадью треугольника) незначительно, поскольку при этом нужно заменить лишь одну его криволинейную сторону, являющуюся нулевой изэнтропой, на прямую, соединяющую те же начальную и конечную точки), возможно, связано с тем, что в случае плавного сжатия независимыми переменными у функций $E_c(V)$ и $E_t(V, S)$ могут быть V и S , тогда как в

ударном сжатии V и S уже не могут быть независимыми, здесь произвольно может меняться либо только V (в аналитических координатах $V, P(V)$), либо только P (в естественных координатах $P, V(P)$). Поэтому использование разбиений типа $A_s = A_c^s + A_t^s$ со статической связью между E_c^s и P_c^s и статической же зависимостью E_c^s от V_s представляется некорректным приемом.

Используя разбиение типа (1a), можно попытаться записать все термодинамические тождества (они связывают между собой термодинамические параметры вещества в статических процессах, осуществляемых над ним) раздельно для холодных и тепловых частей. Так, тождество

$$dE(V, S) = TdS - P(V, T)dV, \quad (43)$$

записанное с помощью разбиений типа (1a), примет вид

$$dE_c(V) + dE_t(V, S) = -P_c(V)dV + TdS - P_t(V, T)dV. \quad (44)$$

Так как (44) остается тождеством, то оно должно расщепиться на два

$$dE_c(V) = -P_c(V)dV,$$

$$dE_t(V, S) = TdS - P_t(V, T)dV. \quad (44a)$$

Точно также можно расщепить и другие тождества для свободной энергии, тепловой функции, потенциала Гиббса, а тождество (4) примет вид [3]

$$dE_c(V)/dV = -P_c(V),$$

$$T(\partial P_t / \partial T)_V = (\partial E_t / \partial V)_T + P_t(V, T). \quad (4b)$$

Теперь из выражений (44a) и (4b) можно видеть, что в плавных процессах и отдельные части внутренней энергии, и давления могут быть функциями состояния системы, т.е., например, соотношение Ми-Грюнауизена (5) не лишено смысла в статических термодинамических процессах.

Приложение [3]

1. Т е о р е м а в и р и а л а. ТВ обычно называют соотношение между давлением, кинетической и потенциальной частями внутренней энергии и объемом системы [1,10]. В книгах [1,10] имеется вывод этого соотношения для частного случая классической системы с потенциалом взаимодействия ее структурных частиц в виде функций их относительных координат с заданной степенью однородности. В моей работе [3] дается более простой и квантово-механический вывод этого соотношения, основанный на вариационном принципе квантовой механики [11]. К тому же этот вывод приспособлен и на тот, иногда вынужденный случай, когда потенциальная энергия взаимодействия структурных частиц вещества берется в виде функции их относительных координат с различной степенью однородности

$U(r) \approx \sum_n A_n/r^n \equiv \sum_n U_n(r)$. Из-за трудной доступности работы [3], а также в целях достижения замкнутости изложения, вероятно, имеет смысл привести здесь краткий вывод выражения для ТВ. Он основан на вариационном принципе и теории возмущений в форме виртуальной работы: если при бесконечно малом равномерном и всестороннем сжатии вещества линейные размеры его объема также изменяются изотропно $L \rightarrow L' = (1 - \varepsilon)L$, то это сжатие приведет к следующему изменению потенциала $U_n(r) \equiv A_n/r^n = (1 - n\varepsilon)A_n/r'^n = (1 - n\varepsilon)U'_n$, штрих здесь и далее отмечает параметры сжатого вещества. Теперь надо учесть вариационный принцип [11] и вместо $H'|m'\rangle = E'_m|m'\rangle$ — полностью штрихованного уравнения взять полштрихованное $H'|m\rangle = E'_m|m\rangle$, что внесет в определение величины $(E'_m - E_m)$ ошибку, пропорциональную ε^2 . Поэтому можно написать

$$-P \equiv \langle \partial H / \partial V \rangle = \lim(v' \rightarrow v) \langle (H' - H) / (V' - V) \rangle. \quad (\text{П1})$$

Если $H - H_{\text{kin}} \equiv \sum_n U_n(r)$, то $(H - H_{\text{kin}})' = \sum_n (1 + n\varepsilon)U_n(r)$, и тогда $(H - H_{\text{kin}})' - (H - H_{\text{kin}}) = \varepsilon \sum_n n U_n(r)$; $V' - V = -3\varepsilon V$. Теперь соотношение (П1) дает

$$3VP_{\text{pot}}(V, T) = \sum_n n E_n^{\text{pot}}(V, T). \quad (\text{П2})$$

Усреднение $\langle \dots \rangle$ в (П1) можно понимать как статистическое по распределению Гиббса или квантовомеханическое по основному состоянию системы. В случае отсутствия взаимодействия структурных частиц системы, классической или квантовой, ее ТВ должна очевидно, иметь вид

$$3VP_{\text{kin}}(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{\text{kin}}(V, T), \quad (\text{П3})$$

где термодинамический параметр γ всегда есть показатель степени в уравнении адиабаты Пуассона $PV^\gamma = \text{const}$ для данной идеальной системы и одновременно $\gamma = C_p/C_v$ лишь в случае классического идеального газа (но необязательно одноатомного!).

Поэтому наиболее общая форма ТВ имеет вид

$$\begin{aligned} 3VP(V, T) &= 3(\gamma - 1)E_k(V, T) + \sum_n n E_n^p(V, T) \\ &= 3(\gamma - 1)E_k + [\sum_n n E_n^p / \sum_n n] \sum_n n \\ &\approx 3(\gamma - 1)E_{\text{kin}}(V, T) + E_{\text{pot}}(V, T) \sum_n n. \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

Если вещество рассматривать как совокупность взаимодействующих между собой электронов и ядер (тогда надо положить $\gamma = 5/3$ и $\sum_n n \rightarrow 1$), то формула (П4) примет свой обычный вид [10]

$$3VP(V, T) = 2E_{\text{kin}}(V, T) + E_{\text{pot}}(V, T). \quad (\text{П5})$$

Теперь осталось сделать два замечания. Во-первых, вопреки часто встречающимся утверждениям о возможности использования ТВ (П5) для прямого вычисления давления она непригодна для этого даже и тогда, когда известны E_{kin} и E_{pot} , поскольку ее использование всегда приводит к вычислению малой разности больших

величин, какой оказывается сумма $2E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$. То же относится и к ТВ в форме (П4). Во-вторых, так как удельная внутренняя энергия и УС СГ имеют вид [10,12]

$$E_{\text{kin}}(T) = i(RT)/2\mu; \quad P_{\text{kin}}(V, T) = RT/\mu V, \quad (\text{П6})$$

где i — число степеней свободы структурной частицы системы, то

$$C_v \equiv (\partial E / \partial T)_v = iR/2\mu;$$

$$C_p \equiv C_v + P(dV/dT)_p = (i + 2)R/2\mu.$$

Тогда $\gamma \equiv (C_p/C_v) = (2 + i)/i$, и так как i может принимать только целые значения $i = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$, то γ может принимать значения $\gamma = 2/0; 3/1; 4/2; 5/3; 6/4; \dots; 1$. Это ведет к своего рода "квантованию" предельного уплотнения такого газа одной УВ

$$\begin{aligned} \rho_{\text{lim}} &\equiv [(\gamma + 1)(\gamma - 1)]\rho_0 \\ &= (1 + i)\rho_0 = \rho_0; 2\rho_0; 3\rho_0; 4\rho_0; 5\rho_0; \dots; \infty. \end{aligned} \quad (\text{П7})$$

2. Холодное давление простого вещества [3,13]. К расчету холодной энергии вещества можно подойти и из размерностных соображений. Пусть рассматривается электронейтральная (в среднем) ячейка простого холодного вещества. Полная энергия ячейки представима в виде суммы кинетической и кулоновской. Зависимости плотностей этих частей энергии ячейки от плотности n ее электронов $E_c^{\text{kin}}(n)$, $E_c^{\text{coul}}(n)$ (в кулоновскую часть входят энергия электрон-электронного взаимодействия и взаимодействие электронов ячейки с ее ядром) легко найти из соображений размерности операторов $\hbar^2 \Delta / 2m$ и e^2/r , они должны быть пропорциональны степеням $n^{5/3}$ и $n^{4/3}$ соответственно, ибо $E_c^{\text{kin}}(n)$ может зависеть только от трех параметров: \hbar , m и n , т.е. $E_c^{\text{kin}}/|\omega| \sim \hbar^s m^t n^p$. Но размерность плотности энергии есть $[E/V] = ML^{-1}T^{-2}$. Тогда получается условие $[\hbar^s m^t n^p] \equiv (ML^2 T^{-1})^s M^t (L^{-3})^p = ML^{-1} T^{-2} \rightarrow s = 2, t = -1, p = 5/3$. Плотность кулоновской энергии может зависеть лишь от двух параметров: e и n . Тогда аналогично получается $E_c^{\text{coul}}/|\omega| \sim e^2 n^{4/3}$. Таким образом, энергию холодной ячейки (она пропорциональна ее объему $|\omega|$) можно записать в виде функции ее электронной плотности n так:

$$E_c^{\text{cell}}(n) = A_1 n^{2/3} + A_2 n^{1/3}. \quad (\text{П8})$$

Удельная энергия этого вещества получается отсюда умножением на коэффициент (N_A/A) — число атомов в единице массы вещества, A — его массовое число. Так как средний объем, приходящийся на один атом простого вещества плотности ρ есть $V_{\text{av}} = (A/\rho N_A)$, то средняя электронная плотность в ячейке будет $n_{\text{av}} \equiv (z^*/V_{\text{av}})$, z^* — некоторое эффективное число свободных электронов, приходящихся на один атом вещества; это число, разумеется, зависит от его плотности, но между ФП

его можно считать заданным. Отсюда получается связь $n_{av} = (z^*/A)\rho N_A$ и формула для удельной энергии примет вид

$$E_c(\rho) = [A_1 \varkappa^{1/3} \rho^{1/3} + A_2] \varkappa^{1/3} \rho^{1/3}; \quad \varkappa \equiv z^* N_A / A. \quad (\text{П9})$$

Производная этого выражения дает давление в холодном веществе

$$\begin{aligned} P_c(\rho) &\equiv -\partial E_c / \partial V = \rho^2 \partial E_c / \partial \rho \\ &= \rho^{5/3} \varkappa^{1/3} [2A_1 \varkappa^{1/3} + A_2 \rho^{-1/3}]. \end{aligned} \quad (\text{П10})$$

Равновесную плотность вещества (для данной его фазы) можно определить из условия равенства нулю давления в веществе в этом состоянии

$$P_c(\rho_0) = 0 \rightarrow 2A_1 \varkappa^{1/3} + A_2 \rho_0^{-1/3} = 0.$$

Отсюда можно выразить A_2 через A_1 и ρ_0 : $A_2 = -2A_1(\varkappa \rho_0)^{1/3}$. Тогда удельная энергия холодного вещества и давление в нем примут вид

$$\begin{aligned} E_c &= 2A_1 \varkappa^{2/3} \rho^{1/3} [(\rho^{1/3}/2) - \rho_0^{1/3}] \\ &= 2A_1 \varkappa^{2/3} \sigma^{1/3} [(\sigma^{1/3}/2) - 1]; \quad \sigma \equiv \rho/\rho_0; \\ P_c &= (2A_1/3) \varkappa^{2/3} \rho^{4/3} [\rho^{1/3} - \rho_0^{1/3}] \\ &= (2A_1/3) \varkappa^{2/3} \rho_0^{5/3} \sigma^{4/3} [\sigma^{1/3} - 1]. \end{aligned}$$

Остающийся свободный параметр A_1 также можно выразить через характеристики вещества в его равновесии (для данной фазы) состоянии, если иметь в виде выражения для квадрата изотермической скорости звука в веществе и его изотермического модуля объемной упругости [4, с. 554]

$$\begin{aligned} C^2 &= -V^2 dP_c / dV = dP_c / d\rho = dP_c / \rho_0 d\sigma; \\ K &\equiv -V dP_c / dV = \rho dP_c / d\rho = \sigma dP_c / d\sigma. \end{aligned}$$

Простые вычисления с учетом выражения для P_c дают для скорости звука

$$\begin{aligned} C^2 &= (2A_1/9) \varkappa^{2/3} \rho^{1/3} [5\rho^{1/3} - 4\rho_0^{1/3}] = C_0^2 [5\sigma^{2/3} - 4\sigma^{1/3}]; \\ C_0^2 &\equiv (2A_1/9) (\varkappa \rho_0)^{2/3}. \end{aligned}$$

Теперь для параметров A_1 и A_2 можно иметь выражения

$$A_1 = (9C_0^2/2) / (\varkappa \rho_0)^{2/3}; \quad A_2 = -9C_0^2 / (\varkappa \rho_0)^{1/3}.$$

Для модуля объемной упругости получается выражение

$$\begin{aligned} K &= (2A_1/9) \varkappa^{2/3} \rho^{4/3} [5\rho^{1/3} - 4\rho_0^{1/3}] = K_0 [5\sigma^{5/3} - 4\sigma^{4/3}], \\ &\text{и поэтому имеется простая связь } K = (2A/9) (\varkappa \rho)^{2/3} \rho = \\ &= C^2 \rho. \text{ После этого выражения для } E_c \text{ и } P_c \text{ примут} \\ &\text{совсем простой вид} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_c &= 9K_0 \rho_0^{-1} [(\sigma^{2/3}/2) - \sigma^{1/3}]; \\ P_c &= 3K_0 [\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}]. \end{aligned} \quad (\text{П11})$$

Эти формулы описывают зависимости, существующие только в пределах одной фазы вещества, для которой ρ_0 и K_0 суть равновесные ее значения.

Список литературы

- [1] Фейнман Р.П. Статистическая механика. М.: Мир, 1975.
- [2] Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
- [3] Сарры М.Ф. // ВАНТ. Сер. ТПФ. 1992. Вып. 3. С. 10–13.
- [4] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
- [5] Жарков В.Н., Калинин Б.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968.
- [6] Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
- [7] Альтишулер Л.В. // УФН. 1965. Т. 85. № 2. С. 197.
- [8] Альтишулер Л.В., Баканова А.А. // УФН. 1968. Т. 96. № 2. С. 193.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1988.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Стат. физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
- [11] Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.: ГИТТЛ, 1949.
- [12] Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика. М.: Физматгиз, 1963.
- [13] Надыкто Б.А. // УФН. 1993. Т. 163. № 9. С. 37.