

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ИЗОБАРИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Ю.М. Ковалев

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: kovalevym@susu.ru*

Предложен вид уравнений состояния молекулярных кристаллов нитросоединений, построенный на основании разделения свободной энергии Гельмгольца на внутримолекулярную и межмолекулярную составляющие. Тепловую часть внутренней энергии и давления молекулярного кристалла предлагается аппроксимировать приближением Дебая для межмолекулярной и приближением Эйнштейна для внутримолекулярной составляющей. Данное разделение энергии Гельмгольца позволило получить в явном виде выражения для всех термодинамических величин, входящих в уравнения состояния. Предположение о том, что изотермическая скорость звука молекулярного кристалла при температуре 0 К определяется исключительно упругими характеристиками кристалла, дало возможность получить зависимость коэффициента Грюнайзена от объема. Определенные в работе зависимости термодинамических величин от температуры и объема были использованы для построения аналога уравнения Грюнайзена для молекулярных кристаллов и определения зависимости изобарического коэффициента объемного расширения кристалла от температуры. Оказалось, что для получения расчетных значений объемов элементарных ячеек кристаллов ТАТБ при интегрировании уравнения Грюнайзена по температуре, можно использовать высоко температурное приближение для функции теплоемкости Дебая. Полученная теоретическая зависимость изобарического коэффициента объемного расширения кристалла от температуры указывает на автоматическое выполнение условия стремления его к нулю при стремлении температуры к нулю. Проведение сравнительного анализа расчетных и экспериментальных значений объемов элементарных ячеек молекулярных кристаллов 1,3,5 – 2,4,6 – тринитробензола (ТАТБ) в зависимости от температуры показало их удовлетворительное совпадение с точностью не более 3 %.

Ключевые слова: уравнение состояния; молекулярный кристалл; энергия Гельмгольца; постоянная Планка; постоянная Больцмана; приближение Дебая; приближение Эйнштейна.

Введение

Построение уравнений состояния в широком диапазоне давлений является необходимым элементом для математического моделирования нестационарных газодинамических процессов импульсного воздействия на вещество [1–2]. Это связано с тем, что в основе математических моделей механики сплошных сред, термодинамики, электродинамики и т. д. лежат законы сохранения массы, импульса и энергии, которые не являются замкнутой системой и требуется определить зависимости между входящими в уравнения сохранения величинами [3–4].

Уравнения состояния определяют фундаментальную связь между термодинамическими параметрами вещества, не зависящую от способа достижения тех или иных значений этих параметров. Математические модели термодинамических свойств вещества постоянно совершенствуются. Для анализа и проверки адекватности предлагаемых математических моделей требуется наличие экспериментальных данных в широком диапазоне температур и давлений.

Применение строгих теоретических методов расчета термодинамических свойств материалов даже в ограниченных интервалах термодинамических параметров не всегда позволяет получать достоверные результаты. В этой ситуации особое значение приобретают методы построения полуэмпирических уравнений состояния [5]. В данном случае вид функциональных зависимостей термодинамического потенциала для полуэмпирического описания определяется из теоретических соображений, а результаты экспериментов используются для определения входящих в эти зависимости коэффициентов. Несмотря на то, что решению задачи построения уравнений состояния молекулярных кристаллов посвящено достаточно большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, теория построения уравнений состояния молекулярных кристаллов и нитросоединений далека от своего завершения [1, 6, 7]. Это связано с тем, что с одной стороны теоретическое определение зависимостей, характеризующих поведение твердых взрывчатых веществ (ВВ), которые относятся к молекулярным кристаллам, осложняется большим числом внутренних степеней свободы молекул, входящих в состав молекулярного кристалла нитросоединений, а с другой стороны проведение экспериментальных работ ограничено требованиями безопасности.

Известно, что термодинамические свойства вещества полностью определяются, если известен один из термодинамических потенциалов. Для твердых тел удобно исходить из определения свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$, которая наиболее простым образом связана с моделью строения вещества [6–8]:

$$F = U + E_0 + kT \sum_{\alpha} \ln(1 - \exp(-\frac{h\omega_{\alpha}}{kT})), \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h\omega_{\alpha}. \quad (1)$$

Здесь U – энергия взаимодействия между атомами; V – удельный объем; T – температура тела; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; ω_{α} – частоты нормальных колебаний; E_0 – энергия нулевых колебаний. Суммирование в формуле (1) производится как по частотам колебаний молекул, образующих кристалл, так и по частотам колебаний атомов, входящих в состав молекул.

Если известен вид функции свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$ и определены все значения параметров, входящих в описание функции $F(V, T)$, то дифференцированием могут быть найдены выражения для определения всех измеряемых и вычисляемых термодинамических величин [9].

В настоящее время принято считать, что в уравнения состояния молекулярных кристаллов входят две составляющие: тепловая и «холодная» [1, 5, 10, 11]. Тепловая составляющая определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, а холодная составляющая – изменением энергии взаимодействия, как внутри молекулы, так и между молекулами, входящих в состав кристалла, в зависимости от объема. Для получения достоверных результатов необходима независимая верификация тепловой и «холодной» составляющих уравнения состояния по известным экспериментальным данным. Для тепловой составляющей уравнения состояния это могут быть экспериментальные данные по зависимости теплоемкости и объема элементарной ячейки молекулярного кристалла от температуры.

Целями настоящего исследования являются:

1. Получение функциональной зависимости изобарического коэффициента объемного расширения молекулярного кристалла от температуры.
2. Верификация полученной зависимости изобарического коэффициента объемного расширения от температуры по экспериментальным данным для 1,3,5 – 2,4,6 – тринитробензола (ТАТБ).

Уравнения состояния молекулярных кристаллов нитросоединений для описания зависимости изобарического коэффициента объемного расширения от температуры

Известно, что энергия взаимодействия между атомами молекулярного кристалла складывается из внутримолекулярной и межмолекулярной. Внутримолекулярная энергия определяется энергией валентных взаимодействий атомов внутри молекулы. Межмолекулярная энергия является энергией не валентных взаимодействий атомов между молекулами. Если

межмолекулярная (кристаллическая) энергия U_C зависит от пространственного расположения молекул, т. е. от объема, то внутримолекулярная энергия U_M зависит исключительно от величины валентных связей и валентных углов. Поэтому целесообразно разбиение энергии взаимодействия между атомами U в равенстве (1) на две составляющие: внутримолекулярную энергию U_M и межмолекулярную энергию U_C .

Все частоты нормальных колебаний в кристалле можно разделить на низкочастотные и высокочастотные. К низкочастотным колебаниям можно отнести шесть колебаний молекулы как целого (три колебания центра масс и три угла Эйлера) а также колебания внутри молекулы, зависящие от кристаллического поля, например торсионные колебания нитрогрупп. В дальнейшем низкочастотные колебания будем называть *деформационными* (акустическими). Остальные колебания внутри молекул будем относить к высокочастотным (оптическим) колебаниям. Учитывая тот факт, что высокочастотные колебания внутри молекулы на порядок больше *деформационных* частот, можно ввести две характеристические температуры и разделить колебательную составляющую свободной энергии на низкочастотную (акустическую) и высокочастотную (оптическую). В силу того, что частоты *деформационных* колебаний определяются изменением энергии U_C , т. е. энергии невалентных взаимодействий между молекулами, то только эти частоты нормальных колебаний и будут зависеть от объема. Данное предположение было успешно применено в работе [12] для расчета температуры на фронте ударной волны для ряда органических нитросоединений и экспериментально подтверждено в работе [13] для нитрометана.

Предположив возможность использования для низкочастотной составляющей свободной энергии подхода Дебая, а для высокочастотной – подхода Эйнштейна [11, 14], перепишем выражение (1) в виде

$$F = U_C + U_M + E_0 + 3MRT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \xi^2 \ln(1 - \exp(-\xi)) d\xi + (3N - M)RT \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_E}{T} \right) \right), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, поделенная на молекулярную массу вещества μ ; M – число низкочастотных (*деформационных*) колебаний; N – число атомов в молекуле; $3N - M$ – число высокочастотных колебаний; θ_D – характеристическая температура Дебая; θ_E – характеристическая температура Эйнштейна.

Интегрируя по частям выражение для низкочастотной составляющей свободной энергии $F(V, T)$, определенное равенством (2), и вводя функцию Дебая $D(x)$ [15]

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \xi^3 \frac{d\xi}{\exp(\xi) - 1},$$

получаем

$$F = U_C + U_M + MRT \left(\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right) + (3N - M)RT \ln(1 - \exp(-x_E)), \quad (3)$$

где $x_D = \frac{\theta_D}{T}$; $x_E = \frac{\theta_E}{T}$.

Используя выражение (3), легко получить выражения для давления P и энтропии S :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial U_C}{\partial V} - \frac{\partial U_M}{\partial V} - \frac{dE_0}{dV} - MRTD(x_D) \frac{d(\ln \theta_D)}{d(\ln V)} \frac{1}{V} - (3N - M)RTx_E \frac{d(\ln \theta_E)}{d(\ln V)} \frac{1}{V(\exp(x_E) - 1)}; \quad (4)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left\{ MR \left[\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right] + MRT \left[\frac{\exp(-x_D)}{1 - \exp(-x_D)} - \frac{D'(x_D)}{3} \right] \frac{\partial x_D}{\partial T} + \right.$$

$$+(3N-M)R \ln(1-\exp(-x_E)) + (3N-M)RT \frac{\exp(-x_E)}{1-\exp(x_E)} \frac{\partial x_E}{\partial T} \Bigg\} = - \left\{ MR \left[\ln(1-\exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right] - MRD(x_D) + (3N-M)R \ln(1-\exp(-x_E)) - (3N-M) \frac{RTx_E}{\exp(x_E)-1} \right\}. \quad (5)$$

При выводе формулы (5) было использовано свойство функции Дебая

$$D(x) = \frac{x}{\exp(x)-1} - \frac{x}{3} D'(x),$$

где штрих обозначает дифференцирование по характеристической температуре x .

Зная равенства (3) и (5), легко определить выражения для полной энергии E и теплоемкости при постоянном объеме C_V :

$$E = F + TS = U_C + U_M + E_0 + MRTD(x_D) + (3N-M) \frac{RTx_E}{\exp(x_E)-1};$$

$$C_V = MR \left(4D(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D)-1} \right) + (3N-M) R x_E^2 \frac{\exp(x_E)}{(\exp(x_E)-1)^2} = C_{VD} + C_{VM}.$$

Здесь C_{VD} – составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от деформационных (акустических) колебаний молекулы и определяемая в приближении Дебая, а C_{VM} – составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от внутримолекулярных (оптических) колебаний. Часть теплоемкости C_{VM} называют внутримолекулярной.

Следуя определению коэффициента Грюнрайзена

$$\gamma_D(V) = - \frac{d(\ln \theta_D)}{d(\ln V)},$$

выражение (4) можно записать в виде

$$P = - \frac{\partial U_C}{\partial V} - \frac{\partial U_M}{\partial V} - \frac{dE_0}{dV} + \frac{MRT \gamma_D(V) D(x_D)}{V}. \quad (6)$$

Последний член в выражении (4) равен нулю, так как при разделении частот было сделано предположение о независимости высоких частот от объема.

Исходя из определения энергии нулевых колебаний и учитывая разделение частот, получаем выражения для функций E_0 и $\frac{dE_0}{dV}$:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h \omega_{\alpha} = \frac{3N' - M'}{2} h \omega_E + \frac{3M'}{2} \int_0^{w_D} w^2 h w dw = \frac{3N - M}{2} R \theta_E + \frac{3}{8} MR \theta_D(V);$$

$$\frac{dE_0}{dV} = - \frac{3}{8} \frac{MR \gamma_D(V) \theta_D(V)}{V}, \quad (7)$$

где N' – число атомов, M' – число низкочастотных колебаний в объеме V .

Подставляя выражение для производной от энергии нулевых колебаний по объему (7) в равенство (6), получаем уравнение для определения давления в виде

$$P = \frac{MRT \gamma_D(V)}{V} \left(\frac{3}{8} x_D + D(x_D) \right) + P_E, \quad P_E = - \frac{dU_C}{dV} - \frac{dV_M}{dV}. \quad (8)$$

Как было показано в работах [16, 17] зависимость коэффициента Грюнрайзена от плотности описывается выражением следующего вида:

$$\gamma_D = \frac{V}{C - V},$$

где константа C определяется из условия $\gamma_D(V_0) = \gamma_D^0$. Здесь γ_D^0 значение коэффициента Грюнрайзена при нормальных условиях $V = V_0$, $T = T_0$. Похожее выражение для коэффициента Грюнрайзена

найзена было получено из других соображений в работах А.М. Молодца [18, 19]. В результате получим

$$\gamma_D = \gamma_D^0 \left(\frac{V}{V_0} \right) \frac{1}{1 + \gamma_D^0 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)}. \quad (9)$$

Формула (9) в случае слабого сжатия переходит в известное эмпирическое выражение

$$\gamma_D = \gamma_D^0 \left(\frac{V}{V_0} \right),$$

которое широко используется при обработке экспериментальных данных.

Для того чтобы воспользоваться выражением для коэффициента Грюнайзена γ_D (9), необходимо определить его значение γ_D^0 , соответствующее начальному удельному объему V_0 . С этой целью в работе [20] был получен аналог уравнения Грюнайзена для молекулярных кристаллов в виде:

$$\alpha C_T^2 = \gamma_D(V) C_{VD}. \quad (10)$$

Следовательно, если из эксперимента известны значения изобарического коэффициента объемного расширения α , изотермической скорости звука c_T и определен способ нахождения теплоемкости при постоянном объеме C_{VD} , из уравнения (10) можно найти значение коэффициента Грюнайзена γ_D^0 при начальном значении удельного объема и температуры. Это даст возможность использовать выражение (9) для определения зависимости коэффициента Грюнайзена молекулярных кристаллов от удельного объема, а выражение (10) для определения зависимости изобарического коэффициента объемного расширения α от температуры.

Известно [6, 8], что характеристическая температура Дебая для акустических колебаний молекулы при нормальных условиях в случае молекулярных кристаллов нитросоединений может быть определена, если существуют экспериментальные данные по значениям теплоемкости при постоянном объеме или данные по значениям продольной и поперечной скоростям упругих волн молекулярных кристаллов нитросоединений. В силу того что экспериментальные данные по теплоемкости при постоянном объеме определены в некотором диапазоне значений [20], достоверно определить значение характеристической температуры Дебая не представляется возможным [21].

В модели Дебая [4, 6] реальный спектр акустических колебаний атомов заменён простой зависимостью. Максимальная частота колебаний для молекулярных кристаллов зависит от объёма и физических свойств вещества и определяется по формуле [4]

$$\omega_D = C_S \left(\frac{MN_a \rho}{4\pi\mu} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

где N_a – число Авагадро, C_S – средняя скорость звука, выражаемая через скорости продольных C_L и поперечных C_t упругих волн в кристалле

$$\frac{1}{C_S^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{C_L^3} + \frac{2}{C_t^3} \right). \quad (12)$$

Максимальная частота ω_D определяет характеристическую температуру Дебая

$$\theta_D = \frac{h\omega_D}{k}. \quad (13)$$

В силу того, что уравнения состояния определяют шаровую часть тензора напряжений, то в равенстве (12) необходимо перейти от средней скорости звука C_S к адиабатической скорости звука C_0 , учитывая следующие соотношения:

$$C_L^2 = C_0^2 + \frac{4G}{3\rho}, \quad C_t^2 = \frac{G}{\rho},$$

где G – модуль сдвига. Анализ экспериментальных данных [22] показал, что связь между средней скоростью звука C_S и адиабатической скоростью звука C_0 может быть описана простой зависимостью:

$$C_S = KC_0, \quad (14)$$

где значение корреляционного коэффициента K для дальнейших расчетов было выбрано равным 0,75.

На примере ТАТБ рассмотрим способ определения количества деформационных колебаний M , максимальной частоты ω_D и характеристической температуры Дебая θ_D . Это связано с тем, что в настоящее время в справочной литературе, представляющей экспериментальные данные по молекулярным кристаллам нитросоединений, только для ТАТБ имеется полный набор экспериментальных данных [22–24], позволяющий определить зависимость коэффициента объемного от температуры. Значение адиабатической скорости звука ТАТБ, определенное по изотермической сжимаемости [24], равно 2350 м/сек, а значение средней скорости звука C_S , определенное формулой (14), равно 1762,5 м/сек.

Для определения количества деформационных колебаний M молекулярного кристалла ТАТБ воспользуемся результатами расчетов, приведенных в работе [25]. Силовые постоянные для расчета спектров нормальных колебаний внутри молекулы были определены с помощью квантово-химических методов PM-3 и DFT, подробно описанных в работах [26, 27]. Полученные в расчетах ИК – спектры для ТАТБ хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [28].

Процесс расчета деформационных частот является итерационным. Для молекулярных кристаллов шесть колебаний: три колебания центра тяжести молекулы и три колебания углов Эйлера, определяющих поведение молекулы как целого, однозначно относятся к низкочастотным колебаниям. Следовательно, на первом этапе количество деформационных колебаний $M = 6$. Сравнивая вычисленные по формуле (11) значения максимальных частот Дебая со значениями внутримолекулярных частот ТАТБ [25], получим, что количество деформационных колебаний $M = 12$.

Проводя расчет характеристической температуры и частоты Дебая по формуле (14) для $M = 12$, получим для ТАТБ $\theta_D = 137,30$ К; $\omega_D = 95,83$ см⁻¹. Полученные значения характеристических температур и частот Дебая показывают, что внутримолекулярные колебания трех нитрогрупп и трех аминогрупп ТАТБ также необходимо включать в число деформационных колебаний, частоты остальных внутримолекулярных колебаний находятся значительно выше полученных значений максимальных частот Дебая.

Определение формы изобарического коэффициента объемного расширения молекулярных кристаллов

Для определения начального значения коэффициента Грюнайзена γ_D^0 воспользуемся равенством (10). Подставляя в него значения изотермической скорости звука c_T , изобарического коэффициента объемного расширения α и теплоемкости при постоянном объеме, соответствующей деформационным колебаниям C_{VD} , получим значение коэффициента Грюнайзена γ_D^0 , соответствующее начальному состоянию $T = 293$ К, $V_0 = 0,5162$ см³/г. Для ТАТБ при количестве деформационных колебаний $M = 12$ коэффициент Грюнайзена γ_D^0 равен 1,44.

В силу того, что попытки аппроксимации экспериментальных данных без учета свойств реальных материалов, приводят к неутешительным результатам по определению зависимости изобарического коэффициента объемного расширения от температуры, в настоящей работе был предложен подход, позволивший исправить данную ситуацию.

Рассмотрим уравнение (10), где коэффициент Грюнайзена определяется линейной зависимостью от удельного объема, получим

$$\alpha C_T^2 = \gamma_D(V)C_{VD}, \quad \gamma_D = \gamma_D^0 \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (15)$$

В силу того, что изобарический коэффициент объемного расширения определяется термодинамическим равенством

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

то, подставляя данное выражение в равенство (15), получим следующее дифференциальное уравнение для определения зависимости плотности молекулярного кристалла от температуры

$$-\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\gamma_D^0 \rho_0}{C_T^2} \right) C_{VD}(T) = K_\alpha MRD_C(x). \quad (16)$$

Здесь были введены следующие обозначения

$$K_\alpha = \left(\frac{\gamma_D^0 \rho_0}{C_T^2} \right), \quad D(x) = \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^4 \frac{d\xi}{\exp(\xi) - 1}.$$

Аналитически проинтегрировать по температуре правую часть равенства (16) не представляется возможным. Поэтому в диапазоне температур 153–413 К, в рамках которого были проведены эксперименты [23], функцию теплоемкости Дебая $D_C(x)$ [8] достаточно точно описывает высокотемпературное приближение:

$$D_C(x) \approx 1 - \frac{1}{20} x^2 + \frac{1}{560} x^4.$$

Данное выражение уже легко интегрируется по температуре и результатом интегрирования является функция вида

$$F_C(x) = \int D_C(x) dT = T \left(1 + \frac{1}{20} x^2 - \frac{1}{1680} x^4 \right).$$

Интегрируя уравнение (20) по температуре от значения $T_0 = 293$ К до текущего значения T при постоянной изотермической скорости звука, получим равенство, позволяющее определить значение плотности ρ для произвольной температуры

$$\rho = \rho_0 + K_\alpha MRF_C(x) \Big|_{293}^T. \quad (17)$$

Зная зависимость плотности молекулярного кристалла от температуры, количество молекул в элементарной ячейке Z , молекулярный вес вещества μ , из равенства (17) легко получается выражение для зависимости объема элементарной ячейки кристалла от температуры в виде

$$V_C = Z \cdot \mu / (N_a \cdot \rho).$$

В таблице проведены значения экспериментальных V_{EX} и рассчитанных V_p объемов элементарных ячеек для ТАТБ при различных температурах.

Изменение объёма элементарной ячейки кристаллитов ТАТБ при температурном воздействии

Т, К	$V_{EX}, \text{Å}^3$	$V_C, \text{Å}^3$	Т, К	$V_{EX}, \text{Å}^3$	$V_C, \text{Å}^3$
153	435,48	438,38	293	444,39	444,39
173	436,85	439,22	313	444,92	445,50
193	437,27	440,29	333	447,37	446,37
213	438,83	431,15	353	449,28	447,26
233	440,45	442,00	373	451,28	448,15
253	442,26	442,87	393	452,17	449,05
273	443,82	443,74	413	454,37	449,96

Данные таблицы показывают, что рассчитанные и экспериментальные значения объемов элементарных ячеек кристаллов ТАТБ различаются на 2–3 % во всем диапазоне изменения температур. Следовательно, равенство (15) можно применять для аппроксимации коэффициента объемного расширения молекулярных кристаллов нитросоединений. Условие стремления изобарического коэффициента объемного расширения к нулю при стремлении температуры к нулю будет выполняться автоматически.

Литература

1. Фортов, В.Е. Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы / В.Е. Фортов. – М.: Физматлит, 2013. – 492 с.
2. Хищенко, К.В. Исследование уравнений состояния материалов при высокой концентрации энергии / К.В. Хищенко, В.Е. Фортов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2014. – Т. IV, № 1. – С. 6–16.
3. Куропатенко, В.Ф. Модели механики сплошных сред / В.Ф. Куропатенко. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2007. – 302 с.
4. Ковалев, Ю.М. Математический анализ уравнений сохранения двухфазных смесей / Ю.М. Ковалев, Е.А. Ковалева // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математическое моделирование и программирование». – 2014. – Т. 7, № 2. – С. 29–37.
5. Бушман А.В., Фортов В.Е. Модели уравнения состояния вещества. / А.В. Бушман, В.Е. Фортов // Успехи физических наук. – 1983. – Т. 140, № 2. – С. 177–232.
6. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
7. Жарков, В.Н. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В.Н. Жарков, В.А. Калинин. – М.: Наука, 1968. – 311 с.
8. Жирифалько, Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
9. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. – М.: Высшая школа, 1991. – 375 с.
10. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Физматлит, 2008. – 652 с.
11. Ковалев, Ю.М. Уравнения состояния и температуры ударного сжатия кристаллических ВВ / Ю.М. Ковалев // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 102–107.
12. Воскобойников, И.М. Обобщенная ударная адиабата органических жидкостей / И.М. Воскобойников, А.Н. Афанасенков, В.М. Богомолов // Физика горения и взрыва. – 1967. – Т. 3, № 4. – С. 585–593.
13. Miller, P.J. Effect of Pressure on the Vibration Spectra of Liquid Nitromethane / P.J. Miller, S. Block, G.J. Piermarini // J. of Physical Chemistry. – 1989. – Vol. 93. – P. 462–466.
14. Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур / К.В. Хищенко, И.В. Ломоносов, В.Е. Фортов, О.Ф. Шленский // Доклады Академии наук. – 1996. – Т. 349, № 3. – С. 322–325.
15. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Ч. I / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Наука, 1976. – 584 с.
16. Ковалев, Ю.М. Определение вида коэффициента Грюнайзена для молекулярных кристаллов / Ю.М. Ковалев // Доклады Академии наук. – 2005. – Т. 403, № 4. – С. 475–477.
17. Ковалев, Ю.М. Функция Грюнайзена для твердых взрывчатых веществ / Ю.М. Ковалев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Математическое моделирование физических процессов. – 2005. – № 2. – С. 55–59.
18. Молодец, А.М. Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ГПа / А.М. Молодец // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1995. – Т. 107, № 3. – С. 824–831.
19. Молодец, А.М. Функция Грюнайзена, определенная на основе закономерностей ударно-волнового сжатия монолитного материала / А.М. Молодец // Доклады Академии наук. – 1995. – Т. 341, № 6. – С. 753–754.
20. Щетинин, В.Г. Расчет теплоемкости органических веществ в ударных и детонационных волнах / В.Г. Щетинин // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 90–95.
21. Ковалев, Ю.М. Определение температурной зависимости теплоемкости для некоторых молекулярных кристаллов нитросоединений / Ю.М. Ковалев, В.Ф. Куропатенко // Инженерно-физический журнал. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 297–306.
22. Dobrats, V.M. LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants / V.M. Dobrats, P.C. Crawford. – Livermore, California: University of California, 1985.
23. Анизотропное тепловое расширение молекулярного кристалла 1,3,5-триамино 2,4,6-тринитробензола при нормальном давлении / А.В. Станкевич, Е.Б. Смирнов, О.В. Костицын и др.

// Использование синхротронного и терагерцового излучения для исследования высокоэнергетических материалов. – Новосибирск: ИЯФ СО АН, 2015. – С. 46–49.

24. Олинджер, Б. Ударная сжимаемость тэна, ТАТБ, CO_2 и H_2O при давлениях до 10 ГПа, рассчитанная на основании экспериментальных данных по гидростатическому сжатию / Б. Олинджер, Г. Кейди // Детонация и взрывчатые вещества. – М.: Мир, 1981. – С. 203–219.

25. Ковалев, Ю.М. Математическое моделирование тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов / Ю.М. Ковалев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математическое моделирование и программирование». – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 34–42.

26. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Мир, 1990. – 381 с.

27. Степанов, Н.Ф. Квантовая химия сегодня / Н.Ф. Степанов, Ю.В. Новаковская // Российский Химический Журнал. – 2007. – Т. LI, № 5. – С. 5–17.

28. Gibbs, T.R. Last explosive property data. Los Alamos series on dynamic material properties / T.R. Gibbs, A. Popolato. – Berkeley. Los Angeles, London: University of California Press, 1980.

Поступила в редакцию 8 апреля 2018 г.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2018, vol. 10, no. 2, pp. 57–67*

DOI: 10.14529/mmph180206

DETERMINING THE EXPRESSION FOR ISOBARIC COEFFICIENT OF VOLUME EXPANSION FOR SOME MOLECULAR CRYSTALS OF NITRO COMPOUNDS

Yu.M. Kovalev

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation
E-mail: kovalevym@susu.ru*

A type of equations on the state of molecular crystals of nitro compounds is suggested based on dividing Helmholtz free energy into intramolecular and intermolecular components. It is suggested to approach the thermal part of the internal energy and pressure of a molecular crystal with Debye approximation for intermolecular component, and with Einstein approximation for intramolecular component. This division of Helmholtz energy allowed to obtain clear expressions for all thermodynamic quantities being part of the equations of state. The suggestion that isothermal sound speed of a molecular crystal at the temperature of 0 K is determined solely by elastic characteristics of the crystal made it possible to obtain the dependency of Gruneisen coefficient on volume. The dependencies of thermodynamic quantities on temperature and volume determined in this work were used to build an analog of Gruneisen equation for molecular crystals, and to determine the dependency of isobaric coefficient of crystal volume expansion on temperature. It turned out that to obtain calculated values of volumes of unit cells of triamino trinitrobenzene (TATB) crystals while integrating Gruneisen equation as per temperature, a high-temperature approximation may be used for Debye specific thermal capacity function. The obtained theoretical dependency of isobaric coefficient of crystal volume expansion on temperature indicates at the automatic meeting the condition of its tending to zero while the temperature tends to zero. The comparative analysis of the calculated and experimental values of volumes of unit cells of molecular crystals of 1,3,5 – 2,4,6 – trinitrobenzene (TATB) depending on the temperature showed that they concur satisfactorily to the accuracy of no more than 3 %.

Keywords: equation of state; molecular crystal; Helmholtz energy; Planck's constant; Boltzmann's constant; Debye approximation; Einstein approximation.

References

1. Fortov V.E. *Uravneniya sostoyaniya veshchestva: ot ideal'nogo gaza do kvark-glyuonnoy plazmy* (Equations of state of matter: from an ideal gas to a quark-gluon plasma). Moscow, Fizmatlit Publ., 2013, 492 p. (in Russ.).

2. Khishchenko K.V., Fortov V.E. Investigation of equations of state of materials at high concentration of energy. *Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University*, 2014, Vol. IV, no. 1, pp. 6–16. (in Russ.).
3. Kuropatenko V.F. *Modeli mekhaniki sploshnykh sred* (Models of Continuum Mechanics). Chelyabinsk: Izd-vo ChelIGU Publ., 2007, 302 p. (in Russ.).
4. Kovalev Yu.M., Kovaleva E.A. A Mathematical Study of the Conservation Equation for Two-Phase Mixtures. *Bulletin of the South Ural State University, Series "Mathematical Modelling, Programming & Computer Software"*, 2014, Vol. 7, no. 2, pp. 29–37. DOI: 10.14529/mmp140202
5. Bushman A.V., Fortov V.E. Model equations of state. *Sov. Phys. Usp.*, 1983, Vol. 26, pp. 465–496. DOI: 10.1070/PU1983v026n06ABEH004419
6. Kitaygorodskiy A.I. *Molekulyarnye kristally* (Molecular Crystals). Moscow, Nauka Publ., 1971, 424 p. (in Russ.).
7. Zharkov V.N., Kalinin V.A. *Uravneniya sostoyaniya tverdykh tel pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh* (Equations of state of solids at high pressures and temperatures). Moscow, Nauka Publ., 1968, 311 p. (in Russ.).
8. Zhirifal'ko L. *Statisticheskaya fizika tverdogo tela* (Statistical Solid State Physics). Moscow, Mir Publ., 1975, 382 p. (in Russ.).
9. Bazarov I.P. *Termodinamika* (Thermodynamics), Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991, 375 p. (in Russ.).
10. Zel'dovich Ya.B., Rayzer Yu.P. *Fizika udarnykh voln i vysokotemperaturnykh gidrodinamicheskikh yavleniy* (Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena). Moscow, Fizmatlit Publ., 2008, 652 p. (in Russ.).
11. Kovalev Yu.M. *Fizika goreniya i vzryva*, 1984, Vol. 20, no. 2, pp. 102–107. (in Russ.).
12. Voskoboynikov I.M., Afanasenkov A.N., Bogomolov V.M. *Fizika goreniya i vzryva*, 1967, Vol. 3, no. 4, pp. 585–593. (in Russ.).
13. Miller P.J, Block S., Piermarini G.J. Effect of Pressure on the Vibration Spectra of Liquid Nitromethane. *J. of Physical Chemistry*, 1989, Vol. 93, pp. 462–466. DOI: 10.1021/j100338a088
14. Khishchenko K.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E., Shlenskiy O.F. *Doklady Akademii nauk*, 1996, Vol. 349, no. 3, pp. 322–325. (in Russ.).
15. Landau L.D., Lifshits E.M. *Statisticheskaya fizika. Ch. I* (Statistical physics. Part I) Moscow, Nauka Publ., 1976, 584 p. (in Russ.).
16. Kovalev Yu.M. Determination of Form of the Grüneisen Coefficient for Molecular Crystals *Doklady Akademii nauk*, 2005, Vol. 403, no. 4, pp. 475–477. (in Russ.).
17. Kovalev Yu.M. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Matematicheskoe modelirovanie fizicheskikh protsessov*, 2005, no. 2, pp. 55–59. (in Russ.).
18. Molodets A.M. Grüneisen function and the zero-temperature isotherm of three metals up to pressures of 10 TPa. *JETP*, Vol. 80, no. 3, p. 467–471. (in Russ.).
19. Molodets A.M. *Doklady Akademii nauk*, 1995, Vol. 341, no. 6, pp. 753–754. (in Russ.).
20. Shchetinin V.G. *Khimicheskaya fizika*, 1999, Vol. 18, no. 5, pp. 90–95. (in Russ.).
21. Kovalev Yu.M., Kuropatenko V.F. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*, 2018, Vol. 91, no. 2, pp. 297–306. (in Russ.).
22. Dobrats B.M., Crawford P.C. *LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*. Crawford Livermore, California: University of California, 1985.
23. Stankevich A.V., Smirnov E.B., Kostitsyn O.V., Ten K.A., Shmakov A.N., Tolochko B.P. *Ispol'zovanie sinkhrotronnogo i teragertsovogo izlucheniya dlya issledovaniya vysokoenergeticheskikh materialov* (Proc. Using synchrotron and terahertz radiation to study high-energy materials), Novosibirsk, IYaf SO AN Publ., 2015, pp. 46–49. (in Russ.).
24. Olindzher B., Keydi G. Udarnaya szhimaemost' tena, TATB, CO₂ i H₂O pri davleniyakh do 10 GPa, rasschitannaya na osnovanii eksperimental'nykh dannykh po gidrostaticheskomu szhatiyyu (Shock compressibility of ten, TATB, CO₂ and H₂O at pressures up to 10 GPa, calculated on the basis of experimental data on hydrostatic compression). *Detonatsiya i vzryvchatye veshchestva*, Moscow, Mir Publ., 1981, pp. 203–219. (in Russ.).

25. Kovalev Yu.M. Mathematical Modelling of the Thermal Component of the Equation of State of Molecular Crystals. *Bulletin of the South Ural State University, Series "Mathematical Modelling, Programming & Computer Software"*, 2013, Vol. 6, no. 1, pp. 34–42. (in Russ.).

26. Klark T. *Komp'yuternaya khimiya* (Computer chemistry). Moscow, Mir Publ., 1990, 381 p. (in Russ.).

27. Stepanov N.F., Novakovskaya Yu.V. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 2007, Vol. LI, no. 5, pp. 5–17. (in Russ.).

28. Gibbs T.R., Popolato A. *Last explosive property data. Los Alamos series on dynamic material properties*. Berkeley. Los Angeles, London, University of California Press, 1980.

Received April 8, 2018