

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. И. Нигматулин, Р. Х. Болотнова, Широкодиапазонное уравнение состояния воды и пара. Метод построения, *ТВТ*, 2008, том 46, выпуск 2, 206–218

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.168

17 марта 2025 г., 15:28:21



ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

УДК 536.71

ШИРОКОДИАПАЗОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ПАРА. МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ

© 2008 г. Р. И. Нигматулин, Р. Х. Болотнова

Институт механики Уфимского научного центра РАН

Поступила в редакцию 27.09.2006 г.

Разработано широкодиапазонное уравнение состояния воды и пара в аналитической форме. Уравнение применимо для умеренных и высоких давлений вплоть до 4×10^{12} Па, в частности для взрывного и статического сжатий в широком диапазоне плотностей. Выведено уравнение, позволяющее рассчитывать коэффициент Грюнайзена, зависящий от удельного объема и 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.

PACS: 64.10.+h, 51.30.+i, 05.70.Jk

ВВЕДЕНИЕ

Широкий круг проблем физики высоких давлений связан с использованием широкодиапазонного уравнения состояния воды и пара (УСВП), охватывающего как обычные, так и сверхвысокие давления и температуры. Необходимость единого подхода для описания поведения воды как в паровой, так и жидкой фазе возникает при решении задач моделирования суперсжатия коллапсирующих паровых пузырьков в воде. При этом важно учитывать как испарение и конденсацию на границе пузырька и жидкости на начальной стадии, так и диссоциацию и ионизацию на завершающей стадии коллапса, сопровождающейся высокой концентрацией энергии в центре пузырька [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СЖИМАЕМОСТИ ВОДЫ И ПАРА

Все имеющиеся сведения о воде как объекте физики приведены в книгах [2–6]. Физика и механика вещества при высоких давлениях рассмотрены в [7–11]. В данной работе в качестве исходной информации для уравнений состояния используются табличные данные о статических (равновесных) термодинамических свойствах воды в диапазоне давлений 10^4 – 10^8 Па и температур 0– 800°C (Ривкин и Александров [12], Ривкин и др. [13]), экспериментальные данные о статических свойствах воды для давлений 10^5 – 8×10^8 Па и температур 25– 150°C (Гриндлей и Линд [14], Naar, Gallagher and Kell [15]). Программная реализация уравнений, соответствующих принятым в 1995 году Международной ассоциацией свойств воды и водяного пара (IAPWS) для научного использования [16], применялась для получения термодинамиче-

ских параметров воды в области известных экспериментальных данных. Для расчета абсолютного значения внутренней энергии в базовой точке были выбраны детальные статические данные Жака и Стоута [17] по изобарной теплоемкости твердой воды (льда) при атмосферном давлении в диапазоне температур от 15 до 273 К. Для описания свойств воды при высоких давлениях использовались экспериментальные статические изотермы Бриджмэна [18] и др. в виде зависимостей $p(V)$ давления p от удельного объема V для давлений до 3×10^9 Па и температур 25 – 175°C (рис. 1). В случае высоких давлений имеются экспериментальные ударные адиабаты воды в виде зависимости скорости ударной волны D от массовой скорости U (Уолш и Райс [19], Трунин [20], Аврорин, Водолага, Волков и др. [21] и другие работы, см. рис. 2) относительно вещества в нормальном состоянии ($p_{00} = 10^5$ Па, $T_{00} \approx 293$ К, $V_{00} = 1.0018 \times 10^{-3}$ м³/кг). В экспериментах, рассматриваемых в работах [20] и [21], в условиях подземных ядерных взрывов получены рекордные ударные сжатия воды до давлений $p = 1.4 \times 10^{12}$ Па и 3.2×10^{12} Па. Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 2 и 3.

Заметим, что ударные адиабаты $D(U)$ легко пересчитываются [7–11] в ударную адиабату $p(V)$ для давления p и удельного объема $V \equiv \rho^{-1}$ (где ρ – плотность) за ударной волной (кривая a на рис. 3):

$$p = p_{00} + \frac{DU}{V_{00}}, \quad V = V_{00} \frac{D-U}{D}.$$

В отличие от измерения высокого давления и удельного объема сильно сжатого конденсированного вещества в ударных волнах измерение температур в ударных волнах существенно слож-

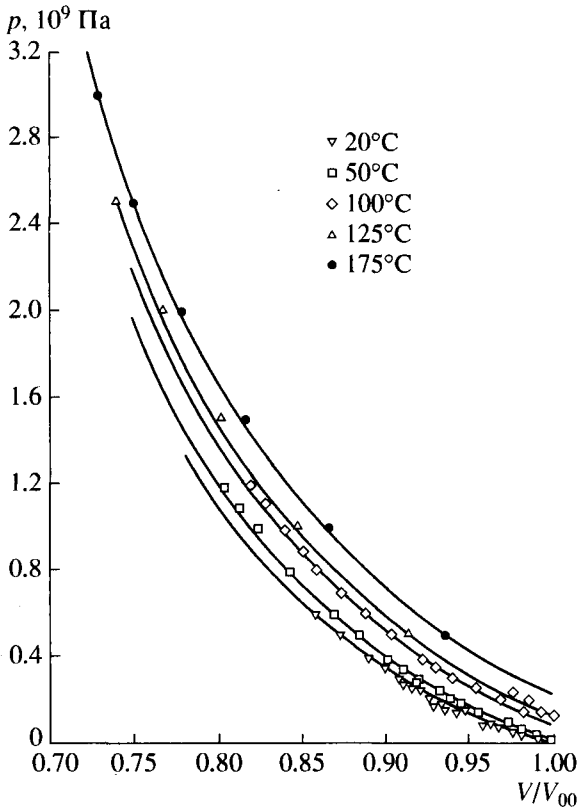


Рис. 1. Изотермы $p(V)$ при различных температурах. Кривые – расчеты по УСВП данной работы, точки – эксперимент [18, 27]; V_{00} – удельный объем при нормальных условиях.

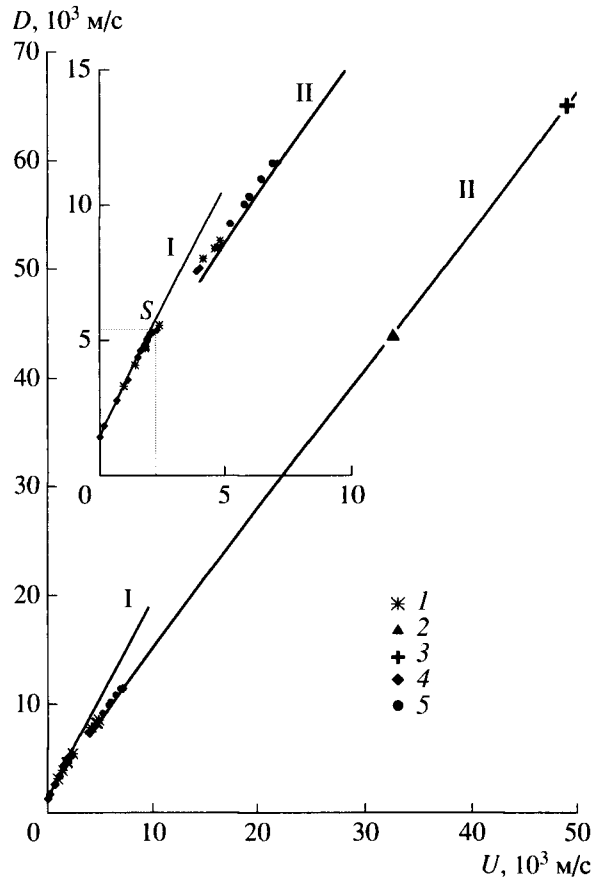


Рис. 2. Ударная адиабата $D(U)$. Кривые – расчеты по УСВП данной работы, точки – эксперимент: 1 – [19], 2 – [20], 3 – [21], 4 – [23], 5 – [31]; I, II – молекулярная и диссоциированная фазы соответственно.

нее. Для воды такие измерения выполнены в работах Кормер [22] и Лизенга и Аренс [23] (рис. 4). Выводу УСВП посвящены работы [24–35].

МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ПАРА

Обычно уравнения состояния конденсированных сред для давления p и внутренней энергии u представляются в форме Ми-Грюнайзена [7–11] как сумма потенциальной (p_p, u_p) и тепловой (p_T, u_T) составляющих, зависящих от удельного объема V (или плотности ρ) и температуры T :

$$\begin{aligned}
 p(V, T) &= p_p(V) + p_T(V, T), \\
 u(V, T) &= u_p(V) + u_T(V, T), \\
 u_p &= - \int_{V_B}^V p_p(V) dV \equiv \int_{\rho_B}^{\rho} \frac{p_p(\rho)}{\rho^2} d\rho, \\
 p_p &= - \frac{du_p}{dV} \equiv \rho^2 \frac{du_p}{d\rho},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

$$u_T(V, T) = \int_0^T c_V(V, T) dT, \quad p_T = \frac{\Gamma u_T}{V},$$

$$(\rho_{00} \equiv V_{00}^{-1} = 998.2 \text{ кг/м}^3, \quad p_p(V_B) \equiv p_p(\rho_B) = 0).$$

Здесь и далее нижний индекс 00 соответствует начальному (нормальному) состоянию ($p_{00} = 10^5$ Па, $T_{00} = 293$ К), а нижний индекс B – плотности или удельному объему, при которых потенциальная энергия и потенциальное давление равны нулю: $u_p(\rho_B) = p_p(\rho_B) = 0$, $c_V(V, T)$ – удельная (истинная) теплоемкость при постоянном объеме, Γ – безразмерный коэффициент Грюнайзена. Помимо истинной теплоемкости c_V используют и среднюю теплоемкость $\bar{c}_V(V, T) \equiv \frac{u_T(V, T)}{T}$.

Выбор определяющей функции для теплоемкости воды c_V и коэффициента Грюнайзена Γ основывается на перечисленных выше экспериментальных данных и теоретических расчетах, в том числе на основе квантовой теории Дебая [7–9] (в предельном случае, приводящем к закону Дюлон-

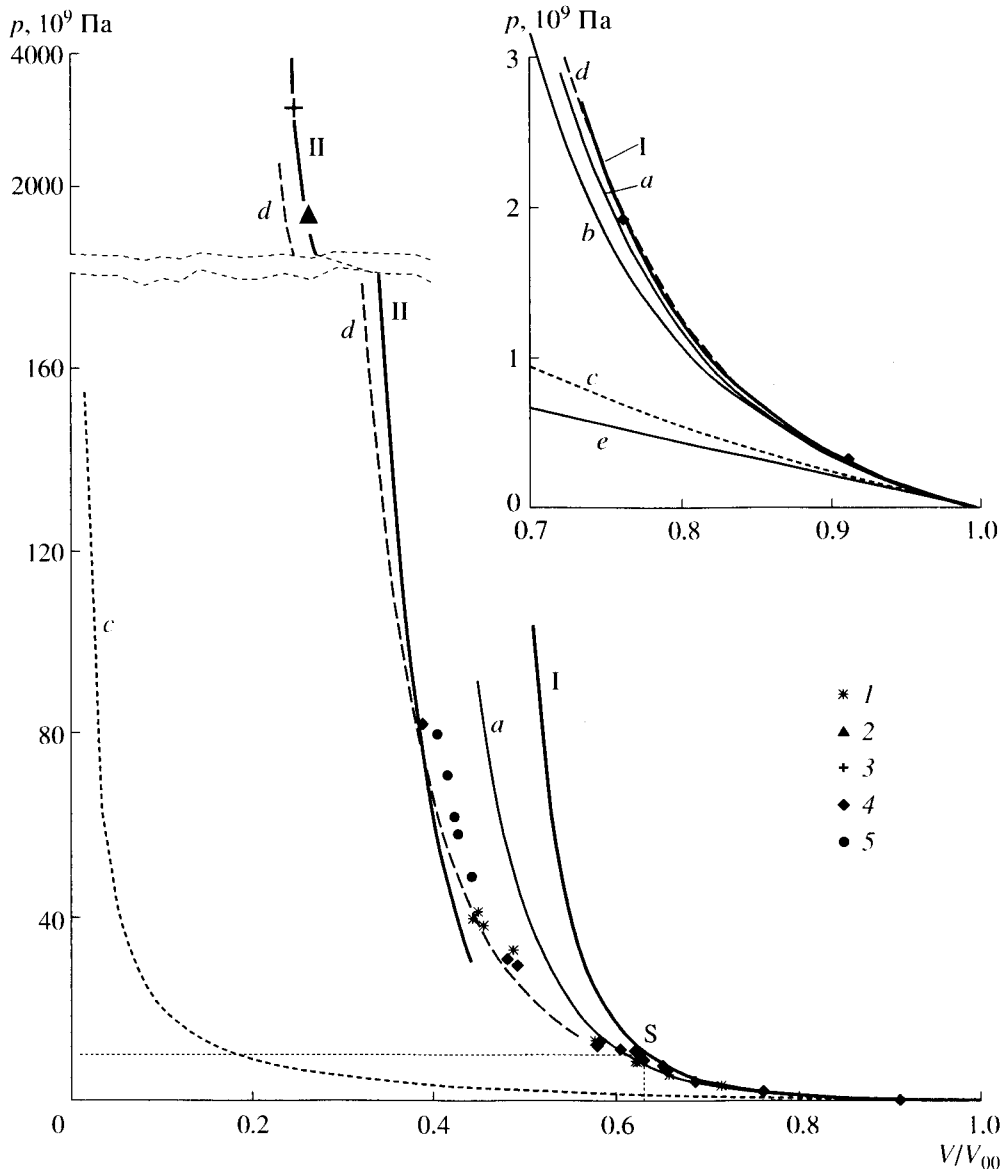


Рис. 3. Ударная адиабата $p_{sh}(V)$; I, II – расчеты соответственно молекулярной и диссоциированной фаз по УСВП данной работы; a – уравнение состояния в форме Гэта; b – изотерма при $T = 293$ К; c – линейное по плотности уравнение состояния; d – ударная адиабата [29]; e – касательная в точке $V/V_{00} = 1$; точки – эксперимент; обозначения, как на рис. 2.

га–Пти [8]) и с учетом различных форм движения молекулы воды [24–26]. Для конденсированных сред, в том числе и 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 (см. [7–11, 24–27, 31–32]):

$$\Gamma = \Gamma(V). \quad (2)$$

Кроме того, во многих работах, связанных с расчетами поведения воды при высоких давлениях, теплоемкость принимается постоянной (см., например, [27]):

$$c_V = \bar{c}_V = \text{const} (\approx 3270 \text{ м}^2/(\text{с}^2 \text{ К})), \quad u_T = c_V T. \quad (3)$$

Как будет показано ниже, для воды актуален учет как зависимости коэффициента Грюнайзена от температуры $\Gamma = \Gamma(V, T)$, так и переменности теплоемкости, и тогда $c_V(V, T) \neq \bar{c}_V(V, T)$. Кажется, что приближения (2), (3), основанные на постоянстве теплоемкости c_V и независимости коэффициента Грюнайзена Γ от температуры, могут быть обобщены, если их использовать только при достаточно высоких температурах ($T > T^0$), а при более низких температурах полагать (что соответствует действительности) более сложную

зависимость, определяющую базовое или граничное значение u_T° :

$$u_T(V, T) = u_T(T) = u_T^\circ + c_V(T - T^\circ), \quad \Gamma = \Gamma(V). \quad (4)$$

Такое представление может служить обобщением (3), если $u_T^\circ \neq c_V T^\circ$. Оно обсуждается, в частности, в книге Зельдовича и Райзера [8]. Но в соответствии с (1), (2) оно термодинамически некорректно, если не сводится к (3), когда $u_T^\circ = c_V T^\circ$. Иными словами, представление (4) для уравнений Ми-Грюнайзена обобщением быть не может. Это будет показано ниже при анализе основного термодинамического уравнения для энтропии s как двухпараметрической функции состояния.

Кузнецов [24] разработал УСВП в диапазонах плотностей $0 < \rho < 2.3 \text{ г/см}^3$ и температур $0 < T < 10^4 \text{ К}$ с погрешностью 15–20%. Вид уравнения определен аналогично (1) как сумма потенциальной (“холодной”) и тепловой составляющих. Потенциальное давление $p_p(V)$ и коэффициент Грюнайзена $\Gamma(V)$ найдены исходя из экспериментальных изотерм Бриджмена [18] при $\rho < 1.4 \text{ г/см}^3$ (рис. 1) и измерений Уолша и Райса [19] ударной сжимаемости воды для $\rho > 1.4 \text{ г/см}^3$ (рис. 3). Полученные в [24] зависимости $p_p(V)$ и параметра Грюнайзена $\Gamma(V)$ показаны кривыми 7 на рис. 5, 6.

В работе Бобровского, Гоголева, Менжулина [26], являющейся уточнением и развитием исследований Замышляева и Менжулина [25], предложен способ построения интерполяционного УСВП в области однородных и двухфазных состояний со слагаемыми в виде потенциальной и тепловой составляющих с учетом испарения, диссоциации и асимптотического поведения вещества при сверхвысоких сжатиях. Интерполяционные функции для потенциального давления $p_p(V)$ и коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V)$, входящие в УСВП [25, 26], построены для большого числа подобластей с совпадением на границах значений самих функций и их первых производных. Большое число подобластей затрудняет их использование в реальных расчетах. Коэффициент Грюнайзена $\Gamma(V)$, принятый зависящим только от объема, получен обработкой экспериментальных данных с использованием асимптотических значений в соответствии с моделью Томаса–Ферми: $\Gamma(V) = 2/3$ при $V \rightarrow 0$ [8]. Полученная в [25] зависимость потенциального давления $p_p(V)$ показана кривой 8 на рис. 5. В [25, 26] тепловые части электронных составляющих давления и внутренней энергии оценены приближенно с использованием решения Латтера уравнений Томаса–Ферми.

В работе Гуртмана и др. [27] УСВП рассматривается до давлений $p \approx 0.3 \times 10^{11} \text{ Па}$. Используется упрощенная схема (2), (3) для коэффициента Грю-

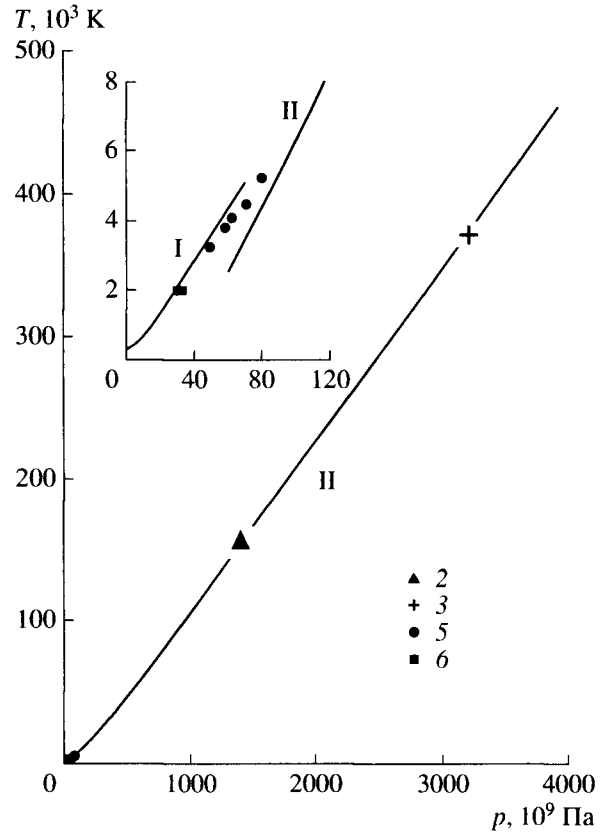


Рис. 4. Ударная адиабата $T_{sh}(p)$; I, II – расчеты соответственно молекулярной и диссоциированной фаз по УСВП данной работы; 2 – расчет для условий эксперимента [20] по модели АСТЕХ [34]; 3 – расчет для условий эксперимента [21] по модели данной работы; 5, 6 – эксперименты [23], [22] соответственно.

найзена и теплоемкости. Зависимость $\Gamma(V)$ [27] показана кривой 9 на рис. 6.

В исследовании Бакановой и др. [28] использовалась теория свободного объема (ТСО), определение термодинамических величин осуществлялось при усреднении в выделенном объеме потенциалов парного взаимодействия с окружающими частицами. Сложный вычислительный аппарат ТСО неоправдан для непосредственного определения УСВП. Он применялся для проверки правильности более простых УСВП. В частности, оказалось оправданным использование формы УСВП, в которой предполагается зависимость величины $p(\partial V/\partial u)_p$ только от давления. В области низких температур и давлений ($< 10^{10} \text{ Па}$) брался коэффициент Грюнайзена, зависящий только от объема.

В работе Ри [29] предлагается УСВП для плотностей от 2×10^{-6} до 400 г/см^3 в температурном диапазоне от 290 до $3 \times 10^8 \text{ К}$. В области сжатия $1.0 < \rho < 2.22 \text{ г/см}^3$ функции $p_p(V)$ и $\Gamma(V)$ взяты в соответствии с [27]. В области более высоких давле-

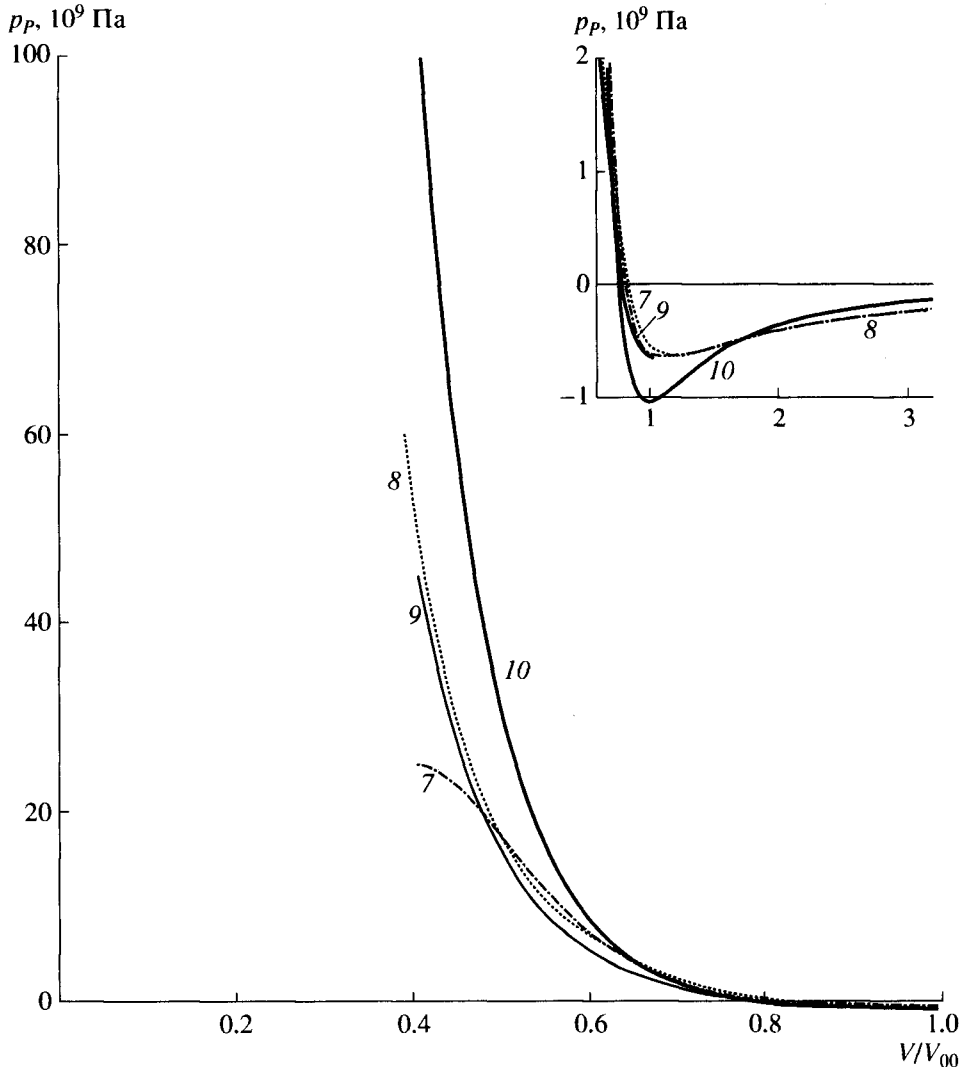


Рис. 5. Потенциальная (упругая) составляющая давления $p_p(V)$. Расчеты 7 – [24], 8 – [25], 9 – [27], 10 – настоящая работа.

ний ($p > 2 \times 10^{13}$ Па) давление описывается по теории Томаса–Ферми с некоторыми поправками. В промежуточной области ($1.5 \times 10^{10} < p < 2.0 \times 10^{13}$ Па) для получения непрерывной зависимости $p(V, T)$ производится интерполяция. Окончательный вид УСВП представлен в виде таблицы, содержащей 3600 значений [29]. Аналитическая форма уравнения состояния дана в виде нелинейной дробно-рациональной функции относительно внутренней энергии, коэффициенты которой представлены полиномами третьей степени от плотности. Такая форма уравнения состояния включает более 50 констант, и ее погрешность в области сжатия ($p < 8 \times 10^{13}$ Па, $T < 120000$ К) относительно табличных данных составляет 2.6%, а в области больших объемов ($293 < T < 493$ К, $0.7 < \rho < 1.0$ г/см³, $2.2 \times 10^3 < p < 3 \times 10^6$ Па) – 7.5%. На рис. 3 штри-

ховой кривой d показана ударная адиабата, соответствующая аналитической форме УСВП [29].

Широкодиапазонное УСВП Глобус разработано Дремовым, Сапожниковым и Смирновой [30] для описания термодинамических свойств воды и пара в широком диапазоне изменения плотностей и энергий и представлено в виде таблицы. Проводилась сшивка локальных моделей для различных областей фазовой диаграммы. При построении УСВП были использованы представления [25, 26], расчеты по модели Томаса–Ферми с квантовыми и обменными поправками, по модели Саха – для областей низкой плотности ионизованного газа.

В работе Шарипджанова и др. [31] используется калорическое УСВП в диапазоне давлений до 1.4×10^{12} Па, в котором коэффициент Грюнайзена зависит только от объема. Анализируется аномаль-

ный излом ударной адиабаты ($p \approx 0.11 \times 10^{11}$ Па, $\rho \approx 1.5$ г/см³) и аномальная конфигурация изоэнтроп. Указываются следующие возможные причины излома: 1) фазовое превращение жидкой воды в лед VII; 2) диссоциация, т.е. превращение молекулярной жидкости в ионный расплав; 3) возрастание сжимаемости воды за счет увеличения доли плотных кластеров льда VII; 4) полное разрушение водородных связей и превращение воды в слабо ионизованную жидкость свободных молекул.

В исследовании Рыбакова [32] рассматриваются особенности фазового превращения воды при ударном сжатии. Для нахождения давлений и температур вдоль ударной адиабаты использованы два вида уравнения состояния: уравнение Ми-Грюнайзена с холодными составляющими, зависящими от коэффициентов, входящих в линейное соотношение $D(U)$ на фронте ударной волны, и интерполяционное уравнение Замышляева и Менжулина [25]. Значения теплоемкости воды вдоль ударной адиабаты найдены в предположении, что теплоемкость определяется в зависимости от содержания фазы льда VII, которая образуется в области ударного сжатия до 10^{10} Па. Использованное в [32] предположение приводит к возрастанию изохорной теплоемкости воды вдоль ударной адиабаты от 3150 до 4000 Дж/(кг К) при увеличении давления от 1.5×10^{10} до 8×10^{10} Па.

В исследованиях Ри [33] проанализированы экспериментальные данные по ударному сжатию воды с использованием межмолекулярных потенциалов, основанных на квантово-механических расчетах. В [33] приведена расчетная изохорная теплоемкость воды вдоль ударной адиабаты в зависимости от температуры до 10^4 К. При увеличении температуры от 1500 до 10000 К теплоемкость уменьшается от ~ 5000 до ~ 3500 Дж/(кг К), что не противоречит экспериментальным данным по измерению температуры ударно сжатой воды [22, 23], но не согласуется с выводами работы [32].

В работе Роджерса и Янга [34] представлено сравнение экспериментальных данных Трунина [20] для воды в области сверхвысоких давлений, находящейся между конденсированным состоянием вещества и слабо ионизованной плазмой, с теоретическими расчетами по методу АСТЕХ при описании асимптотических параметров веществ при высоких концентрациях энергии. Расчеты методом АСТЕХ предназначены для использования в качестве квазиэкспериментальных данных для более простых УСВП. На рис. 4 показаны представленные в [34] расчеты по методу АСТЕХ температуры ударного сжатия воды в зависимости от давления, соответствующие экспериментальным данным Трунина [20].

Следует отметить работу Джефри и Аустина [35], в которой получено аналитическое уравнение состояния жидкой воды в соответствующих

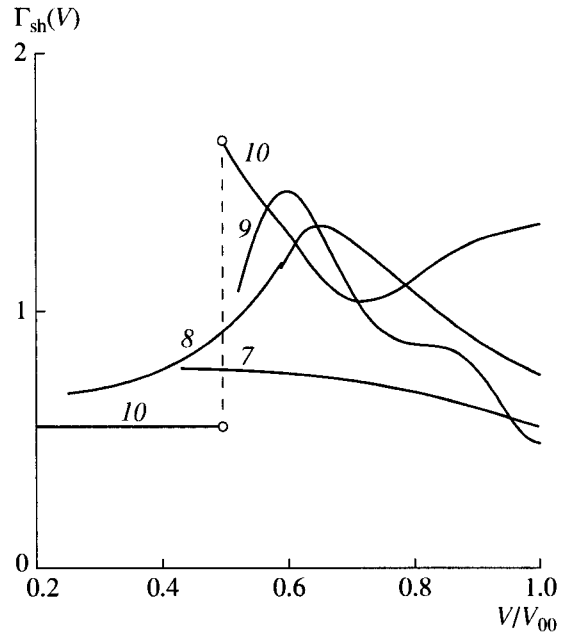


Рис. 6. Коэффициент $\Gamma(V)$ вдоль ударной адиабаты (расчеты), обозначения, как на рис. 5.

экспериментам диапазонах давлений от 0.1 до 3000 бар и температур от -34 до 1200°C . Это уравнение является аналогом вириального уравнения с зависимостью от температуры объема предельного сжатия Ван-дер-Ваальса без разделения на упругую и тепловую составляющие.

Для рассмотренных выше уравнений состояния воды можно отметить две основные формы их представления: а) интерполяционную и б) табличную. Наиболее простые интерполяционные УСВП представлены в аналитической форме (Кузнецов [24], Гуртман и др. [27], Джефри и др. [35]) и справедливы в узком диапазоне изменения плотностей и температур. В широкодиапазонных интерполяционных УСВП рассматриваемая область изменения плотностей и температур разбивается на множество подобластей, в каждой из которых используются аналитические зависимости, построенные на основе экспериментальных данных и теоретических расчетов, с плавной интерполяцией между подобластями (Замышляев и др. [25], Бобровский и др. [26]). Рассматриваемые УСВП предполагают упрощающее предположение о независимости коэффициента Грюнайзена от температуры. Такая форма представления УСВП допустима в узком диапазоне изменения давлений и температур и не позволяет описать аномальные свойства воды, например при температурах, близких к замерзанию.

Построение табличного УСВП проведено в работах Ри [29], Дремова и др. [30]. К сожалению, такая форма представления уравнения состояния воды неудобна для гидродинамических расчетов.

В настоящее время появляются все новые данные о термодинамических свойствах воды. Возникает потребность в разработке максимально простого, физически обоснованного УСВП в аналитической форме, способного адекватно описывать как имеющиеся экспериментальные данные, так и термодинамические свойства в области сверхсильных сжатий, полученные по сложным моделям УСВП (Ри [33], Роджерс [34]), с возможностью экстраполяции на более высокие значения параметров, чем в экспериментах.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА С ТЕПЛОЕМОСТЬЮ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ФУНКЦИЕЙ ДАВЛЕНИЯ

В данной работе вода рассматривается как термодинамически двухпараметрическая среда. Помимо частной производной от внутренней энергии по температуре, каковой является изохорная теплоемкость, ниже будут использоваться изобарная теплоемкость c_p , частные производные удельного объема, а именно изобарический коэффициент температурного расширения κ_p и изотермический коэффициент сжимаемости по давлению κ_T , а также частные производные давления – изохорический коэффициент температурного повышения давления ξ_V (для краткости будем его называть температурной функцией давления) и изотермический коэффициент повышения давления при сжатии ξ_T :

$$c_V \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u_T}{\partial T}\right)_V, \quad c_p \equiv \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \quad (i \equiv u + pV),$$

$$\kappa_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (5)$$

$$\xi_V \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \xi_T \equiv -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Именно эти производные приведены в термодинамических таблицах в зависимости от p и T или V и T . Ниже будут использованы стандартные уравнения термодинамической совместности. Они следуют из двухпараметричности уравнений состояния для удельного объема $V(p, T)$, давления $p(V, T)$, внутренней энергии $u(V, T)$, энтропии $s(V, T)$ и соотношения Гиббса

$$Tds = du + pdV. \quad (6)$$

Термодинамические уравнения совместности (термодинамические тождества) имеют следующий вид:

$$\xi_T = \frac{1}{\kappa_T}, \quad \xi_V = \frac{\kappa_p}{\kappa_T}, \quad \kappa_p = \frac{\xi_V}{\xi_T}; \quad (7)$$

$$T\xi_V \equiv T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T};$$

$$c_V = c_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \equiv c_p - \frac{(\kappa_p)^2 VT}{\kappa_T}. \quad (9)$$

В настоящей работе проведен анализ экспериментальных данных по термодинамическим свойствам воды [12–15]. В указанных работах в табличном виде представлены значения изобарной теплоемкости $c_p(p, T)$ и удельного объема $V(p, T)$, по которым были получены значения изохорной теплоемкости воды c_V с использованием уравнения (9). При этом значения производных κ_p и κ_T брались или из работы Ривкина [13], или вычислялись табличным дифференцированием данных по $V(p, T)$ с использованием пятиточечной аппроксимации производных интерполяционными многочленами Лагранжа. Полученные значения искомым функциям сравнивались с программной реализацией уравнений, соответствующих принятым в 1995 году Международной ассоциацией свойств воды и водяного пара (IAPWS) [16]. На рис. 7 приведены значения теплоемкости $c_V(V, T)$ в сравнении с экспериментальными значениями Ривкина [12, 13], Гриндли [14] и IAPWS [16].

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что теплоемкость воды c_V существенно зависит от объема и температуры в рассматриваемой области, что необходимо принимать во внимание при построении уравнения состояния воды.

Из определения (5) для ξ_V с учетом представления (1) для p и соотношения $p_T = \Gamma u_T / V$ после дифференцирования по T с использованием первого из выражений (5) получим

$$\xi_V \equiv \left(\frac{\partial p_T}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V} \left[\Gamma c_V + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_V u_T \right]. \quad (10)$$

Изобарный коэффициент температурного расширения κ_p , учитывая третье из выражений (7) и (10), может быть записан в виде

$$\kappa_p = \frac{\xi_V}{\xi_T} = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{V(\partial p / \partial V)_T} = -\frac{\Gamma c_V + u_T (\partial \Gamma / \partial T)_V}{V^2 (\partial p / \partial V)_T}. \quad (11)$$

Так как знаменатель этого выражения всегда отрицателен, то знак коэффициента κ_p совпадает со знаком числителя, который обычно положителен, ибо обычно $\partial \Gamma / \partial T = 0$, $\Gamma > 0$, $c_V > 0$. Но наличие для воды аномальной области ($-10^\circ\text{C} < T < 4^\circ\text{C}$), где κ_p отрицателен, может быть связано только с такой зависимостью коэффициента Грюнайзена

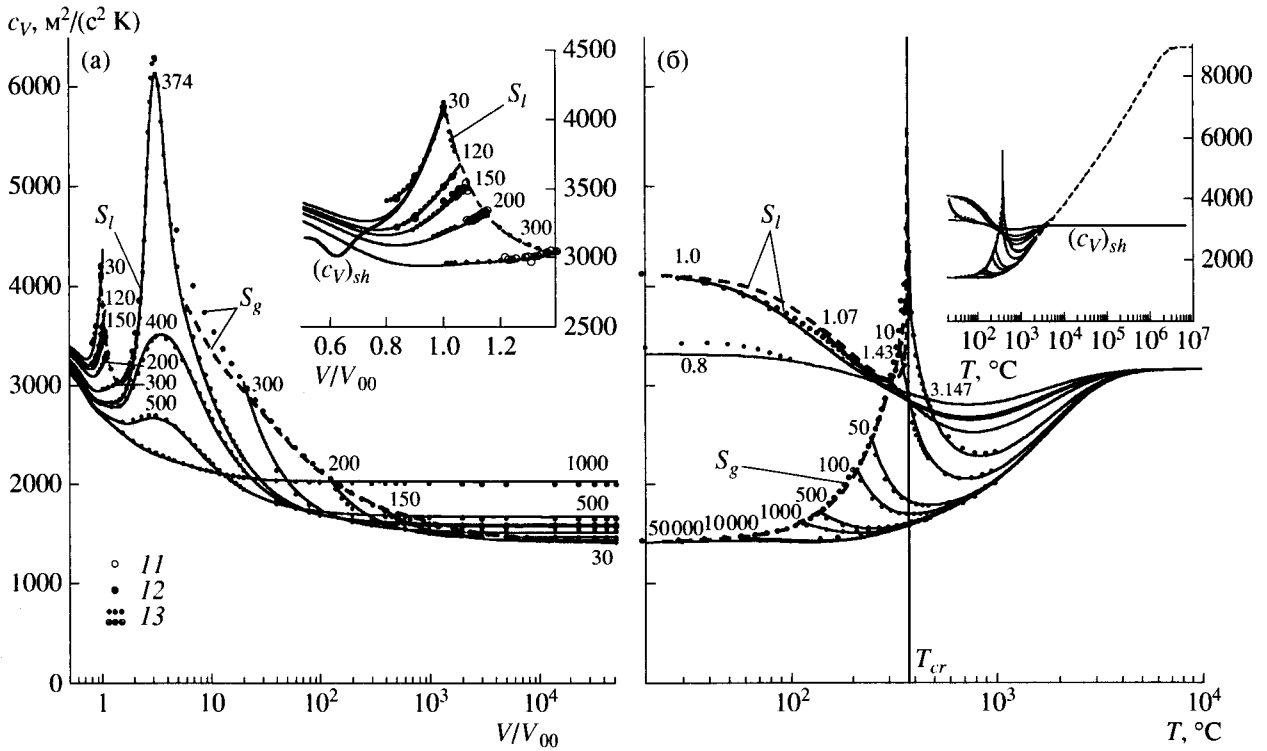


Рис. 7. Функция изохорной теплоемкости $c_v(V, T)$ при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$) – (а) и при различных относительных объемах – (б). Тонкие кривые – расчеты по УСВП данной работы; точки – экспериментальные данные: 11 – [12], 13, 12 – [14], 13 – [16]. Штриховая кривая на дополнительном фрагменте (б) – приближение Саха при малых плотностях.

от температуры в этой области, для которой числитель в правой части (11) отрицателен¹, т.е.

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial T} < -\frac{\Gamma c_v}{u_T} < 0. \quad (12)$$

Из (10) следует дифференциальное уравнение для коэффициента Грюнаизена

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

Заметим, что соотношение (13) определяет коэффициент Грюнаизена в общем случае. Дело в том, что обычно используется приближение (2), в рамках которого коэффициент Грюнаизена не зависит от температуры ($\partial \Gamma / \partial T = 0$), и тогда уравнение (13) сводится к известному виду (см. [7–9])

$$\Gamma(V) = \frac{V \xi_V}{c_v}. \quad (14)$$

Используем вторую часть термодинамического тождества (8)

¹ Здесь область отрицательных температур по Цельсию относится к переохлажденной метастабильной жидкой воде.

$$T \xi_V = p + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = p_T + \left(\frac{\partial u_T}{\partial V}\right)_T = \frac{\Gamma u_T}{V} + \left(\frac{\partial u_T}{\partial V}\right)_T. \quad (15)$$

В результате имеем термодинамическое тождество или уравнение совместности в виде дифференциального уравнения относительно тепловой внутренней энергии

$$\left(\frac{\partial u_T}{\partial V}\right)_T = T \xi_V - \frac{\Gamma u_T}{V}. \quad (16)$$

Дифференцируя это уравнение по T и учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Gamma u_T}{V}\right) = \frac{\partial p_T}{\partial T} = \xi_V, \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2 u_T}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 u_T}{\partial V \partial T} = \frac{\partial c_v}{\partial V},$$

получим дифференциальное уравнение совместности функций $c_v(V, T)$ и $\xi_V(V, T)$

$$\frac{\partial c_v}{\partial V} = T \frac{\partial \xi_V}{\partial T}. \quad (18)$$

Преобразуя (16), получим более простое по сравнению с (13) уравнение для определения $\Gamma(V, T)$

$$\Gamma = \frac{V}{u_T} \left(T \xi_V - \left(\frac{\partial u_T}{\partial V} \right)_T \right). \quad (19)$$

Таким образом, функции $c_V(V, T)$ и $\Gamma(V, T)$, определяющие уравнения состояния Ми-Грюнайзена (1), и температурная функция давления $\xi_V(V, T)$ не могут быть заданы произвольно. Они должны быть согласованы между собой уравнениями (18) и (19). Последние уравнения использовались для нахождения неизвестных термодинамических функций, входящих в уравнение состояния (1).

ТЕПЛОВАЯ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ В БАЗОВОЙ ТОЧКЕ

Особенностью уравнений состояния Ми-Грюнайзена является наличие абсолютного (положительного) значения внутренней тепловой энергии, или энергии теплового движения атомов и молекул. Для выделения этой составляющей u_T из полной внутренней энергии u и определения функции $u_T(V, T)$ с помощью имеющихся дифференциальных уравнений (первое уравнение (5) и уравнение (16)) необходимо определить ее значение хотя бы в одной базовой точке (V°, T°), дающее граничное условие для этих дифференциальных уравнений. Формально такой точке может соответствовать любое состояние при температуре абсолютного нуля $T^\circ = 0$ К, когда $u_T^\circ = 0$. Но это состояние очень далеко от наиболее актуальных для целей данной работы, а именно состояний с высокими температурами. В криогенной области очень низких температур вода находится в твердом (лед), а не жидком состоянии, а теплоемкость сильно меняется от нуля до величин порядка $2000 \text{ м}^2/(\text{с}^2 \text{ К})$. Соответствующие измерения выполнены Жаком и Стоутом [17]. Изменение теплоемкости в области низких температур качественно описывается квантовой теорией Дебая. Количественных экспериментальных данных в виде зависимостей $c_V(V, T)$ и $V(p, T)$ и их аппроксимаций, необходимых для определения зависимости $u_T(V, T)$ как во всей представляющей интерес области p и T , так и криогенной области, явно недостаточно. Поэтому для базового состояния, дающего необходимое граничное условие и точку отсчета тепловой внутренней энергии, целесообразней использовать состояние, более близкое к актуальным, в частности состояние жидкой воды на границе фазового перехода лед-жидкость при нормальном давлении ($T^\circ = 273$ К, $p^\circ = 10^5$ Па, $V^\circ = 1.0 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$). Для указанного состояния в соответствии с (1) можно рассчитать значение внутренней тепловой энергии $u_T^\circ \equiv u_T(V^\circ, T^\circ)$, интегрально учитывающее поведение $c_V(V, T)$ и $V(p, T)$ при изменении температуры T от 0 до 273 К:

$$u_T^\circ = i^\circ - p^\circ V^\circ - u_p^\circ, \quad (20)$$

$$(i^\circ \equiv i(V^\circ, T^\circ) \equiv i(p^\circ, T^\circ), u_p^\circ \equiv u_p(V^\circ)).$$

Здесь верхний индекс $^\circ$ обозначает значение соответствующего параметра в базовом состоянии (V°, T°). Учитывая ненулевое значение энтальпии твердой воды при $T = 0$ К, обозначенное как $i_S(p^\circ, 0)$, нулевое значение тепловой внутренней энергии при $T = 0$ К ($u_T(p^\circ, T = 0) = 0$) и теплоту плавления $l(p^\circ)$, значение энтальпии жидкой воды в базовом состоянии можно представить в виде

$$i^\circ = i_S(p^\circ, 0) + \Delta i_S(p^\circ, T^\circ) + l(p^\circ),$$

$$\Delta i_S(p^\circ, T^\circ) = \int_0^{T^\circ} c_p(p^\circ, T) dT, \quad (21)$$

$$i_S(p^\circ, T = 0) = u_S(p^\circ, T = 0) + p^\circ V_S(p^\circ, 0) =$$

$$= u_p(V_S) + u_T(p^\circ, 0) + p^\circ V_S(p^\circ, 0).$$

Здесь нижний индекс S соответствует параметрам твердой (Solid) фазы льда; $i_S(p^\circ, T^\circ)$ – энтальпия твердой фазы при температуре плавления ($T^\circ = 273$ К), соответствующая давлению $p^\circ = 10^5$ Па; $V_S(p^\circ, 0) \approx 1.06 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ – удельный объем твердой воды при базовом давлении ($p^\circ = 10^5$ Па) и температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К). Подставляя (21) в (20), получим

$$u_T^\circ \equiv u_T(V^\circ, T^\circ) = p^\circ [V_S(p^\circ, 0) - V^\circ] +$$

$$+ [u_p(V_S) - u_p(V^\circ)] + \Delta i_S(p^\circ, T^\circ) + l(p^\circ). \quad (22)$$

Величину $\Delta i_S(p^\circ, T^\circ)$ в соответствии с последним уравнением (21) можно рассчитать по данным калориметрических измерений Жака и Стоута [17] изобарной теплоемкости $c_p(p^\circ, T)$ твердой воды (льда) при атмосферном давлении ($p^\circ = 10^5$ Па) в диапазоне температур от 15 до 273 К. В [17] помимо графического представления изобарная теплоемкость $c_p(p^\circ, T)$ дана с высокой точностью (с четырьмя значащими цифрами) в виде таблицы, поэтому величина $\Delta i_S(p^\circ, T^\circ)$ подсчитывается с высокой точностью с помощью численного интегрирования табличной функции, а значение теплоты плавления воды для базового (атмосферного) давления приведено в [2, 3, 16]:

$$\Delta i_S(p^\circ, T^\circ) = 2.994 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2, \quad (23)$$

$$l(p^\circ) = 3.336 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2.$$

Оценка показывает, что первое слагаемое в правой части (22) пренебрежимо мало по сравнению с (23): $p^\circ [V_S(p^\circ, 0) - V^\circ] \approx 6 \text{ м}^2/\text{с}^2$. Оценка потенциальной энергии в базовом состоянии $u_p(V^\circ)$ проведена с помощью схемы на рис. 8, где показаны изотермы $M^\circ F$ и $PBAE$ – для жидкой фазы, а

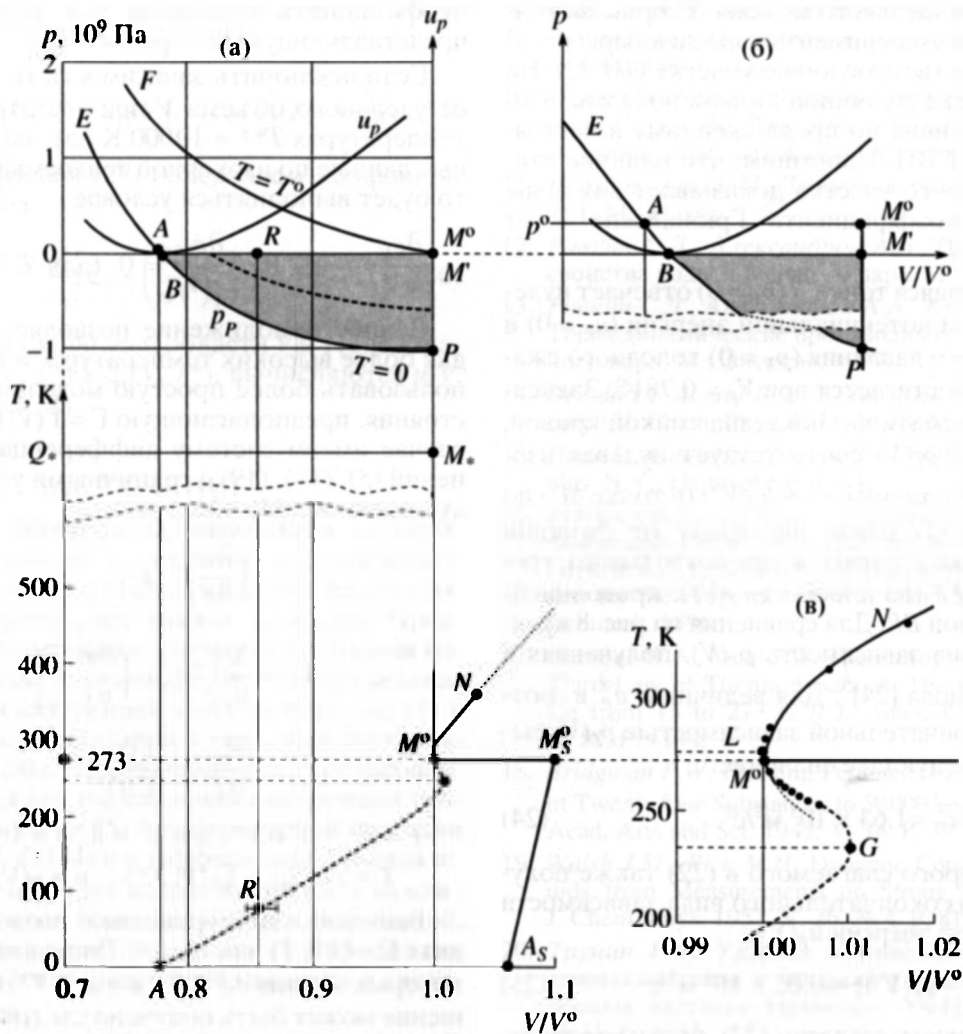


Рис. 8. Схема состояний твердой и жидкой фаз воды в виде изотерм в координатах $p(V)$ и изобары при атмосферном давлении в координатах $T(V)$.

изобары ($A_S M_S^0$ – для твердой и $M^0 L N$ – для жидкой фазы) в координатах pV и TV . К изобаре жидкой фазы $M^0 L N$ примыкает экстраполирующая ее изобара $M^0 A$, соответствующая переохлажденной (метастабильной) жидкой воде и аморфному льду (см. Уалли [36]). Эта изобара определяет точки $A(p=p^0, T=0\text{ K})$ и $B(p=0, T=0\text{ K})$, соответствующие аморфному (квазижидкому) льду². При этом удельные объемы в точках A и B (см. рис. 8б), отличающиеся только за счет разницы давлений $\Delta p = 1$ бар, практически совпадают: $V_A \approx V_B \approx 0.78V^0$. Изотермы $M^0 F$ соответствуют температуре T^0 , а

² Высокоплотный аморфный лед можно рассматривать как квазижидкость в отличие от низкоплотного кристаллического льда, изобарой которого является линия $A_S M_S^0$. Экспериментальная точка R для высокоплотного аморфного льда приведена на рис. 8 для температуры $T = 77\text{ K}$, что также позволяет оценить положение точек A и B .

$PBAE$ – температуре абсолютного нуля $T = 0\text{ K}$, т.е. $p_p(V)$ жидкой фазы.

Линия $A_S M_S^0 M^0 L N$ – соответствующая давлению p^0 изобара, вдоль которой происходит нагрев от $T = 0\text{ K}$, когда вода в твердой фазе (кристаллический лед-Ih), до температуры T^0 и 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 $M^0 L N$ – 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 ($T = 4^\circ\text{C}$) имеется локальный минимум, а в точке G ($T \approx -13^\circ\text{C}$), находящейся в зоне переохлажденной жидкой воды, – локаль-

ный максимум удельного объема. На рис. 8в точками нанесены экспериментальные изобары $p = p^\circ$ Келла [37], соответствующие участку $GM^\circ LN$. На этом же рисунке сплошной линией показана изобара, рассчитанная по предложенному в настоящей работе УСВП. Напомним, что наличие данного аномального участка доказывает для воды зависимость коэффициента Грюнайзена Γ от температуры T .

Упомянутая точка B ($p_p = 0$) отвечает нулевым значениям потенциальной энергии ($u_p = 0$) и потенциального давления ($p_p = 0$) холодного сжатия, которое достигается при $V_B \approx 0.78V^\circ$. Зависимость $u_p(V)$ схематично показана тонкой кривой, а зависимости $p_p(V)$ соответствует нулевая изотерма $PBAE$. Величина $u_p^\circ \equiv u_p(V^\circ)$ (в точке M°) по определению (1) равна интегралу от функции $p_p(V)$, что равно площади прямоугольного треугольника BMP (на плоскости pV) с криволинейной гипотенузой BP . Для сравнения на рис. 8 пунктиром показана зависимость $p_p(V)$, полученная в работе Кузнецова [24]³. Для величины u_p° в соответствии с окончательной зависимостью $p_p(V)$ было принято следующее значение:

$$u_p^\circ = 1.63 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2. \quad (24)$$

Значение второго слагаемого в (22) также получено исходя из окончательного вида зависимости потенциальной энергии $u_p(V)$:

$$[u_p(V_S) - u_p(V^\circ)] \approx 0.62 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2. \quad (25)$$

Таким образом, согласно (22), получаем значение тепловой внутренней энергии в базовой точке

$$u_T^\circ = 6.95 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2. \quad (26)$$

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА И ТЕПЛОЙ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

При определении тепловых компонент уравнения состояния (1) будем исходить из известных аппроксимаций экспериментальных данных [14–16] для истинной изохорной теплоемкости $c_V(V, T)$ (5) и аппроксимации температурной функции давления $\xi_V(V, T^*)$ при некоторой фиксированной температуре T^* . Для этих величин все экспериментальные данные охватывают область $V > 0.8V^\circ$ и $T < 1273$ К, т.е. для c_V и ξ_V отсутствуют данные для областей сильных сжатий и высоких температур, характерных для сильных ударных волн. Поэтому имеет смысл оценить все имеющиеся данные,

³ Кстати, удельный объем V_B , оцененный по указанной функции $p_p(V)$, согласуется с оценкой по экспериментальной точке R для аморфного (квазижидкого) высокоплотного льда.

чтобы понять тенденции для экстраполяции в представляющую интерес область.

Если исключить зависимость теплоемкости c_V от удельного объема V при достаточно высоких температурах $T^{**} \approx 10000$ К (см. экспериментальные данные по изохорной теплоемкости на рис. 7), то будет выполняться условие

$$\frac{\partial c_V}{\partial V} \xrightarrow{T \rightarrow T^{**}} 0, \quad \frac{\partial c_V}{\partial V} = 0 \quad (\text{для } T > T^{**}). \quad (27)$$

Данное приближение позволяет считать, что для более высоких температур $T > T^{**}$ можно использовать более простую модель уравнения состояния, предполагающую $\Gamma = \Gamma(V)$ (14). В общем случае имеем систему дифференциальных уравнений (5), (18), (19) с граничными условиями, следующими из (24), (26):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = c_V, \quad (28)$$

$$\Gamma = \frac{V}{u_T} \left[T \xi_V - \left(\frac{\partial u_T}{\partial V}\right)_T \right], \quad (29)$$

$$\frac{\partial \xi_V}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial c_V}{\partial V}; \quad (30)$$

$$T = T^\circ, \quad V = V^\circ: \quad u = u^\circ = 8.58 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{с}^2; \quad (31)$$

$$T = T^*: \quad \xi_V = \xi_V(V, T^*), \quad u = u(V, T^*). \quad (32)$$

Решение этих уравнений позволяет определить $\Gamma = \Gamma(V, T)$ и $u_T = u_T(V, T)$ при любых V и T , при которых заданы $c_V(V, T)$, $u = u(V, T^*)$ и $\xi_V(V, T^*)$. Решение может быть получено следующим образом. Сначала, согласно (31) и (28), используя $u(T^\circ, V^\circ)$ и $c_V(V, T)$, можно получить внутреннюю энергию

$$u(V, T) = u^\circ + u(V, T^*) + \int_{T^*}^T c_V(V, T') dT'. \quad (33)$$

Здесь $u^\circ = u_p^\circ + u_T^\circ$ – расчетное значение внутренней энергии в базовой точке (24), (26). При вычислении $u(V, T)$ по (33) учитывалось представление экспериментальных данных по внутренней энергии, нормированных относительно базовой точки [16] (IAPWS).

Для определения функции $\xi_V(V, T)$ следует использовать уравнение (30) и граничное условие (32):

$$\xi_V(V, T) = \xi_V(V, T^*) + \int_{T^*}^T \frac{1}{T'} \frac{\partial c_V}{\partial V} dT', \quad (34)$$

где $u(V, T^*)$ и $\xi_V(V, T^*)$ – аналитические зависимости, аппроксимирующие экспериментальные значения $u(V, T)$ и $\xi_V(V, T)$ при некоторой выбранной температуре T^* . Выделяя из полной внутренней энергии (33) упругую составляющую, получаем

тепловую внутреннюю энергию $u_T(V, T)$ и среднюю теплоемкость

$$u_T(V, T) = u(V, T) - u_p(V), \quad \bar{c}_v(V, T) = \frac{u_T}{T}. \quad (35)$$

Далее из уравнения (29) определяем коэффициент Грюнайзена

$$\Gamma = \frac{V}{\bar{c}_v} \left[\xi_v - \left(\frac{\partial \bar{c}_v}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (36)$$

Таким образом, во всей области V и T , где заданы $c_v(V, T)$, $u(V, T^*)$ и $\xi_v(V, T^*)$, вычисляются $u(V, T)$, $\Gamma(V, T)$ и $\xi_v(V, T)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены имеющиеся экспериментальные данные по ударной и статической сжимаемости воды и пара. Проведен анализ известных уравнений состояния воды и пара. Предложен метод построения уравнения состояния воды и пара в аналитической форме с представлением давления и внутренней энергии в форме (1) в виде суммы потенциальной и тепловой составляющих. Получены термодинамически согласованные уравнения для определения внутренней тепловой энергии (33), (35), температурной функции давления $\xi_v(V, T)$ (34) и коэффициента Грюнайзена (36), которые будут использованы для нахождения неизвестных термодинамических функций, входящих в уравнение состояния (1) в продолжении данной работы (будет опубликовано в следующем номере).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-01-97912, 05-01-00045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nigmatulin R., Akhatov I., Topolnikov A. et al.* The Theory of Supercompression of Vapor Bubbles and Nano Thermocuclear Fusion // *Physics of Fluids*. 2005. V. 17. 31 p.
2. *Dorsey N.E.* Properties of Ordinary Water-Substance. N.Y.: Reinhold, 1940.
3. The Structure and Properties of Water / Eds. Eisenberg D., Kauzmann W. Oxford: University Press, 1969.
4. Water. A Comprehensive Treatise / Ed. Frank F. N.Y.: Plenum Press, 1972.
5. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. Water and Aqueous Solutions/Eds. Neilson G.W., Enderby J.E. Bristol: Adam Hilger, 1985.
7. *Алтишулер Л.В.* Применение ударных волн в физике высоких давлений // *УФН*. 1965. Т. 85. Вып. 2. С. 197.
8. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
9. *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968.
10. *Mader C.L.* Numerical Modeling of Detonation. Los Angeles: Univ. Calif. Press, 1979. (*Мейдер Ч.* Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985).
11. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987.
12. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980.
13. *Ривкин С.Л., Александров А.А., Кременевская Е.А.* Термодинамические производные для воды и водяного пара. М.: Энергия, 1977.
14. *Grindley T., Lind J.E.* PVT Properties of Water and Mercury // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 9. P. 3983.
15. *Haar L., Gallagher J.S., Kell G.* NBS/NRC Steam Tables. N.Y.: Hemisphere, 1984.
16. Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use / The International Association for the Properties of Water and Steam. Frederica: Denmark, 1996.
17. *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°K // *J. Amer. Chem. Soc.* 1936. V. 58. P. 1144.
18. *Bridgman P.W.* Freezing Parameters and Compressions of Twenty One Substances to 50000 kg/cm² // *Proc. Am. Acad. Arts and Sci.* 1942. V. 74. P. 399.
19. *Walsh J.M., Rice M.H.* Dynamic Compression of Liquids from Measurements on Strong Shock Waves // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 4. P. 815.
20. *Трунин Р.Ф.* Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // *УФН*. 1994. Т. 164. № 11. С. 1215.
21. *Аврорин Е.Н., Водолага Б.К., Волков Л.П. и др.* Ударная сжимаемость свинца, кварцита, алюминия, воды при давлении ~100 Мбар // *Письма в ЖЭТФ*. 1980. Т. 31. № 12. С. 727.
22. *Кормер С.Б.* Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков // *УФН*. 1968. Т. 94. № 4. С. 641.
23. *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.
24. *Кузнецов Н.М.* Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров // *ПМТФ*. 1961. № 1. С. 112.
25. *Замышляев Б.В., Менжулин М.Г.* Интерполяционное уравнение состояния воды и водяного пара // *ПМТФ*. 1971. № 3. С. 113.
26. *Бобровский С.В., Гоголев В.М., Менжулин М.Г., Шилова Р.В.* Интерполяционная термодинамическая модель для воды в области однородных и двухфазных состояний // *ПМТФ*. 1978. № 5. С. 130.
27. *Gurtman G.A., Kirsch J.W., Hasting C.R.* Analytical Equation of State for Water Compressed to 300 Kbar // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 2. P. 851.
28. *Баканова А.А., Зубарев В.Н., Сутолов Ю.Н. и др.* Термодинамические свойства воды при высоких

- давлениях и температурах // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 3. С. 1099.
29. *Ree F.H.* Equation of State of Water: Rept. UCRL – 52190. Livermore: Lawrence Livermore laboratory, 1976.
30. *Dremov V.V., Sapozhnikov A.T., Smirnova M.A.* Wide Range Equation of State of Water Taking into Account Evaporation, Dissociation and Ionization. In: Shock Compression of Condensed Matter – 2003 / Eds. Furnish M.D., Gupta Y.M. and Forbes J.W. N.Y.: AIP, 2004. V. 706. P. 49.
31. *Шарипджанов И.И., Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е.* Аномалии ударной и изоэнтропической сжимаемости воды // ФГВ. 1983. № 5. С. 149.
32. *Рыбаков А.П.* Особенности фазового превращения воды при ударном сжатии // ПМТФ. 1996. Т. 37. № 5. С. 17.
33. *Ree F.H.* Molecular Interaction of Dense Water at High Temperature // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 15. P. 6287.
34. *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.
35. *Jeffery C.A., Austin P.H.* A New Analytic Equation of State for Liquid Water // J. of Chemical Physics. 1999. V. 110. № 1. P. 484.
36. *Whalley E.* High-Density Amorphous Ice // Water and Aqueous Solutions/Eds. Neilson G.W., Enderby J.E. Bristol: Univ. of Bristol Adam Hilger, 1985. P. 105.
37. *Kell G.* Precise Representation of Volume Properties of Water at One Atmosphere // J. of Chemical and Engineering Data. 1967. V. 12. № 1. P. 66.