实用物态方程理论导引

徐锡申　张万箱 等 著

科学出版社

实用物态方程理论导引

徐锡申　张万箱　等 著

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 簡 介

本书简要地叙述了物态方程理论. 主要内容有: 电离平衡方程; Thomas-Fermi 统计理论(包括各种修正); 获得固体和液体物态方程的方法, 着重论述了半经验理论; 以及计算物态方程数据的具体步骤. 书中还具体介绍了流体力学程序计算中使用的物态方程形式以及爆轰产物的物态方程. 书末的附录中给出了计算物态方程需要的大量实用数据.

实用物态方程理论导引

徐锡申 张万箱 等 著

责任编辑 李成香

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年 8 月第 一 版　开本: 850×1168 1/32

1986年 8 月第一次印刷　印张: 17 1/8

印数: 0001—8,300　字数: 453,000

统一书号: 13031·3229

本社书号: 4209·13—2

定价: 4.80 元

GF44103

序　　言

近代自然科学和工程技术中的大量实际问题，常采用热流体动力学的方法进行研究，需要有关于所涉及物质在高温和高压条件下物态性质的知识，这就促进了物态方程理论和实验研究工作的迅速发展.

1977 年底第一届全国爆炸力学学术会议(黄山)上，我们对物态方程理论研究的部分工作作了简单介绍，引起与会者的很大兴趣；后来我们接受了科学出版社的约稿，准备编写出一本关于物态方程理论的书. 在成书过程中，作者曾分别在(1981年)西南流体物理研究所(成都)，(1983年)全国物态方程学习班(南京)，以及(1985年)应用物理与计算数学研究所(北京)讲授过，其间经过多次修改和补充，前后花了近八年的时间，现在终于出版了.

本书是关于物态方程理论的一本专著，系统和简要地论述了物态方程的各种理论方法，比较着重其实用性，并含有不少国内有关工作成果，特别是在附录中给出了大量实用数据，我们希望这些内容对实际工作者会有所裨益.

本书执笔者和具体分工如下：徐锡申(绪论和第一章)，徐锡申和陈栋泉(第二章)，徐锡申和张世泽(第三章)，张万箱(第四章和第六章)，李银成(第五章)；并由徐锡申负责全书的统一整理.

参加过本书工作的还有李茂生、张宝琳、林绍明以及其他一些同志，特别是他们提供了附录中的大量数据；另外，陈湘涛同志绘制了本书的全部插图，作者在此一并表示衷心的谢意.

本书写作过程中，曾得到周光召教授和于敏教授的热情鼓励和支持，特别是彭桓武教授在百忙中审阅了全部书稿，作者在此谨对他们表示衷心的感谢.

最后，由于作者学识水平所限，书中一定会存在错误和不妥之处，希望广大读者及时批评、指正.

作　者　　1985 年 12 月

序于应用物理与计算数学研究所(北京)

目　　录

绪　论

§1　物态方程的意义

物态方程通常是指物体的 PVT 关系，即压强 P、体积 V、温度 T 之间的函数关系．有时除上述关系外，还将内能函数 $E(V, T)$ 包括在内；并将 $P=P(V, T)$ 称为压强方程，将 $E=E(V, T)$ 称为能量方程[1]．当然，如果需考虑物体的化学组成的影响，上列方程中还应包括化学变量．至于外场（电磁场、重力场等）的作用以及其它更一般的情况，本书不准备考虑．根据热力学理论，有了以上这两个方程，物体的热力学性质就全部知道了．所以，从广义上说，物态方程的理论也就是关于物体的热力学性质的理论．

物态方程的研究是一个既古老又年轻的课题．17 世纪及其以后关于理想气体性质方面的许多知识且不去说，著名的 van der Waals 气体物态方程（1873 年）和 Grüneisen 固体物态方程（1926 年）也是很早以前就提出了．但是，物态方程理论的真正迅速发展，却是第二次世界大战以后的事情． 许多重要的理论方法和实验手段主要是在这以后逐渐发展起来的．

近代自然科学和工程技术中的大量实际问题，例如，天体演化问题，地球内部构造问题，煤的气化和液化问题，激光聚变问题，特别是导弹和核武器的设计问题等，均涉及物质处于高温、高压、超高温、超高压状态下发生的过程，常采用热流体动力学的方法来进行研究．这就需要关于所涉及物质在这种特殊条件下物态性质的

1）英语中物态方程为 equation of state (EOS)，通常指 $P=P(V, T)$；并且有时称 $P=P(V, T)$ 为 thermal EOS（温态方程），称 $E=E(V, T)$ 为 caloric EOS（能态方程）．为明确起见，我们称前者为压强方程，后者为能量方程；物态方程一词，有时专指前者，有时包括两者，有时则广义地指各种热力学性质．

知识，正是这种需要促进了物态方程理论的发展。

我们知道，流体动力学将物体作为连续流体来处理。运动流体的状态用确定的连续函数，比如流速 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)$，密度 $\rho(\boldsymbol{r}, t)$，压强 $P(\boldsymbol{r}, t)$ 和能量 $E(\boldsymbol{r}, t)$ 等来描述。它们遵循一组流体动力学方程，即

连续性方程：

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho\nabla\cdot\boldsymbol{u}, \tag{1}$$

运动方程：

$$\frac{d\boldsymbol{u}}{dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla P, \tag{2}$$

能量平衡方程：

$$\frac{dE}{dt} = \frac{P}{\rho^2}\frac{d\rho}{dt} + \frac{Q}{dt}. \tag{3}$$

在能量平衡方程中，除作功项 $\left(\frac{P}{\rho^2}\frac{d\rho}{dt}\right)$ 外还包括热量项 $\left(\frac{Q}{dt}\right)$，后者代表单位时间内单位质量物体中所吸收的热量；这里假设为已经给定的. [实际上，有时需要考虑反应动力学问题，和给出各种输运系数的问题，但这不是我们这里所关心的.]我们看到，(1)—(3) 共有 5 个方程，但却有 6 个变量：$\boldsymbol{u}$，$\rho\left(=\frac{1}{V}\right)$，$P$，$E$，还缺 1 个方程。如果给出物态方程：

压强方程：$$P = P(V, T), \tag{4}$$

能量方程：$$E = E(V, T), \tag{5}$$

则增加了 2 个方程，刚好又引进了 1 个变量 T。于是 (1)—(5) 共 7 个方程，变量也是 7 个，加上边值条件和初值条件，问题就定解了。这就是说，解决流体动力学问题，需要有物体的物态方程。下面再补充说明几点。

首先，物态方程是均匀物质处于热动平衡态时的性质，而现在流体动力学中处理的却是随时间 t、地点 $\boldsymbol{r}$ 连续变化的现象，那么，将物态方程用于流体动力学计算中究竟应该怎样理解呢？这

里采用的是局部迅速热动平衡的概念．就是说，流体动力学中的连续变化是宏观的概念，宏观上短的时间和小的质团，就微观来说仍然是大量分子在充分长时间内的行为，亦即，可以认为局部小质团在受到扰动后在宏观短时间内就能迅速达成新的平衡态．当然，有时是需要进行具体分析的，可能有些微观运动不能达到完全的局部热动平衡，需要在建立方程时加以考虑．但是，这些并不是本书所要讨论的问题．

其次，如果在方程(3)中可以根本不考虑热量项 $\left(\frac{Q}{dt}\right)$，这时只要能给出下列关系，

$$E = E(P, \rho) \text{ 或 } P = P(E, \rho), \tag{6}$$

它和方程(1)—(3)一起，再加上边值条件和初值条件，同样可以使问题定解．所以，物态方程理论中，从实用观点出发，也要提供 $E = E(P, \rho)$ 或 $P = P(E, \rho)$ 这类形式的关系，甚至其它各式各样的关系．当然，如果要考虑 $\left(\frac{Q}{dt}\right)$ 的效应，由于它一般与温度 T 有关，这时就应以提供式(4)和式(5)形式的物态方程为宜．

最后，上面提到的是流体模型，这对于高温高压下的材料是适用的．但是，在低压下，由于材料的结构和强度对材料形变的影响不能忽略，这时原则上需采用弹塑性模型，通过弹塑性力学方程和材料的本构关系来求解．这个问题比较复杂，本书不准备讨论．

§2　本书所讨论的物态方程理论的内容

关于常态下材料的物态性质，我们可以通过测温和量热的实验求得．但是，由于近代科学技术的飞跃发展，大量实际问题中所涉及的物质状态范围不断扩大，比如说，温度可高至 10^{10}K，压强可高至 10^{6}GPa($\sim 10^{10}$atm)，密度可压缩至常密度的几十倍甚至上百倍．显而易见，根本不可能象常态附近那样依靠实验方法来提供所需物态方程的数据，而必需利用适当的理论方法来解决这个问

题．另一方面，对物质微观结构和运动规律的充分认识，精密实验所提供的丰富的微观参数，特别是计算方法的发展和电子计算机的广泛使用，使计算物态方程的理论方法也有了很大的发展．加上物态方程新的实验手段，如利用高能炸药或核爆产生的冲击波压缩，激光压缩等的发展，也使实验数据的范围扩大、精度提高，从而使得采用理论方法来计算物态方程变得较为可靠和更加实用了．

由于所涉及的物态性质范围非常宽广，物质经历着固态、液态、气态、等离子态等各种聚集态的变化，发生着相变、离解、电离等各种过程，目前还不可能用统一的理论模型来处理．因而只能将整个状态范围划分成几个小的区域，并根据每个区域的具体情况来选择适当的理论模型进行处理，再将各个区域的数据衔接起来．本书就是按照这样的精神来安排各章内容的．

首先，因为统计物理学是物态方程的理论基础，我们在第一章扼要介绍了统计物理学的基本原理和主要结果，目的是为了便于以后各章直接引用．

第二章是关于气体的理论，属于高温低密度区域．先介绍（非电离的）普通气体的理论，主要有维里形式的物态方程及几种经验物态方程，还讨论了理想气体，包括一些以后几章中要引用到的结果．后一部分主要讨论分子离解和原子电离的 Saha 方程理论，还有考虑带电粒子相互作用的 Debye-Hückel 理论，以及压致电离和辐射场等问题．

第三章是 Thomas-Fermi 统计模型理论，这是高密度区域物态方程的主要理论．TF 统计模型认为电子是在原子核和其它电子的平均势场中按照 Fermi-Dirac 统计规律准均匀地分布，而势场与电子密度分布之间的关系则由经典 Poisson 方程所确定．本章首先详细讨论了简单 TF 方法，推导了热力学公式并介绍了具体解法．后面还着重介绍了考虑量子和交换修正的 TFK 方法．这两种方法都是对各种元素具有普适性的，因而是相当有效和方便的．同时，还考虑了壳层效应修正，低温微扰论，以及适用于混合

物和化合物的体积相加模型.

第四章是本书中最主要的一章，讨论了获得固体和液体物态方程的方法，重点是半经验理论. 首先论证了物态方程一般可分成零温运动，电子热运动和点阵热运动三部分贡献之和. 然后分别讨论了冷能冷压的性质和常用表达形式；点阵运动贡献的 Grüneisen 物态方程，Debye 固体理论和能带论方法；金属和半导体中电子运动的贡献. 接着讨论了液体的自由体积理论，并简单介绍了数值模拟方法和分子分布函数理论. 最后讨论了获得固体、液体或固液混合物物态方程的几种半经验方法. 这些是计算实用物态方程的最适用方法.

第五章专门讨论爆轰产物的物态方程. 这里的方法对于考虑分子离解和化学反应时的物态方程计算（中等温度、低密度区域）也是有用的.

最后一章指出将前述各章理论实际用来获得物态方程数据时所应采取的具体步骤，以及作成流体动力学程序计算中具体使用的形式的问题. 这是物态方程理论的具体归结，是实用上很重要的一部分.

另外，书末还有几个附录，具体包括：物理量单位和常用物理常数，电离平衡物态方程数据，统计模型物态方程数据，简单物质的物性常数，静压和动压实验数据，以及几种物质的冷能冷压参数等. 我们希望这些附录对于实际工作者会有一定实用价值.

第一章　统计物理学摘要

统计物理学是计算宏观物质具体物态性质的理论基础．这一章将扼要介绍统计物理学的基本原理和重要结果，主要限于后面各章要直接引用的内容．详细内容可参考文献[1—5]．

§1　基本概念

统计物理学的基本概念是：物质具有不连续的微观结构和永不停息的微观运动，宏观性质是这种微观运动的统计表现．下面着重说明几点．

1. 物质的微观结构

众所周知，宏观物质是由大量分子组成的，分子又是由若干(或一个)原子所组成；物质中的分子和原子都在永不停息地无规则地运动着，这种无规则运动叫做热运动；由于热运动方式的不同，物质表现为固态、液态、气态等不同的聚集状态．

并且，原子也具有内部结构，它是由一个带阳电荷 $+Ze$ 的原子核和 Z 个带阴电荷 $-e$ 的电子所组成，Z 是原子序数；所以，正常的原子是中性的．当电子数不等于原子序数时就叫做离子，带阳电的名阳离子，带阴电的名阴离子．分子缺少电子或多余电子因而带电的也称为离子．原子的质量集中在原子核上面，后者占 99.95% 以上．电子除围绕原子核运动外，还具有叫做自旋的本征运动．

原子核同样具有内部结构，它是由质子(带阳电荷$+e$)和中子(不带电)组成的，所含质子数等于原子序数．质子和中子的质量差不多相等，约为电子质量的 1840 倍．原子核内的质子和中子在核力作用下以复杂的形式运动着，同时也具有自旋本征运动．而

且，核子（质子和中子）仍然具有复杂的内部结构和内在运动.

总之，物质具有各种不同层次的微观结构和特征运动. 那么，在讨论具体问题时，究竟应该考虑到哪一层次的内部结构呢？这要看问题中所涉及的物态范围而定. 我们知道，各个层次结构的运动均有其特征能量，比如分子的离解能一般为几 eV[1]，原子的电离能一般为十几 eV，原子核能级则以 MeV 计，只有当所考虑的物质粒子平均动能达到这些特征能量的量级时，才需要考虑该层次的结构和运动. 因此，在一般情况下，把物质看成由分子或原子组成就可以了. 当温度高至 10^4K 时要开始考虑分子的离解和原子的电离，只有当温度达到 10^{10}K 时才需要考虑核结构，至于核子结构则需达到 10^{13}K（GeV）量级才会发生变化. 另一方面，由于 Pauli 不相容原理，增加物质的密度也同样会使粒子动能增加，也会影响到微观运动过程. 所以，在讨论具体物质的性质时，必须首先分析所涉及的物态范围，从而选择适当的微观模型和采用相应的理论方法来处理. 这一点在以后各章中还将具体讨论.

2. 微观运动状态

上面说过，宏观物质系统（以后一般简称为系统）是由大量微观粒子组成的. 从动力学观点来看，至少原则上可以由规定系统的所有动力学变量，如粒子的坐标和动量等来定义系统的状态. 这种态叫做微观运动状态，简称微观态.

在经典力学中，对于有 s 个自由度的力学系统，如果引进广义坐标 $q_1, \cdots, q_s$ 和广义动量 $p_1, \cdots, p_s$，那么，规定好 (q, p) 的一组值就定义了系统的一个微观态. 为了方便，我们常用 q 和 p 分别代表全部广义坐标和全部广义动量. 系统的运动由正则运动方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \cdots, s) \tag{1.1}$$

所决定，其中 $H(q, p)$ 是系统的 Hamilton 函数. 用 (q, p) 为直

1) $1\text{eV} = 1.6021892 \times 10^{-19}$J，$1\text{MeV} = 10^6$eV，$1\text{GeV} = 10^9$eV；另外，$T(\text{eV}) = 1\text{eV}/k = 1.160450 \times 10^4$K. 请参看附录一.

角坐标构成一个 $2s$ 维空间，叫做系统的相空间，相空间中一点代表力学系统的一个运动状态，这个点叫做代表点．正则运动方程确定了代表点在相空间的运动轨道．对于一个保守力学系统，能量守恒，即

$$H(q, p) = E. \tag{1.2}$$

因此，保守力学系统的运动轨道必须位于等能面上．

由于微观粒子具有波粒二象性，动量为 p 的粒子具有波长 λ 为

$$\lambda = h/p, \tag{1.3}$$

而且粒子的坐标和动量的不准确度之间存在下列测不准关系：

$$\Delta p \Delta q \geqslant 2\pi\hbar, \tag{1.4}$$

其中 $\hbar$ 是 Planck 常数 $(\hbar \equiv h/2\pi)$：

$$\hbar = 1.0545887 \times 10^{-34}\,\mathrm{Js}. \tag{1.5}$$

因此，微观粒子运动的规律显然不能由经典力学描述，而应由量子力学描述．

在量子力学中，一个力学系统的运动状态由波函数 $\Psi(q_1, \cdots, q_s, t)$ 描述．系统的运动由 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \tag{1.6}$$

所决定，其中 H 现在是系统的 Hamilton 算符

$$H = H\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right), \tag{1.7}$$

相应于将经典 Hamilton 函数 $H(q, p)$ 中的广义动量 p 变换成算符 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$．对于定态，Schrödinger 方程变为

$$H\Psi_l = E_l \Psi_l, \tag{1.8}$$

其中 E_l 是量子态 l 的本征能量，通常具有分立值，而 Ψ_l 是相应的本征函数．

微观粒子还具有与其空间运动无关的"内禀"角动量，称为该粒子的自旋，这是量子理论所特有的性质．

另外，量子力学中同类粒子在物理性质方面的全同性使它们

完全失去了"个别性"，导致同类粒子的完全不可分辨性。全同粒子之间的任意置换不引起新的量子态。整个系统的波函数对于任意一对全同粒子的置换而言，或者保持不变(对称波函数)，或者改变一次符号(反对称波函数)。我们知道，自旋为半整数的粒子由反对称波函数描述，称为 Fermi 子(例如电子、质子、中子以及三者加起来总数为奇数所组成的粒子)；自旋为整数的粒子由对称波函数描述，称为 Bose 子(例如光子、介子以及由偶数个 Fermi 子所组成的粒子)。对于由反对称波函数所描述的 Fermi 子系统，还遵循所谓 Pauli 不相容原理，就是说，不可能有两个(或两个以上)粒子在同一时刻处于同一状态。以后将会看到，这些结果对于统计物理学具有很深刻的含义。

这里还应该指出，经典力学是量子力学的极限情况，在某些问题中当 $\hbar$ 不起重要作用时，通常可采用半经典方法来处理。

对于高能量密度的情况，有时还需考虑相对论性效应，这时需相应采用相对论性力学或相对论性量子力学来讨论，本书不准备涉及这方面的内容。

这里还要说明一点，为了写出 Hamilton 函数 $H(q, p)$ 或 Hamilton 算符 $H\left(q, -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial q}\right)$，还需要知道微观粒子之间的相互作用力。在我们所要讨论的问题中，通常只有电磁力是重要的，原则上我们对此有清楚的了解。

总之，关于微观运动规律的问题，我们认为是已知的，这里只提及一般性结论。在以后各章中讨论到具体模型时还要引用一些这方面的具体结果。

3. 宏观量的统计性质

一个物理系统的状态，还可以通过少数几个测量得的物理量，如温度、压强、密度等加以规定。这样所定义的状态叫做宏观态。对于宏观观测上维持平衡和不变的系统，微观上仍在永不停息地运动变化，对应着大量可能的微观运动状态。显然，宏观测量的结果就必然具有统计性质。

假设我们观测所讨论系统的一个物理量 A. 从微观看，这个物理量 A 是一个动力学量，它是微观态的函数. A 的微观值在经典力学中由 $A(q,p)$ 表示，而在量子力学中由处于量子态 l 的期望值

$$A_l = \int \Psi_l^*(q) A\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\Psi_l(q)dq$$
$$= \langle l|\hat{A}|l\rangle \tag{1.9}$$

表示$\left(\text{这里 } \hat{A} \equiv A\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\text{是相应动力学量}A\text{的算符}\right)$.

统计物理学认为，系统的宏观量是相应微观量在一定宏观条件下对一切可能的微观运动状态的统计平均值. 为此，引进统计分布函数(或统计算符) ρ，于是宏观量 $\langle A\rangle$ 为

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(\rho A), \tag{1.10}$$

其中 Tr 表示求迹，我们这里采用它作为简化记号. 对于上面提到的量子力学情况是

$$\langle A\rangle = \sum_l \rho_l A_l, \tag{1.11}$$

而对于经典场合则为

$$\langle A\rangle = \int d\Omega \rho(q,p) A(q,p), \tag{1.12}$$

其中

$$d\Omega \equiv \frac{(dqdp)^{(N)}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \tag{1.13}$$

我们注意到 $d\Omega$ 中的 $(2\pi\hbar)^{3N}$ 因子是考虑了测不准原理的限制，而 $N!$ 因子则是考虑了全同粒子的不可分辨性. (在具体写出 $d\Omega$ 时，为简单起见，假设所考虑的是不具有内部自由度的 N 个全同粒子系统.)并且 ρ 还应满足归一化条件

$$\mathrm{Tr}\rho = 1. \tag{1.14}$$

所以，在经典场合，ρ 具有统计概率密度的意义.

现在的问题是应该采用什么样的分布函数来求统计平均?

统计物理学采用的一个基本假设是同等权重原理，内容是：对