

О КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ГАЗ-ЖИДКОСТЬ В МЕТАЛЛАХ¹

И.Л. Иосилевский

Московский физико-технический институт

Параметры критической точки (КТ) мы знаем только для части щелочных металлов и ртути. Для остальных металлов КТ находится в труднодоступной для экспериментов области высоких температур и давлений [1]. Поэтому информация о параметрах КТ металлов получена, как правило, из оценок, точность которых трудно определить. Между тем интерес к КТ металлов уже давно подогревается ожиданием того, что и параметры КТ, и поведение уравнения состояния (УРС) в ее окрестности должны иметь специфику, связанную с сильным влиянием взаимодействия заряженных частиц. На роль взаимодействия заряд-нейтрал было обращено внимание в работе [2]. Серия работ [3] использует представление о том, что большинство металлов в окрестности КТ являются плазмой с сильным кулоновским взаимодействием.

Среди существующих способов оценки параметров КТ можно выделить два подхода. В первом в качестве отправной точки используется какое-то модельное УРС² большей или меньшей сложности, содержащее части, описывающие притяжение и отталкивание между частицами. Используя наводящие физические соображения, выбирается форма этих частей и входящие туда размерные параметры ("размеры" и "интенсивности" притяжения и отталкивания). Именно при выборе последних явно используются эмпирические константы вещества, такие как нормальная плотность, энергия связи, потенциал ионизации и др. И как результат - параметры КТ. В работе [4] в УРС Ван-дер-Ваальса традиционная форма члена, описывающего притяжение, комбинируется с отталкиванием твердых сфер. Исходные величины для выбора размерных параметров - нормальная плотность и энергия связи. В работе [3], напротив, простейшая форма отталкивательной части УРС сочетается с "кулоновской" формой части, описывающей притяжение. Исходные размерные величины - нормальная плотность и потенциал ионизации. УРС Бушмана [5] более сложное и громоздкое, но соответственно гораздо шире используемый в нем набор эмпирических параметров (энергия связи и потенциал ионизации входят в их число). Связь получающихся параметров КТ с выбранной формой УРС и исходными константами менее прозрачна, чем в простейших АнУРС.

Второй путь не использует модельных УРС. Основой здесь служит набор полуэмпирических соотношений, выражающих, во-первых, подмеченную корреляцию критических параметров и термических и размерных констант холодного вещества. Например, соотношение плотностей в критической и тройной точках, критической температуры и температуры плавления, критической температуры и теплоты испарения и т.д. Во-вторых, это использование подмеченных для неметаллов форм зависимости параметров на кривой равновесия газ-жидкость, таких как "правило прямолинейного диаметра", правило линейности в координатах $\lg P \leftrightarrow 1/T$, линейность зависимости

¹ Материал данного сообщения докладывался на сессии “Исследования неидеальной плазмы” Совета АН СССР по физике низкотемпературной плазмы в ИВТАН в ноябре 1989 г

² Точнее, аналитическое уравнение состояния (АнУРС). КТ в этом УРС является аналитической точкой в отличие от специального класса неаналитических модельных УРС [6].

поверхностного натяжения от температуры, а также характерная форма зависимости плотности и теплоты испарения (или энтропии) от температуры (см. [4,7-10]). Заметим, что как первый, так и второй способы оценки параметров КТ металлов прямо или косвенно используют представление о частичном или полном термодинамическом подобии металлов в области перехода газ-жидкость. Насколько оправданы эти предположения - это, на наш взгляд, один из основных вопросов при изучении границы испарения и КТ в металлах. Ниже приведена Таблица 1 параметров КТ щелочных металлов из обзора [11], дополненная данными последних экспериментов и некоторых моделей [3,4,14].

Таблица 1. Термодинамические параметры и фактор сжимаемости щелочных металлов в критической точке. Экспериментальные данные в сравнении с простейшими моделями.

Metal	T_c , K	P_c , bar	$(\rho_o)_c$	$Z_c \equiv (PV/RT)_c$	Источник
Li	3680	600	0.126	0.108	[11]
Na	2500	256	0.207	0.136	[11]
K	2280	164	0.194	0.174	[11]
R	2100	132	0.347	0.186	[11]
Cs	2040	117	0.430	0.214	[11]
Cs(exp1)	1925	92.5	0.375	0.204	[12]
Cs(exp2)	1938	94	0.39	0.198	[13]
$P = 2nkT/(1-nb) - \alpha n^2$ (Hard Spheres + VdW [Young & Alder]-1971)				0.359	[4]
$P = 2nkT/(1-nb) - \alpha n^{4/3}$ (Ликальтер, 1981)				0.290	[3]
$P = P_{(el=ideal\ fermi)} + P_{(ion=OCP)}$ ("Single OCP", Иосилевский, 1981)				0.258	[14]
$P = P_{(el=non-ideal\ fermi)} + P_{(ion=OCP)}$ ("Double OCP", Иосилевский + Чигвинцев, 1995)				0.214	[19]

Из таблицы 1 следует, что даже для узкой группы щелочных металлов нет полного термодинамического подобия (в этом случае величина критического фактора сжимаемости Z_C была бы одинакова). Кроме разброса величины Z_C обращает на себя внимание ее аномально низкий уровень, что не может быть, на наш взгляд, объяснено ссылкой на чисто плазменный характер взаимодействия в критической точке [3,14] (велико различие в величине фактора сжимаемости).

Итак, данные о параметрах КТ металлов есть, но их точность неясна. Однако когда известные оценки дают близкие величины, возникает соблазн принять за меру точности нашего знания параметров КТ характерный разброс этих величин. Сколь иллюзорна такая уверенность, мы попытаемся показать на примере критической точки урана.

Таблица 2

	T_c , K	P_c , bar	$(\rho_o)_c$, g/cc	$Z_c = (PV/RT)_c$
Grosse (1961)	12 500	—	—	—
Young & Alder (1971)	13 040	8490	5.18	0.359
Gathers et al. (1874)	12 500	5000	4.90	0.234
Hornung (1975)	13 040	5070	5.18	0.214
Фортов и др. (1975)	11 630	6110	5.30	0.285
Ликальтер (1981)	9400	6000	4.20	0.440

Параметры КТ урана оценивались неоднократно. Grosse [7], Alder & Young [4, 15], В. Фортов с сотрудниками [9] основную критическую величину, температуру T_C получали, исходя из теплоты испарения. А. Ликальтер [3] – исходя из энергии ионизации атома и предполагаемой валентности урана. Эти данные приведены в таблице 2.

В 1988 г. в работе [16] были опубликованы результаты экспериментального измерения плотности и поверхностного натяжения жидкого урана в диапазоне температур $T = 1400 - 2100$ К. Полученные результаты хорошо аппроксимируются линейно падающей зависимостью, приведенной ниже:

$$\rho(T), \text{ г/см}^3 = 20.335 - 2.148 (T/1000) \quad (\pm 0.03) \quad (1)$$

$$\sigma(T), \text{ мН/м} = 2127.5 - 0.3365 T \quad (\pm 50) \quad (1^*)$$

В этих результатах обращает на себя внимание то, что их "экстраполяция на ноль" дает неожиданно низкие значения температуры T_0 :

$$T_0^{(\rho)} \equiv (20335/2.148) = 9470 \text{ К} (\pm 300) \quad (2)$$

$$T_0^{(\sigma)} \equiv (2127/0.3365) = 6320 \text{ К} (+3580; - 1360) \quad (2^*)$$

Напомним, что по называемому иногда правилу Этвеша ([Рид и Шервуд]) линейно падающая величина поверхностного натяжения обращается в ноль в критической точке, так что величина $T_0^{(\sigma)}$ является одной из простейших оценок критической температуры. Результаты этой оценки приведены на Рис. 1. Здесь же приведены две прямые, проведенные через диагонали коридора экспериментальной ошибки измерения $\sigma(T)$. Этот разброс приведен в скобках около величин $T_0^{(\rho)}$ и $T_0^{(\sigma)}$ в (2). Обращает на себя внимание заметное отличие величины $T_0^{(\sigma)}$ от предыдущих оценок T_C (см. табл. 2); 1 – эксперимент [16].

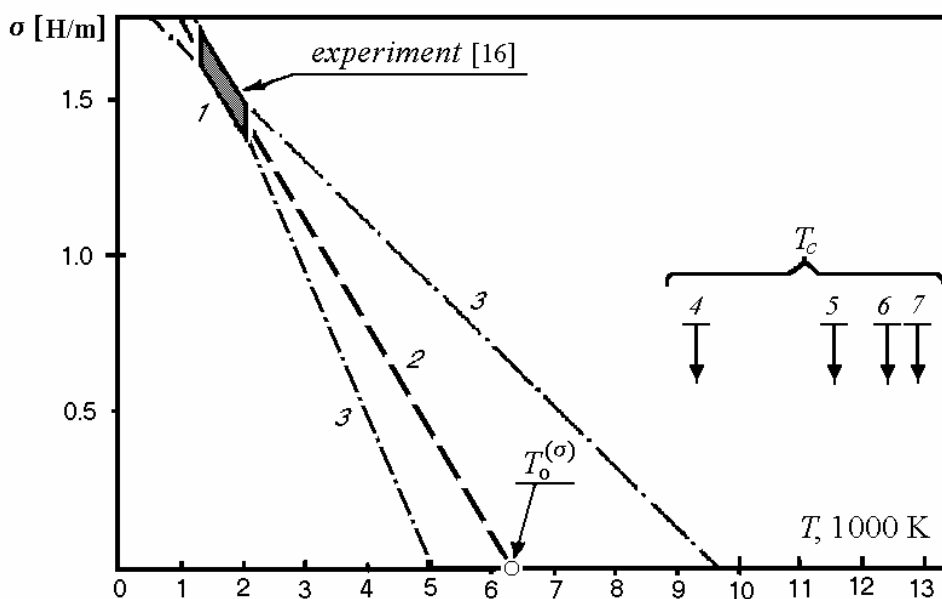


Рис. 1 Экстраполяция зависимости $\sigma(T)$ в сравнении с существующими оценками критической температуры урана. 1 - данные эксперимента [16]; 2,3 - линейная высокотемпературная экстраполяция результатов эксперимента и диагоналей коридора экспериментальной погрешности; 4-7 - существующие оценки критической температуры (4 - [3], 5 - [9], 6 - [15], 7 - [4]).

Величина $T_0^{(\rho)}$ является вершиной треугольника "ABC" на рис.2, внутри которого по существующим представлениям лежит область сосуществования газ-жидкость. Качественно вид этой области у щелочных металлов и ртути такой же, как у неметаллов. Логично предположить это справедливым и для урана. Количественно же форма этой области для

неметаллов хорошо аппроксимируется, согласно утверждениям работ [10], простым аналитическим выражением

$$\omega \equiv \frac{\rho - \rho_c}{\rho} \approx \pm B\theta^\beta + C\theta \quad \left(\theta \equiv \frac{T_c - T}{T_c} \right) \quad (B, C, \beta = \text{const}) \quad (3)$$

При такой форме границы автоматически выполняется правило прямолинейного диаметра (знаки “+” и “-” в (3) соответствуют газовой и жидкой границам равновесия) и корневое поведение в окрестности КТ. Величина критического индекса β в АнУРС точно равна 1/2. В окрестности реальной КТ УРС не является аналитическим, и β может отличаться от 1/2. Измерения для Cs [12, 13] дают для индекса β величину, близкую к 1/3 ($\beta \approx 0,355$). При аппроксимации границы равновесия выражением (3) индекс β вдали и вблизи от КТ может быть разным. В настоящей работе при аппроксимации единым выражением (3) опробованы оба значения индекса β

Относительно констант B и C в (3) замечено [10], что практически для всех веществ $C \equiv (B - 1)$. В работах [10] рекомендуется использовать знак равенства. В этом случае в (3) $\rho_{\text{газа}} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, и входящие в (3) величины B , T_c и ρ_c определяются из трех условий:

$$\rho_{\text{liquid}}(T_0) = \rho_{\text{experiment}} \quad (4a)$$

$$(\partial \rho_{\text{liquid}} / \partial T)_{T_0} = (\partial \rho / \partial T)_{\text{experiment}} \quad (4b)$$

$$2B = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) / RT_c \quad (4c)$$

здесь $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения. Недостатком этого является то, что получаемой так плотности газовой фазы не гарантировано положительное значение при любых температурах. Поэтому в настоящей работе помимо варианта (3),(4) использовался еще и вариант, где (4в) заменено условием:

$$(\partial \rho_{\text{liquid}} / \partial T)_{T_0} = 0 \quad \text{и} \quad \rho_{\text{газ}}(T) \geq 0 \quad (\text{for all } T > 0) \quad (4d)$$

Оба варианта были 'рассчитаны для урана с $\beta = 1/2$ и $\beta = 1/3$. Из табл. 3, где приведены найденные величины параметров T_c и ρ_c и B , видно, что вариация температуры T_0 , при которой (4а,б) сшивается с результатами эксперимента [16], слабо влияет на конечный результат для T_c и ρ_c . Смена же критического индекса β и формы (4в) на (4г) сказывается более существенно.

Таблица 3

		(3,4 а, б, в)		(3,4 а, б, г)	
		$\beta = 1/2$	$\beta = 1/3$	$\beta = 1/2$	$\beta = 1/3$
$T_0 = 1400 \text{ K}$ $\Delta H = 504 \text{ kJ/mole}$	T_c	6380	5726	5126	3720
	ρ_c	2.13	1.91	5.04	6.67
	B	4.75	5.29	2.00	1.50
$T_0 = 2100 \text{ K}$ $\Delta H = 494 \text{ kJ/mole}$	T_c	6500	5840	5315	3980
	ρ_c	2.20	1.98	4.98	6.53
	B	4.57	5.08	2.00	1.50

Граница равновесия в приближении (3),(4) показана на рис.2. Для определенности из всех вариантов, приведенных в таблице 3, только два показаны на рис.2 (выделены шрифтом в табл.3). Кроме того на рис. 2 нанесена граница равновесия, термодинамически подобная экспериментально измеренной для цезия [12,13], масштабированная так, чтобы совпасть с результатами [16] при $T = 1400 - 2100 \text{ K}$.

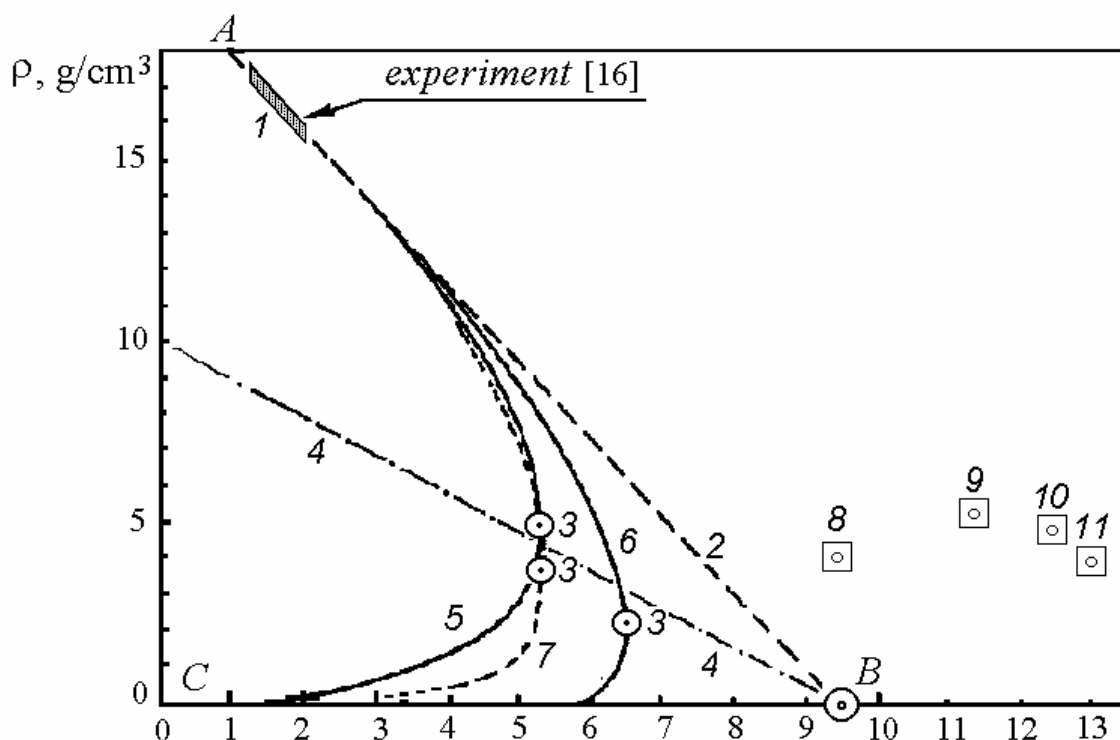


Рис. 2. Сравнение вариантов предполагаемой границы равновесия газ-жидкость урана и различных оценок параметров критической точки урана.

1 – данные эксперимента [16]; 2, 4 – линейная высокотемпературная экстраполяция результатов эксперимента [16] и «диаметра» пограничной кривой (полусуммы плотностей сосуществующих газа и жидкости); 3 – критическая точка перехода газ-жидкость; 5, 6 – варианты аппроксимации (3.4) с $\beta = 1/2$ и $1/3$ соответственно (см. табл. 3); 7 – граница сосуществования газ-жидкость, термодинамически подобная границе сосуществования в парах цезия и приведенная к экспериментальным данным [16]; 8, 9, 10, 11 – предыдущие оценки положения критической точки урана: 8 – Ликальтер 1985 [3]; 9 – Фортов и др. 1975 [9]; 10 – Grosse 1961 [7] и Gathers 1974 [15]; 11 – Young & Alder 1971 [4].

Таким образом, все три способа оценки: – экстраполяция к нулю поверхностного натяжения σ , аппроксимация границы равновесия газ-жидкость в форме (3,4), и то же самое, но с использованием данных для Cs, приводят к величине критической температуры, резко отличной от результатов предыдущих оценок, приведенных в Табл. 2:

$$T_C = 5 - 6.5 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (5)$$

КРИТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ. Оценки, проведенные в настоящей работе, приводят к большому разбросу в значениях ρ_C . Заметим, что отношение ρ_0/ρ_C – величина, как правило, для всех веществ близкая [9,10]. В аппроксимации (3) она точно равна $2B$ и потому фактически однозначно определена выбором этого параметра (например, (4в)). Поэтому оценки Табл.3, по-видимому, не добавляют определенности в нашем знании критической плотности урана. Величина $\rho_C = 4,0 \text{ г/см}^3$, полученная на основании термодинамического подобия с Cs, близка с результатами предыдущих оценок (Табл. 2), что естественно, так как эти оценки также в значительной мере опирались на предположение о термодинамическом подобии с тем же самым цезием.

КРИТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. Именно здесь получают наиболее неожиданные и наиболее существенные результаты. Дело в том, что на границе равновесия газ-жидкость давление P_C очень резко (экспоненциально) зависит от температуры T_C . Хорошо известно, что в области

низких температур граница насыщения, описываемая в общем случае уравнением Клапейрона–Клаузиуса, в координатах $\log\{P_S\} \leftrightarrow 1/T_S$ линейна. Замечено, что для подавляющего большинства исследованных веществ и в области высоких температур отклонения от линейности невелики. Выполняется это и для щелочных металлов и ртути [9,11]. Поэтому один из традиционных методов оценки P_C состоит в линейной экстраполяции низкотемпературной части кривой равновесия $\log\{P_S\} = f(T_S)$ вплоть до критической температуры. На Рис. 3 представлена экстраполированная таким образом зависимость $P_S(T_S)$, рекомендованная в справочнике [17].

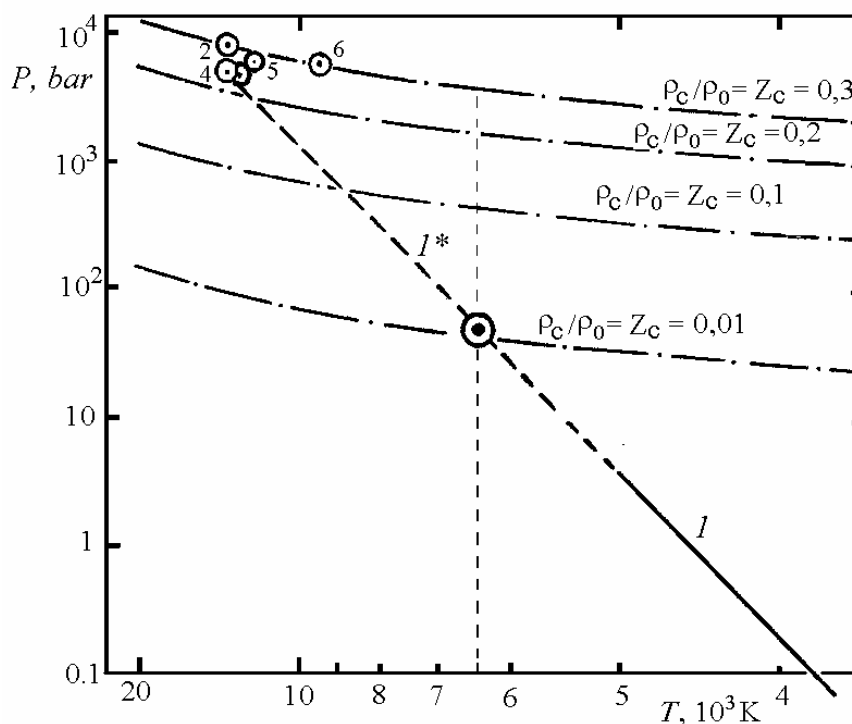


Рис. 3. Предполагаемая кривая зависимости давления насыщенных паров урана от температуры.

I – данные справочника [17] и их линейная экстраполяция ($\lg P \leftrightarrow 1/T$); 2-6 – варианты положения критической точки согласно предыдущим оценкам (номера соответствуют порядку расположения оценок в Табл. 2); 7-10 – линии, соответствующие полуэмпирическому равенству $\rho_c/\rho_0 \approx Z_c$ {Здесь ρ_c и ρ_0 – критическая и «нормальная» плотности урана ($\rho_0 \approx 20$ г/см³); Z_c – критический фактор сжимаемости, $Z_c \equiv P_c V_c / RT_c$ }.

Оказывается, что оцененной в настоящей работе критической температуре T_c на этой кривой соответствует критическое давление, более чем в 100 раз (!) меньшее получавшегося в оценках прошлых лет (см. табл. 2).

$$T_c = 5300 - 6500 \text{ K} \quad \rightarrow \quad P_c = 8 - 50 \text{ bar} \quad (6)$$

Такое различие настораживает и выглядит неправдоподобным. Но еще более неправдоподобной оказывается аномально низкая величина критического фактора сжимаемости, рассчитанного с использованием приведенных выше значений T_c и P_c , если в качестве критической плотности взять величину $\rho_c \approx 2 - 4$ г/см³.

$$Z_c \equiv (P_c / \rho_c R T_c) = (1/R) \{ [8 / (2.5, 3)] \div [50 / (4.6, 5)] \} \approx 0.002 \div 0.005 \quad (7)$$

Выше уже отмечалось, что для щелочных металлов (для части из которых параметры КТ измерены, а для остальных получены близкой экстраполяцией [11]), величина критического

фактора сжимаемости оказывается аномально низкой. Величины же (7) столь низки, что сама возможность достижения таких значений Z_C требует физического оправдания. Для иллюстрации на рис.3 нанесены кривые постоянного значения Z_C , получаемые с дополнительным условием, рекомендуемым для простых оценок [10], $\rho_0/\rho_C \cong Z_C$

Подводя итог всему сказанному выше, можно, на наш взгляд, сделать вывод, что в случае с критической точкой урана мы столкнулись с ситуацией, когда пять приведенных ниже утверждений, четыре из которых (2 ÷ 4) справедливы для подавляющего большинства известных переходов газ-жидкость, не могут быть верны одновременно.

1. Результаты экспериментальных измерений $\rho(T)$ и $\sigma(T)$ [16] верны.
2. Граница равновесия газ-жидкость в $\rho \leftrightarrow T$ координатах имеет для урана традиционную выпуклую форму и целиком лежит в пределах треугольника ABC на рис. 2.
3. Отношение ρ_0/ρ_C не превышает 10 (т.е. $B \leq 5$ (3)).
4. Граница равновесия в координатах $\log P \leftrightarrow 1/T$ не имеет резких (более чем на порядок) отклонений от линейной зависимости, рекомендованной в [17] и других работах.
5. Фактор сжимаемости в критической точке металлов не опускается ниже характерной для щелочных металлов величины $\min Z_C \geq 0.1$.

Какое-то из этих утверждений неверно, но все в целом приведенные выше оценки и соображения, еще более усиливают наш интерес к проблеме критической точки металлов.

Примечание: Когда материал данного сообщения был подготовлен, автору стал известен результат оценки параметров критической точки урана, приведенный в американской работе [18], любезно предоставленной автору А.В. Бушманом. Методика, аналогичная использованной в работе [4], но с УРС "мягких сфер" и с параметрами УРС, явным образом учитывающими экспериментально измеренную плотность жидкого урана на изобаре $P = 4$ кбар, полученную в экспериментах на взрывающихся проволочках в Ливерморской лаборатории, привела Янга и Олдера к следующим оценкам параметров критической точки урана:

$$T_C = 6618 \text{ К}, \quad \rho_C = 4.15 \text{ г/см}^3, \quad P_C = 4160 \text{ бар}, \quad Z_C = 0.433 \quad (8)$$

Подчеркнем еще раз, что приведенное выше критическое давление несовместимо с кривой равновесия $P_S(T_S)$ [17] (см. Рис.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фортов В.Е., Якубов И.Т. // *Физика неидеальной плазмы*. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1984.
2. Храпак А.Г., Якубов И.Т., // *ЖЭТФ*, 1970, v.59, N.3, p.945.
3. Ликальтер А.А. // *ДАН СССР*, 1981, v.269, n/1, p/96-99; *ТВТ*, 1985, v.23, n.3, p.465-471; *ЖЭТФ*, 1988, v.94, n.12, p.157-165.
4. Young D., Alder B., // *Phys.Rev.A.*, 1971, v.3, n.1, p.364-371.
5. Бушман А.В., Грязнов В.К., Канель Г.И. и др. // *Динамика конденсированного вещества при интенсивных воздействиях*: Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1988.
6. Лысенков В.Ф., Платунов Е.С. *Методы построения неаналитических уравнений состояния*. Обзор ТФЦ ИВТАН N I(45), М.: ИВТАН, 1984.
7. Grosse V. // *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1961, v.22, p.23
8. Hornung K. // *J.Appl.Phys.*, 1975, v.46, n.6, p.2543-2558.
9. Фортов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. // *ТВТ*, 1975, v.13, n.5, p.1072-1080.
10. Филиппов Л.П. // *ТВТ*, 1984, **22**(4), 679-685; *ТВТ*, 1987, **25**(6), 1087.
11. Мозговой А.Г., Фокин Л.Р., Чернов А.Н., *Критические параметры щелочных металлов*, Обзор ТФЦ ИВТАН №5, Москва, 1984.
12. Jungst S., Knuth B., Hensel F. // *Phys.Rev.Lett.*, 1985, v.55, p.2160.

13. Кожевников В.Ф. // *ЖЭТФ*, 1990, v.97, n.2, p.541-558.
14. Иосилевский И.Л. // *Уравнения состояния вещества в экстремальных условиях* /Ред. Г. Гадияк/, Новосибирск: ИТПМ СОАН СССР, 1981, p.20-38;
- 14а. Иосилевский И.Л. // *TBT*, 1985, v.23, n.6, p.1041-1049.
15. Gathers G., Shaner J., Young D.// *Phys.Rev.Lett.* 1974, v.33, p.70.
16. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. // *TBT*, 1986, т.26, N.5, p.892.
17. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.*// ред. В.П.Глушко, М.: Наука, 1982
18. Gathers G.// *Rep.Progr.Phys.* 1986, v.9, p.341-386.
19. Рид Р. и Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей* (М.: Химия, 1971)