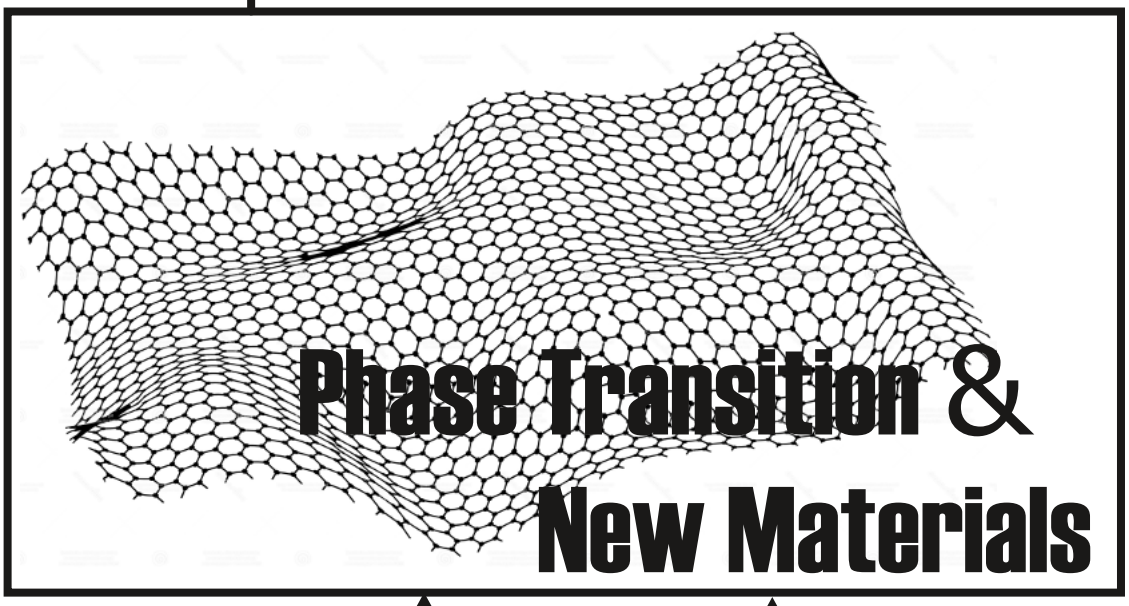
Proceedings of the
First International
Interdisciplinary Congress



Ordering in Minerals & Alloys

Order, disorder & properties of oxydes

1-10 of September 2020
Nalchik - Rostov-on-Don - Shepsi, Russia

Труды Первого Международного
Междисциплинарного Научного Конгресса

Фазовые переходы и новые материалы

1-10 сентября 2020
г.Нальчик - г.Ростов-на-Дону -
пос. Шепси, Россия

УДК 536: 539.2:548:549
ББК 22.37

Первый Международный междисциплинарный научный конгресс "Фазовые переходы & Новые материалы " PT&NM-2020, Нальчик-Ростов-на-Дону – Москва - пос. Шепси, 1-10 сентября 2020г. Труды конгресса.- Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2020 - 371 с

ISBN 978-5-907361-03-4

УДК 536.7: 539.2:548:549
ББК 22.37
© ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)
© Оформление «Фонд науки и образования», 2020

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д. А.Мирзиярова **А.В. Мокшин**
Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
г.Казань 420008, Россия
mirziyarova_diana@mail.ru

В настоящей работе получено простое аналитическое уравнение состояния для группы щелочных металлов в равновесной газовой фазе. Данное уравнение вида $f(p,\rho,T)=0$, где p – есть давление, ρ – есть плотность и T – есть температура, полностью согласуется с экспериментальными данными на широком диапазоне температур и давлений, и является универсальным для всей группы щелочных металлов. Уникальность данного уравнения заключается в его простоте, что позволяет выполнять аналитический расчет значений термических коэффициентов. Данное уравнение может послужить основой для развития термодинамического описания равновесных жидкой и газовой фаз щелочных металлов.

EQUATION OF STATE FOR THE GAS PHASE OF ALKALI METALS

D. A.Mirziyarova, A.V. Mokshin
Institute of Physics, Kazan Federal University,
Kazan 420008, Russia
mirziyarova_diana@mail.ru

In this study, a simple analytical equation of state is obtained for a group of alkali metals in an equilibrium gas phase. This equation of the form $f(p,\rho,T)=0$, where p is the pressure, ρ is the density, and T is the temperature, fully agrees with experimental data over a wide range of temperature and pressure, and is universal for the entire group of alkali metals. The uniqueness of this equation is related with its simplicity, that allows one to perform an analytical calculation of the thermal coefficients. This equation can serve as a basis for the development of a thermodynamic description of equilibrium liquid and gas phases of alkali metals.

Введение. В настоящее время область практического применения щелочных металлов крайне велика. Так, например, щелочные металлы находят свое применение в медицине, пищевой промышленности, оптике и электронике, металлургии и атомной энергетике. Такое широкое применение щелочные металлы получили, во многом, благодаря своим *уникальным физическим характеристикам и свойствам*, таким как высокие точки кипения, широкие диапазоны равновесной жидкой фазы, высокая теплопроводность, низкое давление пара и высокая теплота испарения. Так, например, низкая температура плавления и высокая теплопроводность щелочных металлов делает их незаменимыми материалами для осуществления теплообмена жидкости в ядерных реакторах. В то же время, следует отметить, что сложности, связанные с проведением экспериментов в условиях с высокими температурами, низкими давлениями, сильно ограничивают исследования физических свойств щелочных металлов в равновесных жидкой и газовой фазах. В связи с этим требуется более детальное изучение термодинамических свойств этих систем с целью более лучшего понимания их свойств в экстремальных условиях: высокие температуры и широкий диапазон давлений.

Как известно, *уравнение состояния* определяет взаимосвязь между такими термодинамическими величинами как температура T, давление p, объём V, химический потенциал μ, энтропия S, внутренняя энергия U, энтальпия H и др. На основе уравнения состояния можно рассчитать любую термодинамическую величину. Кроме того, *статистическое* уравнение состояния позволяет предсказать объемные свойства чистых и смешанных жидких щелочных металлов при различных температурах, давлениях и составах, что делает задачу поиска уравнения состояния весьма актуальной [1]. Согласно принципам

молекулярной теории, вещества, которые относятся к одной группе в периодической таблице Менделеева, должны иметь подобную структуру, а также одночастичную и коллективную динамику подобного характера [2]. В частности, это учитывается теорией термодинамического подобия, которая предполагает последующее распространение некоторой физической закономерности, изначально установленной для нескольких однотипных веществ, на всю группу им подобных веществ. На основе данной теории становится возможным вычисление необходимых физико-химических свойств какого-либо вещества, относящегося к этой группе [3,4]. Таким образом, становится крайне необходим поиск универсального уравнения состояния, которое будет реализовываться для всех подобных систем, в частности для всей группы веществ.

Чистые щелочные металлы, как и некоторые другие металлы в жидком и газообразном состояниях, могут рассматриваться как простые одноатомные системы. Тем не менее, в результате сложного межатомного взаимодействия описание структуры и динамики, а также термодинамики щелочных металлов представляет собой весьма непростую задачу даже в случае равновесных жидкой и газовых фаз.

На сегодняшний день отсутствует единое универсальное уравнение состояния, которое бы корректно связывало термодинамические параметры щелочных металлов даже в газовой фазе [5-9]. Так, например, в качестве одной из пионерских работ, связанных с поиском уравнения состояния щелочных металлов является [5], где использовалась статистическо-механическая теория возмущений конденсированных сред. Однако, как оказалось, полученное уравнение состояния не способно корректно воспроизводить экспериментальные данные для газовой фазы. Полученное в работе [5] уравнение послужило основой многих последующих исследований. Так, например, модифицированные и улучшенные уравнения состояния были представлены в работах [6-9]. Примечательно, что согласно некоторым высказанным гипотезам интерпретация экспериментальных данных по теплофизическим свойствам паров щелочных металлов может осложняться возможным наличием в газовой фазе димеров и более сложных структурных агрегатов [10,11].

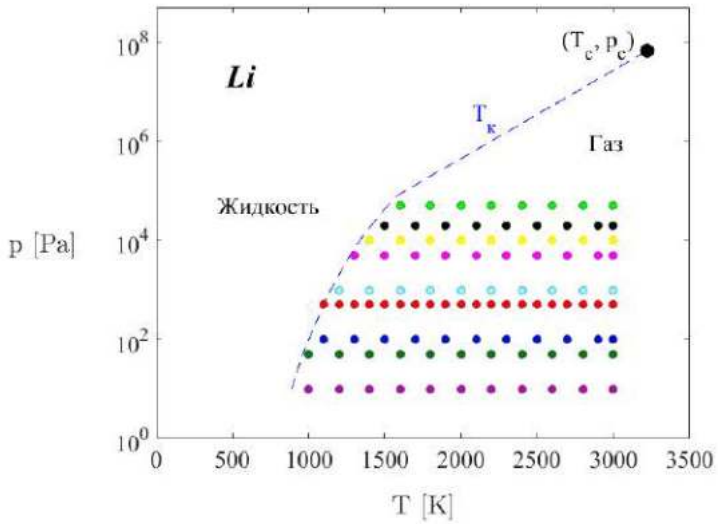


Рис. 1. Фазовая диаграмма *лития*, где T_k – линия кипения (насыщения). Вблизи абсолютного нуля литий характеризуется ОЦК кристаллической решеткой. Критическая температура лития составляет 3220 K, а критическое давление составляет 67 МПа. Разноцветными точками представлены анализируемые термодинамические состояния, на основе которых конструируется уравнение состояния.

Результаты. В настоящей работе был осуществлен анализ экспериментальных данных термодинамических свойств щелочных металлов в равновесной газовой фазе при высоких значениях давления (до 10^5 Па) и температур (до 10^3 K)[см. Рис.1]. В частности, был выполнен анализ большого массива данных [12], характеризующих термодинамические свойства (плотность, температура, давление) всех щелочных металлов *(Li, Na, K, Rb, Cs*). Как было

обнаружено, термодинамические характеристики связываются общим универсальным термическим уравнением состояния вида

$$\lg\left(\frac{p}{T}\right) = k\,\lg\rho + \lg C, \tag{3}$$

где коэффициент k является постоянной величиной, и коэффициент C зависит от типа системы.

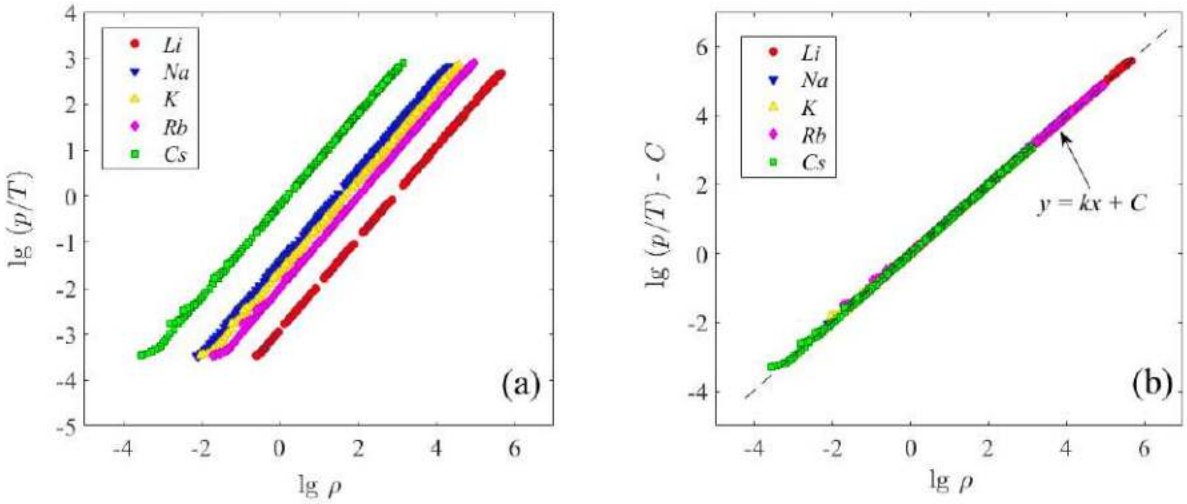


Рис. 2. Полученные зависимости термодинамических характеристик всех щелочных металлов (*Li, Na, K, Rb* и *Cs*) (a); зависимости нормированные на константу C (b).

Какой физический смысл имеют коэффициенты k и C в данном уравнении? С математической точки зрения, коэффициент k определяет *угол наклона* линейной зависимости, представленной на рис. 2, в то время как коэффициент C характеризует смещение этой зависимости вдоль оси плотностей. Как наглядно видно из рис. 2, полученные линейные зависимости оказываются параллельны, что указывает на *постоянное значение* коэффициента k для всех щелочных металлов: $\bar{\boldsymbol{k}} = 0.993$. Специфика рассматриваемой системы учитывается в значениях коэффициента C. Поскольку коэффициент C характеризует свойства системы, необходимо решить еще одну нетривиальную задачу, связанную с поиском зависимости получившихся значений коэффициента от какой-либо величины/величин, характеризующих рассматриваемую систему. В результате, была получена следующая зависимость:

$$C = -\frac{m}{aN + b} \tag{4}$$

где m – есть атомная масса химического элемента, N – есть зарядовое число элемента, $a = 1.195$ и $b = -1.2029$ (см. рис. 3). Значения коэффициента C приводятся в таблице 1.

Таблица 1. Полученные численные значения коэффициента C для щелочных металлов.

	Li	***Na***	***K***	***Rb***	***Cs***
C	-2.9133	-1.4377	-1.6565	-1.9871	-0.18979

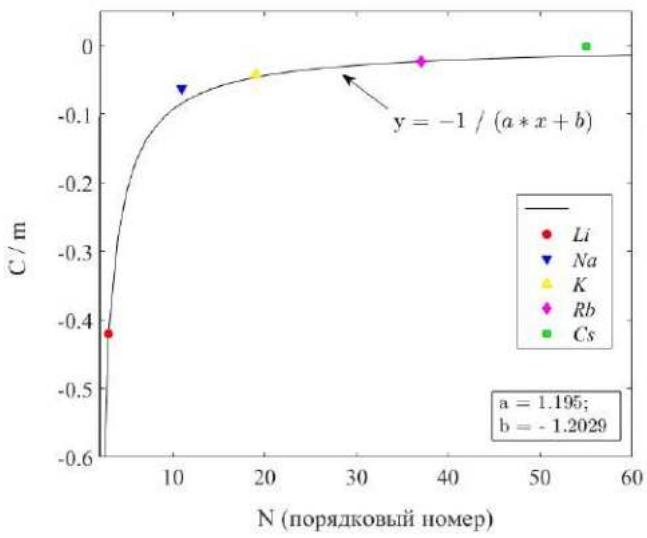


Рис. 3. Зависимость коэффициента *C* от свойств системы, а именно от атомной массы *m* и зарядового числа *N* химического элемента.

Подставляя соотношение (4) в уравнение (3), получаем термическое уравнение состояния для группы щелочных металлов:

$$\frac{p}{T\rho^k} = \frac{m}{aN + b}. \tag{5}$$

Данное уравнение содержит термодинамические параметры (p, T, ρ), а также содержит зависимость от атомной массы элемента и от его порядкового номера.

Таким образом, получено простое универсальное аналитическое уравнение состояния вида $f(p, \rho, T) = 0$. Простой вид этого уравнения может позволить осуществлять аналитический расчет термических коэффициентов, а также предсказывать термодинамические свойства щелочных металлов в газовой фазе при экстремально высоких температурах. Кроме того, данное уравнение может послужить основой для изучения фазовых переходов, связанных с процессами испарения жидких металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-02-00407.

Список цитируемой литературы

1. *В.В. Бражкин*, УФН, 179, 393, 2009
2. *А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, А.Р. Ахмерова, А.Р. Мусабирова*, ЖЭТФ, 106, 343, 2017
3. *И.В. Александров, В.Н. Качинский, И.Н. Макаренко, С.М. Стишов,* ЖЭТФ, 38, 336, 1982
4. *И.Б. Сладков*, СПбГТУ, 1994
5. *G. Ihm, Y. Song, E. A. Mason*, J. Chem. Phys., 94, 3839, 1991
6. *F.i Yousefia, H. Karimi, Z. Gandomkar, Fluid Phase Eq., 370, 43, 2014*
7. *H. Eslami*, High Pres., 33, 237, 2001
8. *S.V.G. Menon, B. Nayak*, Condens. Matter, 4, 71, 2019
9. *S.M. Stishov, I.N. Makarenko, A.M. Nikolaenko*, Phys. Lett. A, 59, 148, 1976
10. *M.H. Mousazadeh, A. Khanchi and M. Ghanadi Marageh*, J. Chem. Soc., 3, 22, 2006
11. *M.H. Mousazadeh, E. Faramarzi, Z. Maleki*, Thermochimica Acta, 511, 147, 2010
12. *Н.Б. Варгафтик*, Наука, 1972