## 研究简报

# 一个等温状态方程*

徐 济 安
（中国科学院物理研究所）

固体状态方程是研究固体材料的体积、压力和温度之间的关系，研究的对象大多是多晶材料等各向同性固体．由于具有极大的实际意义，近年来，几乎对所有材料都进行过状态方程的实验测定．在高压物理的范围内，主要讨论等温条件下的 $P$（压力），$V$（体积）关系．

原则上，计算材料内部所有原子间的相互作用，可以从理论上导出状态方程来．但是，在实际上，这样做是十分困难，甚至是不可能的．

因此，实际上经常采用的是一些宏观状态方程．实验表明，Murnaghan 方程是一个很实用的方程．Anderson 曾经指出[1]，采用不超过 10 kb 的超声数据，定出 Murnaghan 方程系数可以外推到不低于 500 kb 的范围，与实验偏离不大．

实际上，Murnaghan 方程可以采用体弹性模量 $\left[B=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]$ 的一次展开

$$B = B_0 + B_1 P \tag{1}$$

导出．式中 $B_0$ 是体弹性模量的零压值，$B_1$ 是体弹性模量的一阶导数的零压值．推导的步骤如下：

考虑到等温条件，可以把偏微分形式写成全微分，使用 $B$ 的定义并代入(1)式，有

$$\frac{dP}{B_0 + B_1 P} = -\frac{dV}{V}.$$

上式两端积分，压力由 0 积到 $P$，体积由 $V_0$ 积到 $V$，整理后可以得到

$$P = \frac{B_0}{B_1}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_1} - 1\right], \tag{2}$$

这就是 Murnaghan 方程．

近年来，高压下超声技术的发展，已经有可能不仅测量出 $B$ 的一阶系数 $B_1$，而且也能测量出二阶系数．因此，自然会有人研究对 Murnaghan 方程作高阶修正，例如，考虑到二阶项：

$$B = B_0 + B_1 P + \frac{1}{2} B_2 P^2, \tag{3}$$

重复上述推导，可以得到一个二阶修正方程．但是，计算表明，这个方程偏离实验结果很大[2]，其原因是明显的，这里不讨论．

* 1975 年 2 月 4 日收到．

如果，我们考虑作为体弹性模量倒数的等温压缩率 $k = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 随着压力增加而不断减少的情况，把 $k$ 对压力作负幂次展开：

$$k = \sum_{i=1}^{N} \frac{k_i}{(P + P_0)^i}, \tag{4}$$

与 Murnaghan 方程的推导类似，可以得到如下形式的状态方程：

$$\ln\frac{V_0}{V} = k_1 \ln\left(1 + \frac{P}{P_0}\right) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k_{i+1}}{iP_0^i}\left[1 - \left(1 + \frac{P}{P_0}\right)^{-i}\right]. \tag{5}$$

下面，我们利用 CsCl, CsBr 和 CsI 的超声实验数据，比较方程(5)和 Murnaghan 方程(2)对实验的接近程度． 下表列出了这三种材料的实验结果[2]． 方程(5)取到三阶，即 $N = 3$．

表 1　CsCl, CsBr 和 CsI 的超声实验数据

| 材　料 | $B_0$(kb) | $B_1$ | $B_2$(1/kb) |
|---|---|---|---|
| CsCl | 167.4 | 5.98 | −0.042 |
| CsBr | 143.4 | 5.95 | −0.050 |
| CsI | 118.9 | 5.93 | −0.073 |

表 2　状态方程的系数值

| 材　料 | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ |
|---|---|---|---|
| CsCl | 0.2174 | −2.351 | 106.2 |
| CsBr | 0.2201 | −2.140 | 81.35 |
| CsI | 0.2330 | −2.463 | 68.29 |

由于 $k$ 的 $n$ 阶导数零压值

$$[k^{(n)}]_0 = [(1/B)^{(n)}]_0, \tag{6}$$

因而 $k_0, k_0', k_0'', k_0'''$ 都是已知的，然后，可以写出(4)式的 $n$ 阶(取到三阶)微商形式

$$k_0^{(n)} = \sum_{1}^{n} \frac{(-1)^n(n+i-1)}{(i-1)!} k_i P_0^{-(n+i)}, \tag{7}$$

$0 \leqslant i \leqslant n$, 代入(6)式，考虑到三阶，可以得到一个关于 $P_0$ 的三次方程，其形式为

$$\frac{k_0'''}{6} P_0^3 + \frac{3}{2} k_0'' P_0^2 + 3k_0' P_0 + k_0 = 0.$$

这样，可以解出 $P_0$ 的值． 对 CsCl, CsBr 和 CsI 分别为 38.25, 32.98 和 27.71．

由上述 $P_0$ 值，可以解出方程(5)的系数，如表 2 所示．

表 3　CsCl, CsBr 和 CsI 的 $P$, $V$ 关系

| $P$ | $V/V_0$ | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CsCl | | | | | CsBr | | | | CsI | | | |
| (kb) | 按(5)式计算值 | 按(2)式计算值(Murnaghan 方程) | 静压实验值[3] | 静压实验值[4] | 爆炸实验值[4] | 按(5)式计算值 | 按(2)式计算值(Murnaghan 方程) | 静压实验值[4] | 爆炸实验值[4] | 按(5)式计算值 | 按(2)式计算值 | 静压实验值[4] | 爆炸实验值[4] |
| 50 | 0.838 | 0.843 | 0.836 | 0.833 | 0.836 | 0.823 | 0.828 | 0.810 | 0.848 | 0.801 | 0.809 | 0.790 | 0.801 |
| 100 | 0.765 | 0.776 | 0.768 | 0.764 | 0.755 | 0.746 | 0.759 | 0.724 | 0.764 | 0.720 | 0.740 | 0.704 | 0.713 |
| 200 | 0.683 | 0.704 | 0.686 | | 0.664 | 0.663 | 0.688 | | 0.663 | 0.634 | 0.667 | | |
| 300 | 0.634 | 0.663 | 0.636 | | | 0.614 | 0.646 | | 0.600 | 0.583 | 0.627 | | |
| 400 | 0.600 | 0.634 | 0.598 | | | 0.581 | 0.618 | | 0.555 | 0.550 | 0.599 | | |
| 500 | 0.575 | 0.612 | | | | 0.555 | 0.596 | | 0.520 | 0.524 | 0.578 | | |
| 1000 | 0.499 | 0.547 | | | | 0.481 | 0.533 | | | 0.449 | 0.516 | | |

采用上述数据,可由状态方程(5)计算出不同压力下的 $V/V_0$ 值，列于表 3 中. 作为比较,表 3 还列出了按 Murnaghan 方程计算得到的结果以及一些实验结果.

## 讨 论

1. 可以看到,方程(5)一般比 Murnaghan 方程更接近实验值. 尤其是唯一超过 100kb 静压数据的 CsCl 的结果符合得很好[3].

方程(5)在整个压力区间内,没有奇点,因而,可以作为有效的外推方程使用.

2. 如果考虑到表 1 的数据是按二次项逼近的，在 $B_0''$ 是负值的条件下，按一次项(1)式逼近,得到的 $B_0'$ 较低.

假定超声实验的最大压力是 10kb，零压弹性模量有最大的权重，由最小二乘方法的等面积法则,可以定出新的 $(B_0')_1 = B_0' + \frac{20}{3} B_0''$，按新的参数可以求出 $V/V_0$ 值，其值比表 3 中列出的值小，但仍比由方程(5)计算的数值偏离实验结果大. 表 4 列出关于 CsCl 的计算结果.

表 4 按新的 Murnaghan 方程参数关于 CsCl 的计算结果

| $P$(kb) | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V/V_0$ | 0.840 | 0.771 | 0.697 | 0.654 | 0.625 | 0.602 | 0.536 |

3. 如果把 Murnaghan 方程改写成如下形式:

$$\ln \frac{V_0}{V} = \frac{1}{B_1} \ln \left(1 + \frac{B_1}{B_0} P\right).$$

可以看到,如令 $P_0 = \frac{B_0}{B_1}$, $k_1 = \frac{1}{B_1}$, 方程(5)就是 Murnaghan 方程加上一些高阶修正项. 因此,方程(5)比 Murnaghan 方程更接近实验结果就是很自然的了.

4. 方程(5)的正确性应当受到更多材料的检验,目前由于体弹性模量二阶导数的测量数据不多,有待于进一步的工作.

## 参 考 文 献


[1] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solid*, **27** (1966), 547.

[2] G. R. Barsch, Z. P. Chang, *NBS Special Publication*, **326** (1968), 173.

[3] H. G. Drickamer *et al.*, *Solid State Phys.*, **19** (1966), 135.

[4] G. C. Kennedy, R. N. Keeler, American Institute of Physics Handbook (Third Edition), p. 4-38—4-106.


# AN ISOTHERMAL EQUATION OF STATE FOR SOLIDS


XU JI-AN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)