物理学报 Acta Physica Sinica



基于比热的完全物态方程

范小兵 陈俊祥 向士凯

Complete equation of state based on specific heat

Fan Xiao-Bing Chen Jun-Xiang Xiang Shi-Kai

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 236401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.236401 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236401 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

Gr 黱 eisen γ 通用函数及完全物态方程

Universal function of Gr 黱 eisen γ and the complete equation of state 物理学报.2015, 64(8): 086401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.086401

极端条件下锆的动力学稳定性研究

Dynamic stability of Zr under high pressure and high temperature 物理学报.2015, 64(4): 046401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046401

金属铝固液气完全物态方程研究

A solid-liquid-gas three-phase complete equation of state of aluminum 物理学报.2014, 63(11): 116401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.116401

铈低压冲击相变数值模拟研究

Numerical study of shock-induced phase transformation of cerium under low pressure 物理学报.2012, 61(20): 206401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206401

反向碰撞法测量Bi的低压Hugoniot数据

Measurement of low-pressure Hugoniot data for bismuth with reverse-impact geometry 物理学报.2011, 60(10): 106401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.106401

基于比热的完全物态方程*

范小兵 陈俊祥 向士凯†

(中国工程物理研究院流体物理研究所,冲击波物理与爆轰物理重点实验室,绵阳 621999)

(2016年4月3日收到;2016年8月29日收到修改稿)

在热力学中,一个封闭体系的完全物态方程指由两个状态量为自变量所确定的一种函数关系,由这个关系能够导出所有其他热力学量之间的关系.比如亥姆霍兹自由能F表示为体系的比体积v和温度T的函数F(v,T)时,就是这种完全物态方程.但是这种完全物态方程至今没有实际计算的表达式.我们以等温压强函数 $p_T(v)$ 和建立在德拜模型基础上的定容比热函数 $C_v(v,T)$ 为基础,建立了一个有具体函数表达式的完全物态方程.用这种完全物态方程对几种固体金属材料进行了实际计算,所导出的热力学状态量和物性参数,与实验测量能够比较好地符合.这种完全物态方程在高温高压物理领域具有一定的应用价值.

关键词: 定容比热, 完全物态方程, 热力学量 PACS: 64.30.Ef, 05.70.Ce

1引言

对于一个封闭体系而言, 热力学上的完全物态 方程是指由两个状态量所确定的一种函数关系, 这 种函数关系能够导出所有其他热力学量之间的关 系.可见完全物态方程是一种能够全面表征物质系 统热力学性质的方程.在高温高压物理领域, 体系 的压力和温度的变化范围常在几百 GPa 和几千 K 之内, 对体系的热力学性质有极大的影响.因此建 立完全物态方程对基础研究和工程计算都具有重 要的科学意义和应用价值^[1-8].

然而长期以来,建立完全物态方程存在着许多 困难.虽有理论上的自由能函数、内能函数、化学势 函数和热焓函数,但无具体的数学表达式,不能用 于实际计算.

经福谦^[1]提出用实验方法测得任意两类不完 全物态方程可以解决这个问题.比如测定了冲击绝 热线E = E(p,v),又测定了冲击温度T = T(p,v), 就可以建立完全物态方程.我们按这种做法做了一

DOI: 10.7498/aps.65.236401

些实际操作,未能成功.因为用这两种方程能够计 算出Hügoniot状态下的所有热力学量,但不能计 算Hügoniot态之外(off Hügoniot)的热力学量.因 而这种用实验方法建立的物态方程并不是真正意 义上的完全物态方程.

实验方法只能测一个变量的变化. 比如冲击压 缩实验, 系统的压力和比体积是耦合的, p = p(v), 因而E(p,v)和T(p,v)实际上都是一个变量v的函 数, 并非两个独立变量的函数. 如果要从实验测得 的p(v)和T(v)函数, 建立具有两个独立变量的完 全物态方程, 还必须借助一些理论模型的帮助. 为 此, 我们通过实验和理论假设建立了定容比热函 数, 再借助常温实验测量的压强函数, 通过热力学 恒等式构建了一个真正意义上的完全物态方程, 并 得到了广泛的实验数据验证.

2 完全物态方程的组成

热力学有四个特性函数:

$$\mathrm{d}F(v,T) = -p(v,T)\mathrm{d}v - s(v,T)\mathrm{d}T,$$

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2015B0101004)和冲击波与爆轰物理重点实验室基金(批准号: 9140C670201140C67282)资助的课题.

†通信作者. E-mail: skxiang@caep.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

$$dE(v,s) = -p(v,s) dv + T(v,s) ds,$$

$$dH(s,p) = v(s,p) dp + T(s,p) ds,$$

$$dG(v,s) = v(p,T) dp - s(p,T) dT.$$

其中的每一个都是微分形式的完全物态方程,它们 在数学形式上完全等价.这些特性函数与对应的独 立变量之间,满足同一的运算规律,可以总结为如 图1的热力学八卦图,具体含义参见文献[9].四个 热力学独立变量中,比较容易测量的是*v*和*T*,所 以选择Helmholtz函数*F*(*v*,*T*)作完全物态方程是 最方便的.



图 1 热力学函数八卦图 Fig. 1. The Gossip graph of the thermodynamics functions

微分形式的完全物态方程 dF(v,T) 需要具体 化,必须给出p(v,T)和s(v,T)的表达式才能进行 计算.可以通过构造两个过程积分求得这两个函 数.p(v,T)从初始态 (v_0,T_0) 经等温过程到 (v,T_0) ,随后经等容过程到终态(v,T).s(v,T)从初始态 $(v_0,0)$ 经等容过程到 (v_0,T) ,随后经等温过程到终态(v,T).在建立积分过程中需要用到热力学偏微 分式 $(\partial p/\partial T)_n$ 和 $(\partial s/\partial v)_T$.

根据热力学理论,这两个偏微分式是定容比热 $C_v(v,T)$ 对温度 T 的积分函数:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T} = \frac{\gamma(v,T)}{v}C_{v}(v,T)$$
$$= \int_{0}^{T} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_{v}(v,T)}{\partial v}\right)_{T} dT,$$

此式也表明热力学 $\gamma(v,T) \neq C_v(v,T)$ 的导出函数. 只要有了 $C_v(v,T)$ 函数,即可导出 $\gamma(v,T)$,有了 $\gamma(v,T)$ 和 $C_v(v,T)$ 函数,即可建立p(v,T)和s(v,T)两个积分方程:

$$p(v,T) = p(v,T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\gamma(v,T)}{v} C_v(v,T) dT, \quad (1)$$

$$s(v,T) = s(v_0,T) + \int_{v_0}^{v} \frac{\gamma(v,T)}{v} C_v(v,T) dv, \quad (2)$$

式中 $p(v,T_0)$ 函数由实验测量确定;

$$s(v_0,T) = \int_0^T \frac{C_v(v_0,T)}{T} \mathrm{d}T$$

由 $C_v(v,T)$ 函数积分得到.

上 述 过 程 可 见, 建 立 p(v,T) 函 数 用 到 $C_v(v,T)$ 和 $p(v,T_0)$; 而建立 s(v,T) 函 数 只 用 到 $C_v(v,T)$ 函数. 说明建立 p(v,T) 的条件包含了建 立 s(v,T) 的条件. $(\partial s/\partial v)_T$ 恒等于 $(\partial p/\partial T)_v$ 也说 明 s(v,T)可由 p(v,T) 函数导出. 于是仅由方程 (1) 就足以构成数学上与 dF(v,T) 等价的完全物态 方程.

构 建 完 全 物 态 方 程 (1) 式,关键 在 于 建 立 $C_v(v,T)$ 函数 和 $p(v,T_0)$ 函数.其中 $p(v,T_0)$ 就是 常用的等温物态方程.其实验方法和理论表达式都 很成熟,这里不作多述.至于建立 $C_v(v,T)$ 函数的 详细过程见文献 [3].

文献 [1] 指出, 1000 GPa 以下固体材料的物态 方程,可用"冷"贡献、晶格热贡献和自由电子热 贡献的三项式物态方程表示.其中计算晶格热贡 献用晶格定容比热函数 $C_{vN}(v) = 3RD(v,T)$,计 算自由电子热贡献用电子定容比热函数 $C_{ve}(v) = \beta(v)T$.固体材料的总定容比热函数:

$$C_v(v,T) = 3RD(v,T) + \beta(v)T, \qquad (3)$$

式中R为1g物质的气体常数.

$$D(v,T) = \frac{3}{(\Theta(v)/T)^3} \int_0^{\Theta(v)/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx$$

为德拜函数. 其中

$$\Theta(v) = \Theta_0 \exp\left[-\int_{v_0}^v \frac{\gamma_v(v)}{v} \mathrm{d}v\right]$$

为晶格的德拜温度. $\gamma_v(v)$ 是晶格振动函数. 定容 比热函数第二项中 $\beta(v) = \beta_0(\rho_0 v) \gamma_e$ 为电子定容 比热系数, ρ_0 为初始密度, γ_e 为电子 γ 系数. $\beta(v)$ 函数的建立具体见文献 [10]. 由于晶格振动函数 $\gamma_v(v)$ 长期没有物理表达式, $\Theta(v)$ 无法计算, 德拜 函数 D(v,T) 无法实际应用, 乃至晶格定容比热长 期用 3*R* 近似. 文献 [3] 在研究 $\gamma_v(v)$ 从低压区到高 压区的压缩特性的基础上, 建立了 $\gamma_v(v)$ 函数的物 理表达式:

$$\gamma_v(v) = \gamma_0 \rho_0 v \left[1 + 0.6 \rho_0 v \left(1 - \rho_0 v \right) \right], \quad (4)$$

并由 $\gamma_v(v)$ 积分得出 $\Theta(v)$ 的函数式:

$$\Theta(v) = \Theta_0 \exp\left[\gamma_0 \left(\left(1 - \rho_0 v\right) + 0.3 \left(1 - \rho_0 v\right)^2 - 0.2 \left(1 - \rho_0 v\right)^3 \right) \right],$$
(5)

236401-2

式中的 Θ_0 和 γ_0 由 $\Theta(v)$ 的实验数据拟合确定.由 此建立起可用于实际计算的 $C_v(v,T)$ 函数.并由 $C_v(v,T)$ 函数导出了热力学 $\gamma(v,T)$ 的表达式:

$$\gamma(v,T) = \frac{\gamma_v(v)3RD(v,T) + \gamma_e\beta(v)T}{C_v(v,T)},\quad(6)$$

于是文献[3]为建立完全物态方程奠定了基础.

3 完全物态方程的验证

实际应用的完全物态方程以等温线作参考,可 以计算Hügoniot线或等熵线.反之,若以Hügoniot 线作参考则能计算等温线.因此用这两种压缩的实 验数据可以互相检验完全物态方程计算的可靠性.

文献 [11]2004 年发表了用新压标测定的六种 金属材料的等温实验数据,文中特别声明新压标改 进了动、静高压测量之间的一致性.针对这六种金 属材料,我们在文献 [12,13] 中选取了对应这六种 金属材料的冲击高压实验数据,按文献 [2] 的具体 做法,做出这六种金属材料的Hügoniot 四参数物 态方程:

$$p_{\rm H}(v) = \frac{P_0}{\rho_0 v} \frac{\exp\left(s(1-\rho_0 v)\right) - 1}{1 - q \exp\left(s(1-\rho_0 v)\right)}.$$
 (7)

再按文献[3]的具体做法,做出该六种金属材料的 Hügoniot温度方程:

$$T_{\rm H}(v) = T_0 \exp\left[\gamma_{s0}(1-\rho_0 v)\left(1+m(1-\rho_0 v)\right) + n(1-\rho_0 v)^2\right] + a \frac{(1-\rho_0 v)^3}{\rho_0 v} \times \exp\left(b(1-\rho_0 v) + c(1-\rho_0 v)^2\right).$$
 (8)

(7) 式和(8) 式中参数(P_0, s, q)和($\gamma_{s0}, m, n, a, b, c$) 具体含义见文献[2, 3]. 在文献[10]中选取该六种 金属材料的 Θ_0, γ_0 和 β_0 数据,分别做出该六种金 属材料的 $C_v(v, T)$ 函数代入完全物态方程:

$$p_T(v) = p_{\rm H}(v) - \int_{T_0}^{T_{\rm H}(v)} \frac{\gamma(v,T)}{v} C_v(v,T) \,\mathrm{d}T, \quad (9)$$

由此计算出该六种金属材料的等温压缩线. 计算 结果与文献 [11] 等温数据的比较见图 2. 图中横坐 标为体应变, *h* = (1 - *v*/*v*₀), 每条计算线的横坐标 都是从零开始. 为了看得清楚, 各条线依次平移了 0.05坐标单位.

由图2中可见由Hügoniot方程计算的等温压 缩数据,与实验测得的等温压缩数据符合很好.由 此验证了本文建立完全物态方程的方法是正确的, 可靠的.



图 2 (网刊彩色) 六种金属 *p*_T(*h*) 计算线与实验数据的 比较

Fig. 2. (color online) Comparison of the calculation results and the experimental data for six metals.

4 完全物态方程应用举例

4.1 推演物态方程

物态方程计算中,常常需要从已知物态方程推 演其他物态方程.如从等温线推演冷压线、等熵线、 Hügoniot线等.计算方法与第3节物态方程相互验 证相同.

4.2 计算热力学量

给出 (*v*,*T*) 自变量数据,代入方程 (1),就可算 出 *p*, *v*, *T* 的状态量值.如果给出的是 (*p*,*v*) 数据求 *T*,则需进行迭代计算.

计算状态量熵,则用*p*(*v*,*T*)方程推出的熵方程.

计算自由能,则须用 *p*(*v*,*T*)和 *s*(*v*,*T*)写入 d*F*(*v*,*T*)方程,进行积分计算.

计算其他特性函数*E*, *H*, *G*, 可由自由能函数 计算.

4.3 计算热力学物性参数

热力学物性参数由状态函数及其偏导数定义, 是(v,T)的函数.用实验的p(v)方程只能计算特殊 状态下的物性参数,而且不够准确.因为实验数据 拟合的p(v)函数式,不能求偏导数.完全物态方程 p(v,T)才是计算物性参数的工具,可以进行系统的 研究.以Cu为例,实际计算步骤如下. 首先选取合适的 γ_0 参数. 文献有多种 γ_0 数据, 为了保证动、静高压测量的一致性,第3节选取 Cu的 $\gamma_0 = 2.02$,由Cu的Hügoniot数据算出的等 温线,与实验的等温压强数据相符.鉴于Cu的等 温实验数据仅在150 GPa之内(见图2中Cu的 p_T 线),而Cu的Hügoniot数据在300 GPa以上,且用 它算出的等温压强数据线与实验的等温压强数据 线是相符的.因此将这两种数据放在一起拟合,得 到了适合更高压力范围的等温方程:

$$p_T(v) = \frac{84.838}{\rho_0 v} \times \frac{\exp\left(0.20188(1-\rho_0 v)\right) - 1}{1 - 0.88039 \exp\left(0.20188(1-\rho_0 v)\right)}.$$
 (10)

以下用方程(10)做参考线建立Cu的完全物态方程,计算Cu的各种热力学参数.

计算量单位选取: p为GPa, v为cm³/g, T为 K, m为g, u为km/s, E为kJ/g.

初始参数: $\rho_0 = 8.936$, $\mu = 63.546$, $R = 8.31458 \times 10^{-3}/\mu$, $\Theta_0 = 342$, $\gamma_0 = 2.02$, $\gamma_e = 2/3$, $\beta_0 = 1.0978 \times 10^{-8}$.

计算所用公式: 方程(1), 方程(3)—方程(6)和

方程(10).

第二步将物性参数表为 $(\partial p/\partial T)_v, (\partial p/\partial v)_T$ 和 $\gamma(v,T)$ 的函数.

将计算公式和物性参数表达式写入计算机,计 算机即可直接计算和绘出图形.本文计算了如下物 性参数:

1) 体膨胀系数 $\alpha(v,T) = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v / \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T,$ 2) 体声速 $c(v,T) = v \sqrt{-\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s}$ $= v \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v T \frac{\gamma(v,T)}{v} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T},$

3) 绝热体模量

$$K_s(v,T) = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c(v,T)^2}{v},$$

4) W-J系数

$$\omega(v,T) = p\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_p = \frac{\gamma(v,T)p(v,T)}{K_s(v,T)}.$$



Fig. 3. (color online) (a) The volume expansion coefficient; (b) the volume speed of sound, (c) the adiabatic modulus and (d) W-J coefficient of Cu.

方程(10) Cu的等温压缩极限体应变 (1 – v/v_0)为0.63,本文计算各种物性参数的体应 变在0.45以下, v/v_0 最小到0.55,属于一般压强范 围.计算结果见图**3**.

由图3的物性参数曲线可作简单的分析. 膨胀 系数、体声速和体模量随温度的变化并不敏感, 而 随体积的变化却很明显. W-J系数随温度和体积 的变化都很敏感, 但这种变化趋势随着温度和压力 的升高而减弱, 以至逐渐下降. 了解有关物性参数 的变化趋势, 有助于在物态方程计算中适时做出判 断, 进行适当的参数调整.

5 结 论

通过测量温度和压强引起系统状态的变化,确 定状态方程 p = p(v,T),属于热力学第零定律.通 过量热和测温引起系统内能的变化,确定内能方程 E = E(p,v)和定容比热,属于热力学第一定律.有 了定容比热才能计算内能,因此建立完全物态方 程非用定容比热函数不可,单靠实验作出的p(v)和 T(v)函数不可能建立完全物态方程.

完全物态方程要求函数能计算各种热力学物 态量、各种物态的变化以及各种物性参数,因此对 函数的完备性要求较高.物态变化涉及物态函数的 一阶导数,物性参数涉及物态函数的一阶和二阶导 数,从Hügoniot函数推演等熵函数还涉及物态函 数的三阶导数.因此完全物态方程函数应该具有比 较准确的连续三阶导数.而三参数物态方程的三 阶导数误差很大,不适宜于物态函数的推演计算. 为此现有物态方程研究,需要增加高压区的实验数 据,需要精度更高的实验数据,才能构建比较精密 的四参数物态方程,以保证物态函数三阶导数的准 确性. 本文初步建立了可资应用的完全物态方程.其 中*C_v(v,T)*函数只用到早期发表的*O₀*, γ₀和*β*₀几 个简单参数,其准确性和精度都是不够的.因而这 些初始参数以及构建定容比热函数的理论模型都 有待进一步的改善和提高.

参考文献

- Jing F Q 1999 Introduction to Experimental Equation of State (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p398 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引 (第二版)(北京:科学 出版社) 第 398 页]
- [2] Chen J X, Jin K, Wu Q 2014 Chin. J. High Pres. Phys.
 28 293 (in Chinese) [陈俊祥, 金柯, 吴强 2014 高压物理学报 28 293]
- [3] Chen J X, Yu J D, Li P, He H L 2015 Acta Phys. Sin.
 64 086401 (in Chinese) [陈俊祥,于继东,李平,贺红亮 2015 物理学报 64 086401]
- [4] Anderson O L 2000 Geophys. J. Int. 143 279
- [5] Wu Q 2004 Ph. D. Dissertation (Mianyang: China Acedemy of Engineering Physics) (in Chinese) [吴强 2004 博士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [6] Song P, Cai L C 2009 Acta Phys. Sin. 58 1879 (in Chinese) [宋萍, 蔡灵仓 2009 物理学报 58 1879]
- [7] Zhang D, Sun J X 2012 Chin. Phys. B 21 080508
- [8] Zhai D, Wei Z, Feng Z F, Shao X H, Zhang P 2014 Acta Phys. Sin. 63 206501 (in Chinese) [翟东, 韦昭, 冯志芳, 邵晓红, 张平 2014 物理学报 63 206501]
- [9] Chen J X 2012 Appl. Phys. 2 77 (in Chinese) [陈俊祥 2012 应用物理 2 77]
- [10] Xu X S, Zhang W X 1986 Introduction to Practical Equation of State (Beijing: Science Press) p292 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1985 实用物态方程理论导引 (北京: 科学出版社) 第 292 页]
- [11] Agnes D, Paul L, and Mohamed M 2004 *Phys. Rev. B* 70 094112
- [12] Marsh S P 1980 LASL Shock Hügoniot Data (Berkeley American: University of California Press) p57
- [13] Mitchell A C, Nellis W J 1981 J. Appl. Phys. 52 3363

Complete equation of state based on specific heat^{*}

Fan Xiao-Bing Chen Jun-Xiang Xiang Shi-Kai[†]

(National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

(Received 3 April 2016; revised manuscript received 29 August 2016)

Abstract

In thermodynamics, the complete equation of state (EOS) for closed system is a functional relation defined by two independent state variables, and all other thermodynamic relations can be deduced by it. For example, Helmholtz free energy F as a function of specific volume v and temperature T of the system is a complete EOS. Unfortunately, the concrete expressions of these complete EOSs are unavailable. Here we establish a practical form of the complete EOS based on the pressure function $p_T(v)$ and constant-volume specific heat function $C_v(v,T)$ This complete EOS is mathematically equivalent to the Helmholtz free energy F. Here $p_T(v)$ is determined by the measurement and $C_v(v,T)$ can be expressed by two parts. One part is the lattice contribution based on the Debye model and the other part is electronic contribution obtained from the free electron model. Using this complete EOS we calculate the isothermal equation for six metals from the Hugoniot data. Good agreement between the isothermal equation and the experimental data verifies the reliability of the complete EOS. Through this complete EOS we can derive the concrete expression of physical parameters, and these physical parameters including the volume expansion coefficient, the volume speed of sound, the adiabatic modulus, and W-J coefficient are calculated by using the experimental data of Cu. Analyzing their variation trends we can timely adjust parameter in the calculation of the EOS. This kind of complete EOS is useful in the field of high temperature and high pressure physics.

Keywords: specific heat, complete equation of state, thermodynamic quantity PACS: 64.30.Ef, 05.70.Ce DOI: 10.7498/aps.65.236401

^{*} Project supported by the Program of the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2015B0101004) and the Foundation of National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, China (Grant No. 9140C670201140C67282).

[†] Corresponding author. E-mail: skxiang@caep.cn