
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75

**О СВЯЗИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ
ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНОМ СЖАТИИ ВЕЩЕСТВА**
© 2020 г. Л. Р. Фокин^а, Е. Ю. Кулямина^а, В. Ю. Зицерман^{а,*,**}^а Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия

*e-mail: vzitserman@gmail.com

**e-mail: vz1941@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Исследован в общем виде характер зависимости коэффициента теплового расширения от степени сжатия твердого тела. Показано, что асимптотика этой зависимости при экстремальном сжатии ответственна за поведение энтропии. Установлено, что без специальной процедуры, связывающей тепловое расширение и уравнение состояния, невозможно исключить аномальное поведение энтропии с ее расходимостью и отрицательным знаком. Процедура отработана на опытных данных для NaCl. На простом примере с использованием модели Дебая проиллюстрирована причина возможных аномалий – отсутствие согласованности термического и калорического уравнений состояния.

Ключевые слова: энтропия, коэффициент теплового расширения, термодинамика, сжимаемость, высокие давления, уравнение состояния

DOI: 10.31857/S0044453720020107

Сформулированная в заголовке проблема была поставлена еще в 30-х годах прошлого века Бриджменом в обширном обзоре [1], где есть раздел под названием “Тепловое расширение и энтропия при бесконечном давлении”. Он обратил

внимание, что в интеграле $\int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$, определяющем снижение энтропии вещества при сжатии вдоль изотермы, производная спадает, по-видимому, медленнее, чем $1/p$, (p, V, T – давление, объем и температура). Это с необходимостью приводит к асимптотической расходимости интеграла и, как следствие, к бесконечным (!) отрицательным значениям абсолютной энтропии:

$$S(T, p) = S(T, p = 0) - \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (1)$$

определяемой значением на нулевой изобаре и тепловым расширением на изотерме. В то же время III начало термодинамики исключает отрицательное значение энтропии при любых параметрах состояния (формулировка Льюиса [2]). Действительно, оно предполагает, что на нулевой изотерме энтропия обращается в ноль, вне зависимости от степени сжатия, а при отклонении от

нее вдоль изобары энтропия монотонно возрастает по закону:

$$S(T, p) = S(T = 0, p) + \int_0^T \frac{C_p(T', p)}{T'} dT', \quad (2)$$

при $C_p > 0$. Исключить переход к отрицательной энтропии могла бы лишь смена знака интеграла в (1) за счет отрицательного теплового расширения, на что, однако, при высоких давлениях нет каких-либо указаний. Бриджмен по этому поводу предположил, что “система, находящаяся под очень высоким давлением, по-видимому, относится к тому ряду исключений, к которому ... третий закон неприменим” [1].

В настоящее время есть возможность вернуться к разрешению этого противоречия, поскольку накоплено множество экспериментальных данных о сжимаемости и тепловом расширении твердых тел при мегабарных и более высоких давлениях, равно как и относящихся к этой области состояний физических моделей [3–5]. Опубликовано также немало работ, авторы которых близко подошли к поставленной проблеме, оценивая асимптотику теплового расширения [6–9] или энтропию [10–12] при экстремальном сжатии.

Ниже рассмотрен ряд подходов, предложенных в литературе, для оценки асимптотики коэф-

фициента теплового расширения (КТР) и заключений, которые следуют в отношении энтропии. Выявлены факторы, ответственные за ее возможную расходимость и показано, как требуется изменить базовые соотношения, чтобы гарантировать сходимост ь интеграла в соотношении (1) и конечное значение энтропии. Там же показано на примере NaCl, как согласовать найденную асимптотику с ограниченными опытными данными для КТР и обеспечить условие $S \geq 0$, в согласии с III началом термодинамики. В заключении подведены итоги работы и указано направление дальнейшего обобщения, связанное с переходом к модели Томаса–Ферми.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ВДОЛЬ ИЗОТЕРМЫ – БАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Исследовать поведение энтропии удобно, используя ее зависимость от объема в конечном интервале [13]:

$$S(T, V) = S(T, V_0) + \int_{V_0}^V \alpha K_T dV, \quad (3)$$

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

т.е. от начального объема V_0 до $V = 0$ с особым вниманием к асимптотике $V \rightarrow 0$. При нормальном КТР ($\alpha > 0$) интеграл в соотношении (3) меньше нуля, что задает монотонное снижение энтропии вдоль изотермы. Поскольку нет явной связи между термодинамическими свойствами при $V = V_0$ и упругими характеристиками (объемным модулем K_T и КТР) на изотерме, снижение энтропии может, на первый взгляд, принимать сколь угодно малое значение. Ее ход определяется объемной зависимостью двух факторов (α и K_T), причем возможность указанной аномалии связана с их асимптотическим поведением. Наличие достаточно надежных уравнений состояния для твердых тел [3–5] позволяет определить объемный модуль сжимаемости $K_T(V)$ вплоть до $V \rightarrow 0$.

Аналогичной модели для КТР, в отличие от уравнений состояния, неизвестно, тем более, для асимптотики $\alpha(V \rightarrow 0)$. Для ее отыскания с опорой на опытные данные принято использовать, так называемый параметр Андерсона–Грюнайзена (АГ) [3]:

$$\delta_T = -\frac{1}{\alpha K_T} \left(\frac{dK_T}{dT} \right)_P, \quad (4)$$

который является мерой температурной зависимости параметров уравнения состояния. Удоб-

ство использования параметра АГ состоит в возможности опираться на строгое тождество:

$$\delta_T = \left(\frac{d \ln \alpha}{d \ln V} \right)_T, \quad (5)$$

откуда следует зависимость $\alpha(V)$ при известной зависимости $\delta_T(V)$

$$\alpha(V) = \alpha_0 \exp \left[\int_{V_0}^V \delta_T(V) \frac{dV}{V} \right]. \quad (6)$$

Здесь α_0 – значение КТР при нулевом давлении, а функцию $\delta_T(V)$ можно, в принципе, отыскать, используя некоторый объем данных при повышенном давлении, т.е. при $V < V_0$. При этом опытные данные имеются лишь в области умеренного сжатия, а дополнены они должны быть информацией об асимптотическом поведении, когда КТР $\alpha(V \rightarrow 0)$. Для этого принимается некоторая функциональная зависимость $\delta_T(V)$, подстраиваемая под опытные данные при заданном поведении в асимптотическом режиме, $\alpha(V \rightarrow 0)$. Например, Андерсон и Исаак [14] предполагали, что опытные данные для КТР могут быть успешно обработаны, принимая для параметра АГ зависимость

$$\delta_T(V) = \delta_T^0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^k, \quad (7)$$

включающую всего два параметра, δ_T^0 и k . Их можно определить из данных при малом (или умеренном) сжатии, после чего конкретизировать конечное асимптотическое значение $\alpha(V \rightarrow 0) = \exp(-\delta_T^0/k)$. Другая корреляция, предложенная Шопелас и Бохлером [15],

$$\delta_T(V) = (\delta_T^0 + 1) \frac{V}{V_0} - 1 \quad (8)$$

предсказывает асимптотику $\delta_T^\infty = \delta_T(V \rightarrow 0) = -1$, и согласно (6), расходимость $\alpha(V \rightarrow 0) \propto V^{-1}$. Что же касается произведения αK_T , то обе корреляции (7) и (8) предсказывают его расходимость, поскольку при любом уравнении состояния объемный модуль $K_T(V \rightarrow 0) \rightarrow \infty$. На ошибочность этих корреляций обратили внимание многие авторы (например, [6]), правда, исходя не из требований к энтропии, а из теоремы, доказанной Стэси [5, 16] как следствие предложенного им универсального уравнения состояния. Хотя оно записывается для изотермы, путем довольно сложных построений удалось показать, что в пределе $V \rightarrow 0$ произведение $\gamma \alpha T = 0$, где γ – параметр Грюнайзена, тождественно равно нулю. Поскольку, согласно ряду работ, в частности Альт-

шулера и др. [17], в асимптотике параметр $\gamma = \gamma_\infty$ остается конечным, КТР с необходимостью стремится к нулю при $V \rightarrow 0$. При этом характер сходимости КТР к пределу в теореме не детализирован, так что асимптотика фактора αK_T , от которой зависит ход энтропии, оставалась неизвестной.

В последующих работах [6–9] это удалось сделать на основании строгого термодинамического тождества:

$$\delta_T = K'_T - 1 + q + \left(\frac{\partial \ln C_V}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (9)$$

которое связывает параметр АГ с такими величинами как барическая производная объемного модуля (безразмерный параметр K'_T), так называемым вторым параметром Грюнайзена $q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T$ и логарифмической производной от изохорной теплоемкости. В общем случае соотношение (9) бесполезно из-за множества переменных. Но в асимптотике за счет ряда упрощений оно позволяет определить параметр $\delta_T^\infty = \delta_T(V \rightarrow 0)$, показав, что он является положительной величиной, так что $\alpha(V) \propto V^{\delta_T^\infty} \rightarrow 0$. Как уже указывалось выше, $\gamma_\infty = \gamma(V \rightarrow 0) = \text{const}$, поэтому второй параметр Грюнайзена $q_\infty = 0$.

Что касается последнего слагаемого, то общепринятая точка зрения [6, 8] состоит в том, что при $V \rightarrow 0$ теплоемкость остается постоянной. Тогда из (9) следует упрощенное соотношение $\delta_T^\infty = K'_\infty - 1$. Как показано Стэси [5], параметр $K'_\infty \approx 0.6K'_0$, где K'_0 – значение барической производной K'_T при нулевом давлении или $V = V_0$. Из эксперимента доступны параметры при нулевом давлении K_0 и K'_0 , которые полностью определяют уравнение состояния, в частности зависимость $K_T(V)$. Как правило, параметр K'_0 находится в диапазоне 3–5, так что $\delta_T^\infty > 0$. Это подтверждает теорему Стэси о достижении нулевого значения КТР при экстремальном сжатии, $\alpha(V) \propto V^{\delta_T^\infty}$. Отсюда следует и другой вывод – в асимптотике найденное соотношение для δ_T^∞ означает, что логарифмическая производная

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha K_T}{\partial \ln V} \right)_T^\infty = \delta_T^\infty - K'_\infty = -1. \quad (10)$$

Здесь, кроме (9), использовано соотношение:

$$\left(\frac{\partial \ln K_T}{\partial \ln V} \right)_T^\infty = \frac{V}{K_T} \left(\frac{\partial K_T}{\partial p} \right)_T^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -K'_\infty. \quad (11)$$

Из выражения (10) видно, что при экстремальном сжатии $\alpha K_T \propto V^{-1}$, откуда сразу же следует расходимость интеграла в (3), и как следствие, логарифмическая расходимость энтропии $S(T, V \rightarrow 0) \propto \ln V \rightarrow -\infty$. Таким образом, теорема Стэси не обеспечивает разрешение указанного парадокса с энтропией, хотя само по себе условие $\alpha \rightarrow 0$ является, конечно, необходимым, но недостаточным условием термодинамической согласованности.

КОРРЕКТИРОВКА МЕТОДА РАСЧЕТА КТР

Разрешить парадокс, казалось бы, следующий из строгого тождества (9), можно, отказавшись от условия $C_V^\infty = \text{const}$, использованного при выводе асимптотической формулы (10). Достаточно принять, что при $V \rightarrow 0$ теплоемкость спадает по закону: $C_V \propto V^\xi$, $\xi > 0$, как из (9) будет следовать зависимость $\alpha K_T \propto V^{-1+\xi}$, которая гарантирует (!) сходимость интеграла $\int_{V_0}^0 \alpha K_T dV$, определяющего спад энтропии вдоль изотермы. Само произведение αK_T может при этом даже расходиться (пока $\xi < 1$), что не мешает сходимости интеграла.

Условие $\xi > 0$, исключая расходимость энтропии $S(T, V \rightarrow 0) \rightarrow -\infty$, не накладывает, однако, ограничений на ее значение, в частности не исключает и отрицательной величины абсолютной энтропии $S(T, V_0) + \Delta S$, где ΔS – изменение энтропии вдоль изотермы, что противоречит принципам термодинамики. Обеспечить термодинамическую согласованность можно, связав значение параметра $\xi > 0$ с выполнением III начала термодинамики. Введем в интервале $[0, V_0]$ некоторое значение V_1 , принадлежащее асимптотической области, так, чтобы при $V < V_1$ выполнялось условие $\alpha K_T \propto V^{-1+\xi}$. После этого в приращении энтропии можно выделить два слагаемых, точно вычислив интеграл:

$$\Delta S = \int_{V_0}^0 \alpha K_T dV = \int_{V_0}^{V_1} \alpha K_T dV - \frac{(\alpha K_T)_1 V_1}{\xi}, \quad (12)$$

где $(\alpha K_T)_1 = \alpha(V_1) \times K_T(V_1)$. Поскольку выше принято, что $C_V \propto V^\xi$, то в пределе $V \rightarrow 0$ суммарная энтропия остается такой же, как на нулевой изотерме, т.е. $S(T, V \rightarrow 0) \rightarrow 0$. Поэтому должно выполняться соотношение, определяющее баланс энтропии:

$$S(T, V_0) = \int_{V_1}^{V_0} \alpha K_T dV + \frac{(\alpha K_T)_1 V_1}{\xi}. \quad (13)$$

Существенно, что источники данных для левой и правой частей соотношения принципиально различны. Значение $S(T, V_0)$ определяется теплоемкостью в интервале $0 \div T$ (если в этом интервале нет фазовых переходов), а правая часть зависит только от значений модуля $K_T(V)$ и $\alpha(V)$. Параметр ξ должен обеспечить равенство слагаемых, имеющих разное “происхождение”.

Чтобы воспользоваться этим соотношением, необходимо знать зависимость $K_T(V)$, определяемую уравнением состояния, и некоторое количество данных для зависимости $\alpha(V)$. Посредством их обработки при согласовании с найденной выше асимптотикой $\alpha K_T \propto V^{-1+\xi}$, можно восстановить фактор αK_T во всем интервале V . Итогом будут параметры, определяющие αK_T в интервале $V_1 < V < V_0$, и основной параметр задачи ξ . Использование при обработке условия (13) гарантирует энтропийный баланс и, тем самым, исключает аномалии с отрицательной энтропией.

С другой стороны, определив фактор αK_T во всем интервале, можно рассчитать значения КТР, при том, что задано уравнение состояния, определяющее модуль сжимаемости $K_T(V)$. Наиболее оправдано использовать для этих целей уравнение Стэси [5, 16] (так называемое, “K-prime equation of state”), тем более, что оно правильно предсказывает асимптотику КТР. В соответствии с названием, уравнение записано в терминах барической производной K'_T от объемного модуля на изотерме:

$$\frac{1}{K'_T} = \frac{1}{K'_0} + \left(1 - \frac{K'_\infty}{K'_0}\right) \frac{P}{K'_T}, \quad (14)$$

где параметр K'_T плавно спадает от начального значения K'_0 до предела K'_∞ , достигаемого с ростом давления P , $P/K'_T \rightarrow 1/K'_\infty$. Двукратное интегрирование (14) дает два соотношения:

$$\frac{K_T}{K_0} = \left(1 - K'_\infty \frac{P}{K'_T}\right)^{\frac{K'_0}{K'_\infty}}, \quad (15)$$

$$\ln \eta = \frac{K'_0}{(K'_\infty)^2} \ln \left(1 - K'_\infty \frac{P}{K'_T}\right) + \left(\frac{K'_0}{K'_\infty} - 1\right) \frac{P}{K'_T}, \quad (16)$$

которые определяют модуль K_T и степень сжатия $\eta = V/V_0$ в виде функций отношения P/K'_T , которое меняется в ограниченном интервале $0 \leq P/K'_T < (K'_\infty)^{-1}$. В совокупности формулы (15) и (16) задают параметрическую зависимость $\eta(P)$, как при обычной $P-V$ -форме уравнения состояния. Исходная информация для этих уравнений включает три параметра (K_0, K'_0, K'_∞), при-

чем для ориентировочных оценок можно использовать условие $K'_0/K'_\infty = 5/3$, сокращая их число до двух. После этого можно записать общее уравнение для КТР:

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - K'_\infty \frac{P}{K'_T}\right)^{5/3} f(\eta), \quad (17)$$

где введена функция $f(\eta) = \alpha K_T / \alpha_0 K_0$. Ее значение определяется по найденному в ходе обработки фактору αK_T , а отношение P/K'_T — из уравнений (15) и (16).

ПРИМЕР СОГЛАСОВАНИЯ ДАННЫХ ПО ЭНТРОПИИ И КТР ДЛЯ NaCl

Для иллюстрации метода наиболее удобно в качестве исходных данных использовать значения αK_T , рассчитанные на основе опытных данных по КТР. В частности, в работе [7] расчет проведен с использованием уравнения состояния Стэси [5, 16], что полностью соответствует предложенной нами процедуре. Поскольку, в работе использована асимптотика Андерсона–Исаака [14], ошибочно прогнозирующая ненулевой предел КТР, то из приведенных в [7] данных можно использовать только соответствующие умеренному сжатию, пока наблюдается линейный спад αK_T и функции $f(\eta)$. Из табличных данных для NaCl (табл. 1) следует, что $f(\eta) = 1 - \Delta \epsilon$, где $\epsilon = 1 - \eta$, так что по мере сжатия параметр ϵ возрастает от 0 до 1. Для изотермы 300 К, где несогласованность энтропии проявляется сильнее, чем при высоких температурах, параметр $\Delta = 0.2$. Поскольку опытные данные для КТР в сочетании с модулем сжимаемости предсказывают прохождения кривой $f(\eta)$ через минимум, то для расчета следует принять зависимость в виде параболы:

$$f(\eta) = 1 - \Delta \epsilon + \lambda \epsilon^2, \quad \epsilon = 1 - \eta, \quad (18)$$

где параметр $\lambda > 0$ и может быть определен из условий “сшивки” (18) с асимптотикой $\eta^{-1+\xi}$ при граничном значении η_1 , определяющем переход к асимптотической области. Приравнявая значения логарифмической производной от выражения (18) и асимптотики $f(\eta) \propto \eta^{-1+\xi}$, получим точное соотношение:

$$1 - \xi = \eta_1 \frac{2\lambda \epsilon_1 - \Delta}{1 - \Delta \epsilon_1 + \lambda \epsilon_1^2}, \quad (19)$$

после чего остается определить параметр λ , конечно, когда известна граница перехода к асимптотической области ϵ_1 . При характерных для NaCl значениях $K_0 = 24$ ГПа и $K'_0 \approx 5$ эту границу можно оценить по переходу точной зависимости

Таблица 1. Исходные данные для расчета КТР и энтропии NaCl вдоль изотермы 300 К

V_0 , см ³ /моль	α_0 , 10^{-5} К ⁻¹	K_0 , ГПа	K'_0	$\alpha_0 K_0 V_0$, Дж/(моль К)	$S(T, V_0)$, Дж/(моль К)	$S(T, V_0)/(\alpha_0 K_0 V_0)$	Δ
27	11.8	24	5.5	76.464	72.462	0.948	0.2
[7]	[7]	[7]	[7]		[18]		

$K_T(\eta)$ к асимптотической форме $K_T \propto \eta^{-K'_0}$ (см. далее расчет по уравнению состояния в табл. 2). Оценка дает примерное значение $\eta_1 = 0.1$ ($\epsilon_1 = 0.9$), что позволяет подбором параметра λ обеспечить баланс энтропии, который при переходе к безразмерной переменной η можно записать в виде:

$$S(T, V_0) + \alpha_0 K_0 V_0 \int_1^0 f(\eta) d\eta = 0. \quad (20)$$

Как видно из табл. 1, величины $S(T, V_0)$ и $\alpha_0 K_0 V_0$ при одинаковой размерности и различном физическом смысле, имеют достаточно близкие значения, что позволяет ограничиться относительно малой вариацией функции $f(\eta)$ для выполнения условия (20). Расчет (детали приведены в Приложении 1) дает значение параметра $\lambda = 0.143$, при котором интеграл в (20) точно равен 0.948, что и обеспечивает равенство энтропии при нулевом давлении $S(T, V_0)$ и ее падение ΔS вдоль изотермы.

Помимо корректировки энтропии, обеспечивающей термодинамическую согласованность, конечным результатом является также выражение для КТР (17) в зависимости от степени сжатия η или давления P .

В табл. 2 приведены объемный модуль K_T , степень сжатия η и давление P , рассчитанные по уравнению состояния, функция $f(\eta)$, отражающая зависимость фактора αK_T от степени сжатия и, наконец, КТР, отнесенный к его значению α_0 . Напомним, что уравнение состояния (14) опреде-

Таблица 2. Параметры уравнения состояния и КТР при сжатии NaCl

$K'_\infty P/K_T$	K_T/K_0	η	P , ГПа	$f(\eta)$	α/α_0
0.1	1.19	0.97	0.86	0.99	0.83
0.25	1.62	0.91	2.95	0.98	0.60
0.5	3.17	0.78	11.5	0.96	0.30
0.75	10.08	0.58	54.98	0.94	0.09
0.9	46.42	0.37	303.84	0.93	0.02
0.95	147.36	0.27	1018.12	0.93	0.006
0.99	2154.43	0.12	15511.9	0.93	0.0004

ляет величины η и K_T как функции отношения P/K_T , которое при экстремальном сжатии стремится к $1/K'_\infty$ (см. (15) и (16)). Поэтому в качестве аргумента в таблице использован фактор $K'_\infty P/K_T$, удовлетворяющий предельному соотношению $K'_\infty P/K_T \rightarrow 1$.

Еще один результат, полученный при обработке – параметр ξ , определяющий асимптотику $f(\eta) \propto \alpha K_T$. В Приложении 1 приведено значение $1 - \xi = 0.00577$, что дает слабую расходимость $f(\eta) \propto \eta^{-0.00577}$. На рис. 1 показано возможное асимптотическое поведение $f(\eta)$ в зависимости от знака разности $1 - \xi$: расходимость при положительном и сходимости к нулю при отрицательном знаке. При $\xi = 1$ асимптотика функции $f(\eta) = \text{const}$. Как уже отмечалось, характер расходимости $f(\eta) \propto \alpha K_T$ не влияет на поведение энтропии, которая остается конечной и зависит только от величины параметра ξ , (см. например, уравнение (13)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучена проблема взаимосвязи КТР и энтропии при экстремальном сжатии вещества, поставленная еще в 30-х годах прошлого века [1]. Прежние исследования [6–9, 14, 15] зависимости КТР от степени сжатия вещества, воспроизводя опытные данные, с неизбежностью приводили к заключению об аномальном поведении энтропии, когда $S(T, V) \rightarrow -\infty$ при $V \rightarrow 0$. Ключевым фактором в объяснении этого парадокса оказалась недоступная в эксперименте асимптотика фактора αK_T при $V \rightarrow 0$. Достаточно отказаться от неоправданного условия $C_V^\infty = \text{const}$, чтобы получить правильную асимптотику $\alpha K_T \propto V^{-1+\xi}$, которая при $\xi > 0$ гарантирует конечное значение изменения энтропии ΔS за счет сжатия вещества.

Дальнейшая процедура носит технический характер и состоит в согласовании этой асимптотики с опытными данными по КТР при умеренном сжатии. Это позволяет подборкой параметров, включая ξ , связать ΔS с энтропией при нулевом давлении $S(T, V_0)$, чтобы выполнялось III начало термодинамики в формулировке Льюиса [2].

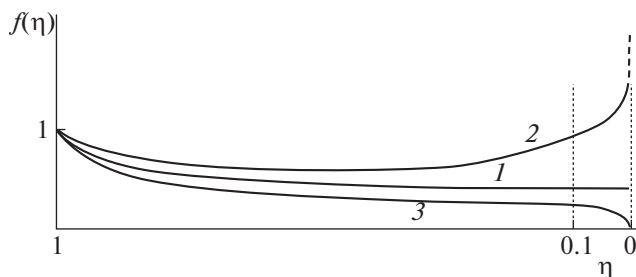


Рис. 1. Примерный вид функции $f(\eta)$ при различных значениях параметра λ в уравнении (18): $\lambda = \Delta/2\varepsilon_1$ (1), $\lambda > \Delta/2\varepsilon_1$ (2), $\lambda < \Delta/2\varepsilon_1$ (3).

Происхождение аномалии связано не только с “нефизическим” условием $C_V^\infty = \text{const}$, но и с принятой техникой расчета, когда заранее не установлено никакой связи между термодинамическими функциями на нулевой изобаре и параметрами уравнения состояния. На простом примере модели Дебая–Грюнайзена [19] можно убедиться, что парадокс с энтропией не наступает при наличии внутренней связи термического и калорического уравнений состояния. Исходя из того, что в приближении Дебая энтропия $S(T, V)$ зависит от одного аргумента T/θ , где $\theta = \theta(V)$ температура Дебая, можно строго показать (см. Приложение 2), что

$$\int_{V_0}^V \alpha K_T dV' = S(T, V) - S(T, V_0) \quad (21)$$

Модель Дебая при этом гарантирует, что на любой изохоре

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT', \quad (22)$$

откуда следует выполнение неравенства

$$S(T, V_0) + \int_{V_0}^V \alpha K_T dV' \geq 0, \quad (23)$$

чего нельзя обеспечить в отсутствие связи термического и калорического уравнений состояния.

Полученные в работе заключения относятся к достаточно широкой области давлений, пока

справедливо обычное уравнение состояния, не предполагающее металлизации твердого тела с постепенным переходом к приближению Томаса–Ферми. Анализ термодинамической согласованности в этом диапазоне должен стать предметом отдельной работы.

Работа подготовлена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 17-08-00736).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Расчет удобно вести, варьируя параметр λ для функции $f(\eta)$ вне асимптотической области (15). Функция достигает минимума при $\varepsilon_{\min} = \Delta/2\lambda$, положение которого определяет ее асимптотику. При $\lambda = \Delta/2\varepsilon_1, \varepsilon_{\min} = \varepsilon_1$, так что $f(\eta) = \text{const}$ в асимптотической области ($\varepsilon > \varepsilon_1$), что согласуется с условием $\xi = 1$, следующим из (16). Из того же уравнения следует, что при $\lambda > \Delta/2\varepsilon_1$ параметр $\xi < 1$ и определяет возрастающий ход асимптотики $f(\eta) \propto \eta^{-1+\xi}$, а при $\lambda < \Delta/2\varepsilon_1$ параметр $\xi > 1$ и определяет ее монотонный спад до нуля. Рисунок 1 иллюстрирует возможное поведение функции $f(\eta)$ в зависимости от значения параметра λ . На основании этого легко понять, что интеграл $\int_0^1 f(\eta) d\eta$ в соотношении (20) с ростом параметра λ монотонно возрастает. Поэтому, определив $f(\eta)$ и сам интеграл при нескольких значениях λ в окрестности $\Delta/2\varepsilon_1$, можно интерполяцией найти его точное значение (см. табл. 2), когда указанный интеграл составляет величину 0.948, полученную как отношение двух величин одинаковой размерности, $S(T, V_0)$ и $\alpha_0 K_0 V_0$ (см. табл. П1.1).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

В приближении Дебая $S = S(x), x = T/\theta$, можно связать производные от энтропии вдоль изохоры и изотермы:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{S'_x}{\theta} = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_T = -\frac{S'_x T}{\theta^2}, \quad (\text{П2.1})$$

Таблица П1.1. Оценка интеграла в (14) при различных значениях параметра λ

Параметр λ	0.0	$\Delta/2\varepsilon_1$	$0.645 \Delta/\varepsilon_1$	Δ/ε_1	$2\Delta/\varepsilon_1$	$4\Delta/\varepsilon_1$
Параметр $1 - \xi$	-0.024	0.00	0.00577	0.02	0.05	0.09
$\int_0^1 f(\eta) d\eta$	0.903	0.937	0.948	0.975	1.051	1.204

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_T = -\frac{C_V}{\theta}. \quad (\text{П2.2})$$

Если использовать определение:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V}\right)_T \quad (\text{П2.3})$$

и закон Грюнайзена:

$$\alpha K_T = \frac{\gamma C_V}{V}, \quad (\text{П2.4})$$

то из соотношения $dS = -C_V d \ln \theta$, следующего из (П2.2), вытекает известная зависимость для энтропии $dS = \alpha K_T dV$ на изотерме (см. например (3)). Поскольку в модели Дебая–Грюнайзена теплоемкость на любой изохоре определена интегралом от C_V/T , автоматически выполняется неравенство:

$$S(T, V_0) + \int_{V_0}^V \alpha K_T dV' \geq 0, \quad (\text{П2.5})$$

не требующее проведения специального согласования данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бриджмен П. // УФН. 1936. Т. 41. С. 64.
2. Lewis G.N., Gibson G.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 1529.
3. Anderson O.L. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. Oxford Monographs on Geology and Geophysics No 31 / New York, Oxford: Oxford University Press, 1995. P. 405.
4. Ponkratz U., Holzappel W.B. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 963.
5. Stacey F.D. // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 341.
6. Shanker J., Singh B.P., Jitendra K. // Condens. Matter Phys. 2008. V. 11/4. P. 681.
7. Srivastava S.K., Sharma S.K., Sinha P. // J. Phys. and Chem. Solids. 2009. V. 70. P. 255.
8. Srivastava S.K., Sinha P., Kushwah B.S. // J. Phys. and Chem. Solids. 2009. V. 70. P. 356.
9. Sharma S.K., Sharma B.K. // Physica B. 2010. V. 405. P. 3145.
10. Cynn H., Anderson O.L., Isaak D.G., Nicol M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99 (9). P. 7813.
11. Srivastava S.K., Sharma S.K., Vinod K., Malik V.S. // J. Phys. and Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 1029.
12. Sharma S.K., Sharma B.K., Kumar R., Sharma B.S. // Modern Physics Letters B. 2011. V. 25. P. 2183.
13. Фокин Л.П. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1540.
14. Anderson O.L., Isaak D.G. // J. Phys. and Chem. Solids. 1993. V. 54. P. 221.
15. Chopelas A., Boehler R. // Geophys. Res. Lett. 1992. V. 19. P. 1983.
16. Stacey F.D. // Geophys. J. Int. 2000. V. 143. P. 621.
17. Альтишулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. // Прикладная механика и теоретическая физика. 1987. Т. 161. С. 134.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 1. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1978.
19. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.