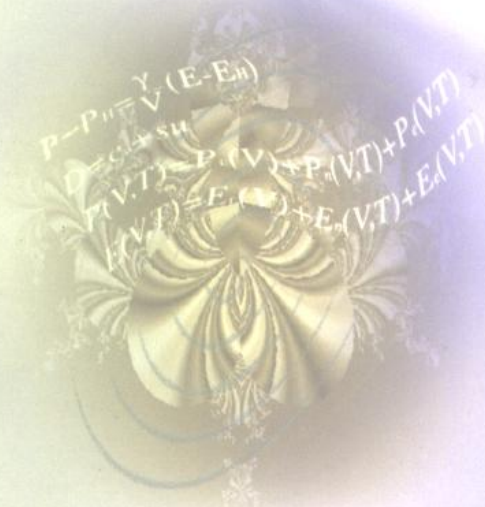


国家“九五”重点图书

高科技与工程计算丛书

# 物态方程理论 及计算概论

汤文辉 张若棋 编著



国防科技大学出版社

★ 国家“九五”重点图书

高科技与工程计算丛书

# 物态方程理论及计算概论

汤文辉 张若棋 编著

国防科技大学出版社  
湖南长沙

图书在版编目(CIP)数据

物态方程理论及计算概论/汤文辉,张若棋编著. —长沙:国防科技大学出版社,1999.11

(高科技与工程计算)

ISBN 7-81024-566-X

I. 物… II. ①汤… ②张… III. 物理学-数学方法  
IV. O411

中国版本图书馆 CIP 数据核字(99)第 32596 号

0127/3010

国防科技大学出版社出版发行

电话(0731)4555681 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗青 责任校对:文慧 张静

新华书店总店北京发行所经销

长沙环境保护学校印刷厂印装

\*

850×1168 1/32 印张:10.875 字数:273 千

1999 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1—1000 册

\*

定价:20.00 元

## 序

物态方程是描述处于热力学平衡态物质系统中压强、温度和密度之间的关系式,也是物理学研究的一个基础问题。实际的物质系统是由多个粒子组成的,原则上讲只要知道该系统中粒子间的相互作用,就可以导出它的物态方程,从而了解该系统的宏观物理性质。

但是实际的物质系统是多样化的和复杂的,这使人们对多个粒子间相互作用的真实描述遇到了很大困难,因而为在这个领域耕耘的理论家和实验家留下了一片广阔天地。时至今日,他们已经构造出适用于某些相态和热力学状态区的、形式各异的物态方程模型,尽管它们的近似程度有待进一步改善并留有一些处女地尚待未来科学家去开垦。从另一方面讲,通过对物质系统物态方程的研究,反过来又可深化对自然界物质运动本质的认识,从而提高人类改造世界的能力。涉及物态方程的应用领域很广,它包括惯性约束聚变、材料物理、武器物理、天体物理、地球及行星物理等有关高温高压极端条件下的物理学问题。

本书作者近年来一直从事物态方程的教学和科研工作。现在作者将国内外物态方程研究的主要成果和自己的研究成果与体会加以归纳和总结,编著成这本书,这是一件非常有意义的工作。

本书较系统地概述了物态方程的基本理论,所涉及对象包括经典气体、量子气体、固体、液体、爆轰产物以及超高压下的物质,叙述了应用动力学实验数据和数值模拟方法计算物态方程的基本方法。本书的主要特点是较全面地阐述了常用物态方程模型,突出物态方程的应用。全书层次分明,文字简练流畅,便于阅读。

## 前 言

物态方程从狭义上讲是联系热力学系统压强、体积、温度(或内能)关系的方程,它是物理学的一个重要研究内容.

现代科学技术特别是物理学某些领域的发展,极大地促进了物态方程的研究.反过来,物态方程也为其它一些学科的发展起到了十分重要的作用.例如,物态方程不仅是核武器、航空航天技术等有关问题研究中必不可少的,而且在天体物理、地球物理、等离子体物理等方面都有重要应用.

本书介绍的是物态方程的基本理论和计算方法.从理论上获得物态方程是从描述物质微观粒子的运动出发,建立物理模型,并利用统计物理学方法建立起压强、体积和温度等参数之间的普遍联系.物态方程的计算则是利用理论研究成果、实验测量结果及现代计算方法等计算出物质在不同状态下的宏观热力学性质,从而为更加深入的研究和工程设计提供依据.我们知道,物质按照其聚集状态可分为固态、液态、气态和等离子体态.不同聚集态的微观运动既有共同性规律,也有其特殊性.它们的共性主要表现在:微观粒子总是服从一定的统计分布规律,它们的特殊性则主要表现在粒子之间相互作用力的不同.不同的相互作用导致了物态方程的重要差别.虽然不同聚集状态的物态方程从原则上说都可利用统计原理获得,但在研究方法和所涉及的学科知识上却存在明显差别.有鉴于此,本书所主要涉及的物态是固、液、气态,所涉及的微观态仅限于原子分子层次.在编写过程中,作者力图由浅入深,深入浅出,在简明的原则下兼顾物态方程理论及计算的系统性,并尽可能反映出物态方程的最新研究成果.编写本书时,作者主要参考了两本著作,即徐锡申、张万箱等著的《实用物态方程理论导引》(科学出版社,1986),经福谦等著的《实验物态方程导引》(科学出

版社, 1986).

在本书正式出版之际, 中国科学院院士、中国工程物理研究院研究员经福谦先生为本书作序. 在本书的写作与出版过程中, 得到了蒋伯诚先生的热情帮助. 于万瑞先生和张世泽先生在百忙中审阅了初稿并提出了宝贵意见. 在出版过程中又得到了国防科技大学出版社的大力支持, 作者谨此向以上个人和单位致以衷心的感谢!

由于物态方程理论及计算的内容十分广泛, 而作者水平有限, 所以书中难免存在错误和不妥之处, 恳请读者批评指正.

作 者

1999 年 9 月

# 目 录

## 第一章 绪论

|                        |      |
|------------------------|------|
| 1.1 引言 .....           | (1)  |
| 1.2 物态方程的发展历史与意义 ..... | (2)  |
| 1.3 物态方程的几个典型应用 .....  | (4)  |
| 1.4 物态方程的研究方法 .....    | (9)  |
| 参考文献 .....             | (10) |

## 第二章 经典气体的物态方程

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 2.1 Gibbs 正则分布与热力学函数 .....  | (11) |
| 2.2 经典气体的配分函数 .....         | (17) |
| 2.3 经典理想气体的物态方程 .....       | (19) |
| 2.4 经典实际气体的物态方程 .....       | (43) |
| 2.5 离解与电离气体的物态方程 .....      | (51) |
| 2.6 Debye - Hückel 方程 ..... | (60) |
| 参考文献 .....                  | (66) |

## 第三章 量子理想气体的物态方程

|                         |      |
|-------------------------|------|
| 3.1 量子统计法 .....         | (67) |
| 3.2 Fermi 气体的物态方程 ..... | (71) |
| 3.3 Bose 气体的物态方程 .....  | (83) |
| 参考文献 .....              | (87) |

## 第四章 固体的物态方程

|              |      |
|--------------|------|
| 4.1 概述 ..... | (88) |
|--------------|------|

|     |                     |       |
|-----|---------------------|-------|
| 4.2 | 固体物态方程的一般形式 .....   | (92)  |
| 4.3 | 晶体的冷能和冷压 .....      | (95)  |
| 4.4 | 点阵的热能和热压 .....      | (103) |
| 4.5 | Grüneisen 系数 .....  | (113) |
| 4.6 | 电子热运动对物态方程的贡献 ..... | (124) |
|     | 参考文献 .....          | (127) |

## 第五章 液体的物态方程及计算

|     |                      |       |
|-----|----------------------|-------|
| 5.1 | 正常液体的两个近似模型 .....    | (129) |
| 5.2 | 熔点和沸点的热力学讨论 .....    | (138) |
| 5.3 | IJD 理论 .....         | (144) |
| 5.4 | IJD 理论的几个应用 .....    | (151) |
| 5.5 | 分布函数理论 .....         | (164) |
| 5.6 | 固液气三态统一的物态方程形式 ..... | (168) |
| 5.7 | GRAY 三相物态方程 .....    | (171) |
|     | 参考文献 .....           | (182) |

## 第六章 物质在超高压下的 Thomas - Fermi 物态方程

|     |                                     |       |
|-----|-------------------------------------|-------|
| 6.1 | Thomas - Fermi 模型 .....             | (183) |
| 6.2 | 零温下的 Thomas - Fermi 方程 .....        | (184) |
| 6.3 | Thomas - Fermi - Dirac 方程 .....     | (196) |
| 6.4 | 含温的 Thomas - Fermi 方程 .....         | (201) |
| 6.5 | Thomas - Fermi 方程的普适性 .....         | (205) |
| 6.6 | Thomas - Fermi 方程的一级温度微扰 .....      | (207) |
| 6.7 | Thomas - Fermi - Kirzhnits 方程 ..... | (211) |
|     | 参考文献 .....                          | (215) |



## 第七章 爆轰产物的物态方程

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 7.1 凝聚炸药爆轰产物的基本性质 ..... | (217) |
| 7.2 爆轰产物的物态方程及计算 .....  | (222) |
| 参考文献 .....              | (231) |

## 第八章 用 Hugoniot 数据计算固体物态方程

|                      |       |
|----------------------|-------|
| 8.1 状态区域的划分 .....    | (233) |
| 8.2 正常区物态方程的计算 ..... | (236) |
| 8.3 固体膨胀时的物态方程 ..... | (259) |
| 8.4 混合物的物态方程 .....   | (262) |
| 8.5 等熵方程 .....       | (264) |
| 8.6 冲击温度的计算 .....    | (273) |
| 8.7 多孔材料的物态方程 .....  | (276) |
| 参考文献 .....           | (282) |

## 第九章 物态方程的理论计算方法

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| 9.1 计算物态方程的能带论方法 .....             | (284) |
| 9.2 计算物态方程的 Monte - Carlo 方法 ..... | (292) |
| 9.3 计算物态方程的分子动力学方法 .....           | (296) |
| 9.4 Thomas - Fermi 方程的数值计算方法 ..... | (299) |
| 参考文献 .....                         | (305) |

## 附录

|                  |       |
|------------------|-------|
| I 常用经验物态方程 ..... | (307) |
| II 常用物理常数 .....  | (318) |
| III 物理量的单位 ..... | (319) |
| IV 物质的物性常数 ..... | (321) |

# 第一章 绪 论

## 1.1 引言

物态方程通常是指物质系统的压强  $P$ 、温度  $T$  (或内能  $E$ ) 和体积(或比容)  $V$  之间的函数关系. 我们知道, 热力学系统处于平衡态时具有确定的状态参量, 或者说, 其状态可由一组独立的状态参量来描述. 因此, 更加严格地说, 物态方程是指描述系统的平衡态的独立参量与其它状态参量之间的函数关系. 例如, 大家所熟知的理想气体的物态方程为

$$PV = nRT \quad (1.1.1)$$

式中  $n$  为物质的摩尔数,  $R$  为普适气体常数. 假定  $P$  和  $V$  为独立参量, 则上式给出了温度与这两个独立参量之间的函数关系.

一般地, 形如

$$P = P(V, T) \quad (1.1.2)$$

的物态方程, 称为压强方程或热物态方程, 例如式(1.1.1). 形如

$$E = E(V, T) \quad (1.1.3)$$

的物态方程, 称为能量方程, 其中  $E$  为系统的内能. 而方程

$$P = P(V, E) \quad (1.1.4)$$

常被称为力学物态方程.

物态方程一般是指联系均匀系统的状态参量之间的数学关系

式,但也泛指物质系统的各种热力学性质,所以从广义上说,物态方程理论也就是关于物质热力学性质的理论.由于物质的热力学性质决定于物质的微观结构和运动,因此物态方程理论之基础是热力学和统计物理学.

从热力学知,描述热力学系统的状态参量一般有四类,即几何参量(例如体积)、力学参量(例如压强)、化学参量(例如浓度)和场参量(例如电场强度和磁场强度等).但是,物态方程中经常出现一个不属于上述四类参量中任何一类的参量,这个量就是温度.温度是研究热现象时引入的,它表示系统的冷热程度.由于上述四类参量已完全确定了系统的状态,所以温度并不是一个新的独立参量,而是上述四类参量的函数.在式(1.1.2)~(1.1.4)所示物态方程中,只含有几何参量和力学参量及温度,因此它们只适合于比较简单的系统.若要考虑化学组成的影响,在上述物态方程中还需包含化学变量.同样的道理,若要考虑外场的作用,物态方程中还应包含场变量.

为了满足研究各种自然现象的需要,要求物态方程所涉及的压强从很小的数值甚至负压(拉伸状态)一直扩展到约  $10^5$  GPa 甚至更高.由于物态方程所直接描述的实际上是理想流体的性质,因此对于固体,物态方程只适合于高温高压状态.在较低压强下,由于固体的结构和强度对固体的形变有着不可忽略的影响,所以必须用本构方程才能对物质的性质作出正确的描述.

## 1.2 物态方程的发展历史与意义

人类关于物态方程的研究可以追溯到很早的年代.早在 1662 年和 1679 年,英国化学家 Boylee 和法国物理学家 Mariotte 就分别提出了描述理想气体性质的物态方程.描述真实气体的 van der Waals 物态方程则建立于 1873 年.但是,物态方程的系统理论和

实验技术大都是 20 世纪建立并完善起来的。

1919 年, Saha 提出了描述稀薄电离气体的物态方程, 四年之后, Debye 和 Hückel 提出了考虑带电粒子之间 Coulomb 相互作用的理论, 使电离气体的物态方程趋于完善. 1937 年, Mayer 及其合作者提出了处理经典实际气体的集团展开法. 1938 年, 该方法又被推广到量子气体. 50 年代末, 李政道和杨振宁<sup>[1]</sup>完善了量子气体的集团展开法.

1926 年, Grüneisen 从晶格动力学出发, 提出了固体的物态方程理论. 1927 年, Thomas 和 Fermi 为解决重原子的电荷密度分布, 提出了原子的统计模型, 这一模型一直是人们研究物质超高压物态方程的重要方法.

物态方程研究的另一个重要方面是实验测量. 物态方程的主要实验研究手段是在 20 世纪建立起来的. 20 年代, Bridgman<sup>[2]</sup>在静高压技术方面做了大量工作, 并在大量静压实验数据的基础上总结出了等温压缩的经验关系式(压强在 20~30GPa 以下). 40 年代之后, 随着炸药和气体炮等动高压加载技术的迅速发展, 特别是在第二次世界大战的推动下, 物态方程的动态实验技术和探测手段获得了飞跃性的发展并基本趋于完善<sup>[3]</sup>.

物态方程之所以能在较短的时间里获得相当大的发展, 是因为它在自然科学以及工程技术中都有非常重要的地位. 回顾历史可以发现: 理想气体的物态方程是化学动力学中最早的定量描述, 同时也是热力学和统计物理学的起源. 分子相互作用的定量描述则起始于 van der Waals 方程. 另一方面, 自然科学和工程技术中的大量实际问题, 例如天体演化, 恒星和地球的内部结构, 核聚变, 以及武器系统的设计及其破坏效应等, 均涉及物质处于高温高压、超高温超高压下所发生的过程或现象, 要对这些过程或现象进行研究, 均离不开物态方程. 当然, 也正是这些实际问题的需要, 再加上现代自然科学和实验技术的发展, 推动或拓宽了物态方程的研

究.

## 1.3 物态方程的几个典型应用

### 1.3.1 热力学

物态方程在热力学(包括热物性学)中的应用是非常广泛的,也是必不可少的.例如内能  $E$  和熵  $S$  等热力学量,它们是试验难以直接测量的,因此一般需要利用物态方程(再加上热容的实验数据)才能计算出来:

$$TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (1.3.1)$$

$$dE = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (1.3.2)$$

其中  $C_V$  为定容热容.

又如,热膨胀系数  $\alpha$  和压缩系数  $\kappa$  等热物性参数,尽管它们可通过一定的实验直接测量,但状态条件一旦发生变化,实验测量将变得非常复杂.但若已知了物态方程  $f(P, V, T) = 0$ ,则根据定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.3.3)$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.3.4)$$

可方便地计算出不同压强下的  $\alpha$  和不同温度下的  $\kappa$ .

### 1.3.2 流体动力学

在动高压下,物质可作为理想流体来处理,其运动状态可用质点速度  $u(r, t)$ 、密度  $\rho(r, t)$ 、压强  $P(r, t)$  和内能  $E(r, t)$  等

连续函数来描述,其中  $r$  为坐标,  $t$  为时间.显然,物质的运动必须遵守三大守恒方程,即

质量守恒(连续性)方程:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (1.3.5)$$

动量守恒(运动)方程:

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla P \quad (1.3.6)$$

能量守恒(平衡)方程:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} + Q \quad (1.3.7)$$

在能量守恒方程中,等号右边第一项表示外界对系统做的功,第二项表示单位时间内单位质量的物质所吸收的能量,并假定为已知.这里只给出了一种比较简单的情况,在实际问题中,有时需要考虑反应动力学以及能量输运问题,但这不是本书所要关心的内容.不难看出,方程式(1.3.5)~(1.3.7)实际上共有5个标量方程,但有6个未知数:  $u_x, u_y, u_z, \rho (= 1/V), P, E$ , 所以不能定解.若要定解,必须补充描述物质热力学性质的物态方程.如果给定了方程式(1.1.4),则从6个方程求解6个变量,再加上初、边条件,问题就可定解.当然,流体动力学问题也可通过三个守恒方程加上物态方程式(1.1.2)和式(1.1.3)来定解,但这时是通过7个方程求解7个未知变量.

还应当指出,三个流体动力学方程是普适的.而在科学与工程计算中,总是要涉及具体物质(材料)的具体问题,物态方程就是将普适的流体动力学方程与具体物质相联系的唯一的方程.从这一点可知,物态方程是关于具体物质热力学函数关系的方程,它不是普适的.

另外,若物态方程退化为  $\rho = \rho_0 = \text{常数}$ ,则可压流体动力学问题转化为不可压流体力学问题.

### 1.3.3 等离子体物理

等离子体的理论描述方法大致可以分成宏观描述和统计描述两种,而宏观描述实际上就是流体描述,它包括磁流体力学(把等离子体当成导电流体来描述)和双流体力学(把不同种类的带电粒子,特别是电子和离子分别用不同的导电流体来描述)。

假如等离子体只含电子和离子两种带电粒子,并忽略粒子间的碰撞和粘滞性,则等离子体运动的流体描述可通过下列方程组来实现:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi(n_i q_i + n_e q_e) \quad (1.3.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}} \quad (1.3.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.3.10)$$

$$c^2 \nabla \times \mathbf{B} = 4\pi(n_i q_i \mathbf{v}_i + n_e q_e \mathbf{v}_e) + \dot{\mathbf{E}} \quad (1.3.11)$$

$$m_j n_j \left[ \frac{\partial \mathbf{v}_j}{\partial t} + (\mathbf{v}_j \cdot \nabla) \mathbf{v}_j \right] = q_j n_j [\mathbf{E} + \mathbf{v}_j \times \mathbf{B}] - \nabla P_j$$
$$j = i, e \quad (1.3.12)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n_j \mathbf{v}_j) = 0, j = i, e \quad (1.3.13)$$

$$P_j = C(m_j n_j)^\gamma, j = i, e \quad (1.3.14)$$

这里,  $\mathbf{E}$  为电场强度,  $\mathbf{B}$  磁场强度,  $n$  为粒子数密度,  $q$  为一个带电粒子的电量,  $c$  为光速,  $\mathbf{v}$  为带电粒子的运动速度,  $m$  为带电粒子的质量,  $P$  为压强,  $C$  为常数,  $\gamma$  为绝热指数, 下标  $i$  和  $e$  分别表示离子和电子参量. 不难看出, 方程式(1.3.14)就是物态方程, 它是等离子体的流体描述中不可缺少的一个方程。

### 1.3.4 地球物理

地球内部的热力学状态与地球的起源、地球内部的成分和化学过程等问题是密切相关的, 因而是地球物理学研究领域中的重

要内容之一.但是,直到 20 世纪 50 年代, Jacobs<sup>[4]</sup>才对地球内部的温度作出了合理的预计.他首先假定热膨胀系数与压强之间满足如下关系:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_0} + bP \quad (1.3.15)$$

其中  $\frac{1}{\alpha_0} = 2.4 \times 10^4 \text{K}$ ,  $b = 6.2 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$  为常数.这样,将上式代入热力学关系

$$(\partial T / \partial P)_S = \alpha TV / C_p \quad (1.3.16)$$

可得

$$\frac{dT}{T} = \frac{V dP}{C_p (1/\alpha_0 + bP)} \quad (1.3.17)$$

式中  $C_p$  为比定压热容.积分上式,即可得到地球内部不同深处的温度.但在对上式积分时,需要知道地球内部不同深度处的  $P - V$  关系,即物态方程.

### 1.3.5 天体物理

恒星可视为一团炽热的气体.对于一个稳定的恒星,它应在整体上保持力学平衡.但是,恒星内部的压强取决于两方面的因素:第一,取决于物态方程的压强.这一部分压强由局部温度、密度和化学组成等决定.第二,局部压强必须刚好能够支持上部物质的重量,这里所说的上部是指离恒星中心径向距离较远的那一部分.这也就是恒星的流体静力学平衡条件.恒星在演化过程中,内部的温度、密度以及由此决定的压强不断变化.当局部压强太高时,恒星就膨胀.反之,当局部压强太小时,恒星就收缩.对于大多数正常恒星,仅用理想气体的物态方程就可描述其内部的温度、密度以及压强之间的关系.但随着密度的增加,还应考虑量子效应和相对论效应,这时的物态方程一般具有较复杂的形式.



### 1.3.6 核聚变

两个或两个以上的轻原子核结合成较重原子核的现象称为核聚变. 核聚变是一种热核反应, 它是太阳和其它恒星体内的能源. 1952 年, 利用氘(D)氚(T)混合物的聚变, 人类首次获得了大量的核聚变能量. 由于海水中每 6000 个质子中就有一个氘核, 因此海水是一种永远也用不完的核能原料. 所以从此人类一直在寻找和平利用核能的方法. 现在, 实现可控核聚变的途径有磁约束和惯性约束两种方式. 就目前来说, 人们对以激光作为驱动源的惯性约束聚变非常重视, 可望在 21 世纪获得突破.

为了实现热核反应, 需要满足一定的条件. 常用的判据是 Lawson<sup>[5]</sup> 点火条件:

$$N\tau \geq 3.9 \times 10^{14} \text{ s/cm}^3, \text{ (对于 D-T 反应)} \quad (1.3.18)$$

式中  $N$  为每立方厘米中的核子数,  $\tau$  为约束时间, 近似等于燃料半径与其声速之比. 为了突出密度的要求, 常将 Lawson 条件表示成另一种形式. 若固定点火温度为  $5 \times 10^7 \text{ K}$ , 则 Lawson 条件可表示为

$$\rho > \left( \frac{11}{M} \right)^{1/2} \quad (1.3.19)$$

式中  $M$  为 DT 燃料的质量. 如果取  $M = 1 \text{ mg}$ , 则要求  $\rho > 105 \text{ g/cm}^3$ . 已知 DT 固体的初始密度为  $0.2 \text{ g/cm}^3$ , 因此, 要达到点火要求, 其密度要被压缩 500 倍以上.

为了使燃料达到高温高密度, 需要采用球形内爆手段对燃料进行压缩, 其压缩过程分为冲击压缩和等熵压缩两个阶段. 在热核反应实验装置的理论设计中, 需要估算燃料的压缩比和温度, 而这正好是物态方程所要解决的问题.

最后说明, 物态方程的应用是非常广泛的, 它甚至在基本粒子物理方面也有用武之地<sup>[6]</sup>. 我们这里所介绍的仅是物态方程的一