

一个等温状态方程(II)*

徐 济 安

(中国科学院物理研究所)

我们在文献[1]中通过压缩率对压力的负幂次展开:

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

导出了一个新的状态方程:

$$\ln \frac{V_0}{V} = k_1 \ln \left(1 + \frac{P}{P_0}\right) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k_{i+1}}{i P_0^i} \left[1 - \left(1 + \frac{P}{P_0}\right)^{-i}\right]. \quad (2)$$

采用零压下体弹性模量 B_0 及其对压力的一、二阶导数 (B'_0, B''_0), 可以定出方程的系数 k_i 和 P_0 , 外推高压的 P - V 数据, 比广泛采用的 Murnaghan 方程更近于实验结果.

从(2)式可以看到, 在 P 的 $(0, \infty)$ 区间内, 有两种近似方式:

(1) 低压近似 $P \sim 0$ 或 $P \ll P_0$,

$$\ln \frac{V_0}{V} \approx k_1 \ln \left(1 + \frac{P}{P_0}\right) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k_{i+1}}{i P_0^i} P; \quad (3)$$

(2) 高压近似 $P \sim \infty$ 或 $P \gg P_0$,

$$\ln \frac{V_0}{V} \approx k_1 \ln \left(1 + \frac{P}{P_0}\right) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k_{i+1}}{i P_0^i}. \quad (4)$$

目前广泛采用的一个多项式方程是 Birch 方程, 其形式为^[2]

$$\left(\frac{P}{B_0}\right) = \frac{3}{2} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \sum_{i=1}^N b_i \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^i, \quad (5)$$

其中各项系数可用 B'_0, B''_0 写出, 它们是

$$\begin{aligned} b_1 &= 1, \quad b_2 = (3/4)(B'_0 - 4), \quad b_3 = (1/24)[143 - 9(B'_0 - 7)B'_0 + B_0 B''_0], \\ b_4 &= (1/192)[-1888 + 1122B'_0 - 288(B'_0)^2 + 27(B'_0)^3 + 36(3B'_0 - 8)B_0 B''_0 \\ &\quad + 27B_0^2 B''_0]. \end{aligned}$$

表 1—3 列出 CsCl, CsBr 和 CsI 按 (2) 和 (5) 式计算的 P - V 关系及各阶的值. 具体计算的方法是, 在不同的 P 值下, 按 (2) 式计算 V/V_0 , 再以这个 V/V_0 值, 按 (5) 式计算 P 值. 新方程和 Birch 方程都取三阶, 另外在最后一列列出 Birch 方程的四阶项作为参考.

可以看到, 新方程的收敛特性是很好的, 越到高压区, 第一项所占比例就越大, 趋向 $P \sim \infty$ 时的渐近方程 (4). 作为对照, 二阶 Birch 方程的结果与新方程很接近, 而考虑到

* 1977 年 3 月 11 日收到.

表1 CsCl 的 P - V 关系和新方程、Birch 方程的各阶收敛性

P (kb)	V/V_0 实验值 [3,4]	新状态方程 (2)					由左面 $\frac{V}{V_0}$ 计算值,按 Birch 方程(5)计算 $P(\text{kb})$				
		$\log(V_0/V)$				V/V_0 计算值	I	II	III	总 计	IV
		I	II	III	总 计						
20	0.913	0.089	-0.022	0.021	0.0873	0.916	18	2	0	20	0
40	0.855	0.152	-0.033	0.028	0.147	0.864	35	5	2	42	0
60	0.814	0.200	-0.040	0.032	0.192	0.825	50	10	5	65	-2
80	0.785	0.240	-0.045	0.034	0.230	0.795	64	16	10	90	-4
100	0.768	0.274	-0.048	0.035	0.261	0.770	78	22	15	115	-7
200	0.686	0.393	-0.056	0.037	0.374	0.688	140	59	61	260	-39
300	0.636	0.469	-0.059	0.037	0.448	0.639	194	100	128	422	-100
400	0.598	0.526	-0.061	0.038	0.503	0.605	244	144	211	599	-189
500		0.571	-0.062	0.038	0.547	0.579	290	189	306	685	-302
1000		0.715	-0.064	0.038	0.689	0.502	486	421	903	1810	-1180

表2 CsBr 的 P - V 关系和新方程、Birch 方程的各阶收敛性

P (kb)	V/V_0 实验值	新状态方程 (2)					由左面 $\frac{V}{V_0}$ 计算值按 Birch 方程 (5) 计算 $P(\text{kb})$				
		$\log(V_0/V)$				V/V_0 计算值	I	II	III	总 计	IV
		I	II	III	总 计						
20	0.925	0.104	-0.025	0.023	0.103	0.902	18	2	1	21	0
40	0.871	0.175	-0.036	0.030	0.169	0.845	34	6	3	43	-1
60	0.828	0.228	-0.042	0.033	0.219	0.803	49	11	7	67	-2
80	0.794	0.271	-0.046	0.034	0.259	0.772	63	17	12	92	-5
100	0.764	0.307	-0.049	0.035	0.293	0.746	76	24	20	120	-9
200	0.663	0.430	-0.056	0.037	0.411	0.663	135	62	75	272	-50
300	0.600	0.509	-0.058	0.037	0.487	0.614	186	104	154	344	-124
400	0.555	0.567	-0.060	0.037	0.543	0.581	233	149	249	631	-229
500	0.520	0.612	-0.061	0.037	0.588	0.555	276	194	358	828	-361
1000		0.758	-0.063	0.037	0.732	0.481	459	423	1022	1904	-1351

表3 CsI 的 P - V 关系和新方程、Birch 方程的各阶收敛性

P (kb)	V/V_0 实验值	新状态方程 (2)					由左面 $\frac{V}{V_0}$ 计算值按 Birch 方程(5)计算 $P(\text{kb})$				
		$\log(V_0/V)$				V/V_0 计算值	I	II	III	总 计	IV
		I	II	III	总 计						
20	0.892	0.127	-0.037	0.029	0.119	0.888	18	2	1	21	0
40	0.826	0.208	-0.052	0.037	0.193	0.825	34	7	3	44	-1
60	0.779	0.268	-0.061	0.040	0.248	0.781	48	13	8	69	-4
80	0.743	0.316	-0.066	0.042	0.292	0.747	62	19	15	96	-9
100	0.713	0.356	-0.070	0.042	0.329	0.720	76	27	23	126	-16
200		0.491	-0.078	0.044	0.457	0.634	136	70	87	293	-89
300		0.575	-0.081	0.044	0.538	0.584	189	118	179	486	-221
400		0.638	-0.083	0.044	0.599	0.550	237	169	290	696	-407
500		0.686	-0.084	0.044	0.647	0.524	282	220	417	919	-642
1000		0.842	-0.086	0.044	0.800	0.450	476	486	1201	2152	-2418

三、四阶等高阶项,与实验偏离就比较大了,而且越到高压区,高阶项占的比例就越大,表现为一种幅度很大的振荡行为,作为多项式方程而言,这种特性是不好的。

从方程 (3), (4) 可以看到, P_0 是一个很有意义的参量, P 相对于 P_0 的大小不同可以有不同的近似公式。实际上,在 $P = -P_0$ 时,从 (1) 式可得,压缩率 k 趋于无穷大。这意味着,如果材料内部产生相当于 P_0 的向外的反压力(我们知道,热振动就可能提供这种压力),材料就崩溃了。由于 P_0 是作用于材料每一个体积元的整体作用,从物理的角度考虑, P_0 应该是表征固体材料以一定体积存在的内聚作用力,因而 P_0 与材料体积的乘积应与材料的蒸发热相当。

表 4 列出了一些材料的蒸发热与 $P_0 Q$ (Q 是材料的克分子体积) 的比较。三个卤素铯盐的 P_0 取自文献 [1], 而金属 Mg, Cd, In, Ag, Au, Mo 的 P_0 数据,是从文献 [3] 的 B_0 , B'_0 数据,按 P_0 的一级近似^[1]算出。

表 4 一些材料的 $P_0 Q$ 和蒸发热的比较

材 料	CsCl	CsBr	CsI	Mg	Cd	In	Ag	Au	Mo
P_0 (kb)	38.25	32.98	27.71	67.3	68.3	108	179	256	430
$P_0 Q$ (kcal/mol)	38.54	37.64	37.99	22.5	21.2	40.5	44.0	62.4	96.4
蒸发热 ^[4] (kcal/mol)	35.4	46.6	45.5	30.45	23.79	55.4	59.90	80.88	141.6

考虑到上述推论的粗略性, $P_0 Q$ 与蒸发热之间的差别应该认为是不大的。因而,从高压状态方程的实验数据和零压下材料克分子体积的测定,根据这个方法就可以估计材料的蒸发热数值。

反过来,由其它方法测定的蒸发热数值和克分子体积可以定出理论要求的 P_0 值。考虑到状态方程向一阶收敛的情况,可以近似地由零压弹性模量数据不需压力试验计算高压 P - V 关系。

表 5 列出一系列材料按这个方法计算的 P - V 关系。表中,每种材料分两行,第一行是计算值,第二行是 V/V_0 的实验值,其中,实验温度分别指测量 B_0 ^[5] 和蒸发热^[4] 的实验温度(取相同实验温度的数据)以及测量 P - V 关系^[4] 的实验温度, P_0 系由蒸发热算出。最后三种材料 (Al_2O_3 , MgO , $NaCl$) 的 P - V 数据取自文献 [3], 括弧里的数值表示 V/V_0 为实验值时的准确压力值。可以看到,对计算的这二十多种材料与实验的 P - V 关系符合得相当好,不管是对称性不同的金属,还是化合物或盐类,在足够高的压力下,计算的 P - V 关系与实验偏离很小。

另外,我们还画出了 $NaCl$ 按这种方法计算的 P - V 关系,见图 1。图中实线是按上述方法计算的 P - V 关系,“·”表示 Weaver et al. 的标准数据^[6],“○”表示 Drickamer et al.^[3] 的实验数据。可以看到,计算曲线很好地通过所有的这些点。

应该看到,虽然材料的 $P_0 Q$ 与蒸发热有颇大的差别(例如,差别达 20% 左右),但是,采用上面计算程序仍能得到满意的状态方程结果。这主要是由于,在我们的计算程序中,状态方程对 P_0 是很不敏感的,可以导出:

$$\frac{d \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)}{d \ln P_0} = (P_0/B_0) [\ln(1 + P/P_0) - (P/P_0)/(1 + P/P_0)].$$

表 5 由蒸发热计算 P_0 ; 从 B_0 计算的 P - V 关系与实验的比较

材 料	实验温度 (K)	$B_0(\text{kb})$	$P_0(\text{kb})$	在 压 力 $P(\text{kb})$ 时 的 V/V_0									
				20	40	60	80	100	200	300	400	500	1000
Ag	0	1087	247.39	0.9825	0.9665	0.9518	0.9382	0.9256	0.8739	0.8346	0.8034	0.7775	0.6920
	293			0.982	0.966	0.952	0.939	0.926	0.877	0.840	0.811	0.786	0.704
Al	0	880	293.83	0.9783	0.9583	0.9398	0.9227	0.9068	0.8403	0.7906	0.7506	0.7176	0.6096
	293			0.976	0.954	0.935	0.918	0.902	0.840	0.794	0.757	0.726	
Au	0	2202	329.73	0.9912	0.9830	0.9753	0.9680	0.9611	0.9315	0.9077	0.8878	0.8709	0.8116
	293			0.990	0.980	0.970	0.962	0.953	0.917	0.887	0.862	0.840	0.762
Cu	293	1371	428.22	0.9858	0.9725	0.9599	0.9479	0.9385	0.8872	0.8472	0.8138	0.7853	0.6864
	293			0.986	0.974	0.962	0.951	0.940	0.896	0.861	0.832	0.808	0.722
Fe	293	1731	494.94	0.9887	0.9780	0.9678	0.9581	0.9487	0.9075	0.8733	0.8442	0.8190	
Ge	73	768	245.16	0.9753	0.9529	0.9325	0.9138	0.8965	0.8266	0.7748	0.7343	0.7013	
				0.975	0.956	0.940	0.927	0.917					
K	83	40	16.845	0.7192	0.5992	0.5277	0.4788	0.4424	0.3409	0.2906	0.2589	0.2365	
	293			0.704	0.593	0.527	0.480	0.445					
Li	78	132	99.057	0.8711	0.7753	0.7009	0.6413	0.5923	0.4364	0.3515	0.2972	0.2591	
	293			0.864	0.783	0.725	0.680	0.644	0.528				
Na	293	66	43.275	0.7795	0.6510	0.5653	0.5034	0.4561	0.3224	0.2572	0.2175	0.1903	
				0.803	0.708	0.647	0.601	0.566	0.458				
Mg	0	369	92.146	0.9521	0.9139	0.8823	0.8555	0.8223	0.7497	0.6965	0.6581	0.6284	
				0.949	0.909	0.875	0.847	0.822	0.731	0.671	0.626	0.591	
Zn	4	732	125.86	0.9750	0.9537	0.9352	0.9189	0.9043	0.8491	0.8109	0.7820	0.7590	0.6861
	293			0.970	0.945	0.924	0.905	0.888	0.825	0.781	0.747	0.720	0.631
In	293	462	147.88	0.9602	0.9262	0.8967	0.8707	0.8476	0.7605	0.7014	0.6576	0.6232	
	293			0.957	0.922	0.894	0.870	0.840	0.774	0.724	0.687	0.657	
Sn	293	434	188.3	0.9574	0.9206	0.8885	0.8600	0.8346	0.7381	0.6724	0.6238	0.5858	
	293			0.960	0.928	0.901	0.878	0.858	0.786	0.737	0.701	0.673	
Ni	4	1875	564.57	0.9896	0.9796	0.9700	0.9609	0.9521	0.9127	0.8796	0.8511	0.8262	0.7357
	293			0.990	0.980	0.971	0.962	0.954	0.917	0.887	0.861	0.839	0.758
Pb	293	416	98.318	0.9572	0.9225	0.8935	0.8687	0.8472	0.7693	0.7195	0.6814	0.6526	
	293			0.960	0.928	0.901	0.878	0.858	0.785	0.735	0.698	0.669	
Ta	293	1943	594.3	0.9899	0.9802	0.9708	0.9618	0.9531	0.9135	0.8796	0.8500	0.8238	0.7270
	293			0.990	0.981	0.972	0.963	0.955	0.917	0.886	0.859	0.835	0.745
Th	0	581	253.17	0.9874	0.9381	0.9115	0.8872	0.8650	0.7759	0.7114	0.6617	0.6218	0.4981
				0.965	0.935	0.910	0.887	0.867	0.789	0.734	0.693	0.659	0.552
V	298	1543	539.52	0.9874	0.9753	0.9638	0.9528	0.9423	0.8956	0.8568	0.8237	0.7931	0.6931
				0.988	0.976	0.965	0.955	0.945	0.901	0.865	0.835	0.808	0.713
Cd	0	580	76.422	0.9698	0.9460	0.9265	0.9099	0.8956	0.8442	0.8105	0.7857	0.7663	0.7057
	293			0.965	0.936	0.912	0.891	0.873	0.806	0.760	0.726	0.699	0.613
Co	298	1904	573.37	0.9897	0.9799	0.9705	0.9614	0.9527	0.9138	0.8810	0.8527	0.8279	0.7379
	293			0.990	0.981	0.972	0.963	0.955	0.919	0.888	0.862	0.839	0.755
Al ₂ O ₃	293	2511	1090.15	0.9921	0.9845	0.9770	0.9697	0.9626	0.9295	0.8998	0.8751	0.8488	0.7538
						0.98 (63)		0.96 (128)	0.94 (192)	0.905 (305)			
MgO	293	1600	899.32	0.9882	0.9767	0.9656	0.9549	0.9445	0.8969	0.8556	0.8193	0.7870	0.6670
					0.974 (50)				0.910	0.877			
NaCl	295	252	62.511	0.9335	0.8845	0.8463	0.8151	0.7890	0.7005	0.6466	0.6087	0.5798	0.4952
				0.918 (25)	0.864 (50)		0.823 (75)	0.792	0.702				

一般 B_0 约为 P_0 的四倍, 当 $P = 4P_0 \sim B_0$ 时, 可计算出 $\frac{d \ln(V_0/V)}{d \ln P_0} \sim 0.2$. 就是说, 当 P_0 有 20% 的误差时, 仅引起 4% 的 V_0/V 的变化.

从这里我们可以看到, 在计算状态方程时, 我们并不要求蒸发热 (即 P_0 值) 有很高的准确度. 反过来, 我们也可以预期, 由状态方程数据也不可能很准确地定出蒸发热来, 只给出蒸发热的大约的数值.

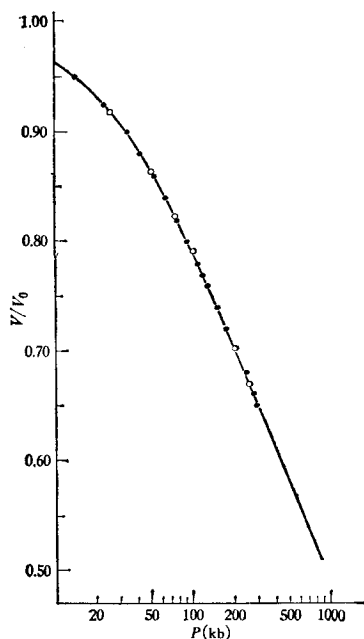


图1 NaCl 的 P - V 关系

参 考 文 献

- [1] 徐济安, 物理学报, **25** (1976), 324.
- [2] G. R. Barsch, Z. P. Chang, NBS Special Publication, **326**(1968), 173.
- [3] H. G. Drickamer *et al.*, *Solid State Physics*, **19**(1966), 135.
- [4] Dwight. E. Gray American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., pp. 4-38-4-106, 4-222-4-248, McGraw-Hill Book Company.
- [5] O. L. Anderson, *Physics Acoustics*, **3**(1965), 43.
- [6] W. A. Bassett, T. Takahashi, *Adv. High-Pressure Research*, **4**(1974), 165.

AN ISOTHERMAL EQUATION OF STATE FOR SOLIDS (II)

XU JI-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)