

УДК 621.378.826.535 8

Диаграмма состояний палладия в области фазового перехода жидкость–пар

М. М. Мартынюк, Мугемана Аарон

*Кафедра экспериментальной физики
Российский университет дружбы народов
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6*

На основе обобщённого уравнения Ван-дер-Ваальса впервые определены параметры критической точки палладия. Разработан новый метод определения параметра термодинамического подобия металлов. Рассчитана бинодаль палладия от нормальной точки кипения до критической точки. Рассчитана спинодаль жидкой фазы в области положительных и отрицательных давлений. Показано, что частота гомогенной нуклеации зародышей пара в окрестности спинодали палладия достигает значения около $10^{28} \text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$.

Ключевые слова: палладий, фазовая диаграмма, жидкая фаза, паровая фаза.

В процессе электрического взрыва титана, насыщенного дейтерием, обнаружены признаки D,D-реакции ядерного синтеза [1, 2]. Палладий, в сравнении с титаном, обладает гораздо большей способностью поглощения изотопов водорода, поэтому такие опыты лучше проводить со взрывом палладия, насыщенного дейтерием. Для описания процесса электрического взрыва палладия необходимо знание термодинамических состояний в области высоких температур. Так как в процессе импульсного нагрева металла происходит перегрев жидкой фазы выше точки её кипения (точка бинодали), вплоть до окрестности границы её термодинамической устойчивости (спинодали) [3], то для описания этого процесса необходимо знание положения этих линий на диаграмме состояний палладия. Бинодаль и спинодаль сходятся в критической точке, параметры которой для палладия до сих пор неизвестны. Этим определяется актуальность исследований данной работы. Для построения диаграммы состояний палладия в области фазового перехода жидкость–пар необходимо уравнение состояния, которое описывает свойства газов и жидкостей. Простейшим из таких уравнений является трёхпараметрическое обобщённое уравнение Ван-дер-Ваальса [3]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n}. \quad (1)$$

В отличие от обычного уравнения Ван-дер-Ваальса, уравнение (1) содержит третий параметр n , который является параметром термодинамического подобия веществ.

Для построения диаграммы состояний палладия необходимо знание значений параметров a , b , n уравнения (1). Из уравнения (1) следует, что параметр b равен молярному объёму V_0 конденсированной фазы при $T = 0$:

$$b = V_0 = \frac{\mu}{D_0}, \quad (2)$$

где μ — молярная масса данного вещества, D_0 — его плотность при $T = 0$.

В монографии [3] значение параметра n для металлов рассчитано по значениям плотности и молярной теплоты испарения. Анализ этих данных для Al , Cu , Fe , Ni , U , Pt , Mo , W показывает, что значение параметра n линейно убывает с увеличением температуры T_2 в нормальной точке кипения металла:

$$n = 1,4954 - 3,963 \cdot 10^{-5} T_2. \quad (3)$$

Статья поступила в редакцию 06 июля 2007 г.

Для палладия $T_2 = 3237 \text{ K}$, поэтому $n = 1,367$.

Теплота сублимации Λ_0 конденсированного вещества при $T = 0$ равна работе сил внутреннего давления a/V^n :

$$\Lambda_0 = \int_0^\infty \frac{a}{V^n} dV = \frac{a}{(n-1)V_0^{n-1}},$$

поэтому

$$a = (n-1)\Lambda_0 V_0^{n-1}. \quad (4)$$

Для палладия $\mu = 106,4 \text{ г/моль}$, $D_0 = 12,02 \text{ г/см}^3$, $\Lambda_0 = 375,7 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$, поэтому, согласно (1), (4), $b = 8,85 \text{ см}^3/\text{моль}$, $a = 1930 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}\right)^{n-1}$.

Уравнения для определения параметров критической точки получим путём применения к уравнению (1) условий:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{an}{V^{n+1}} = 0, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{an(n+1)}{V^{n+2}} = 0. \quad (6)$$

Из (1), (5), (6) следуют выражения для критических параметров вещества:

$$V_c = b \cdot \frac{n+1}{n-1}, \quad (7)$$

$$T_c = \frac{4a}{Rb^{n-1}} \cdot \frac{n(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}, \quad (8)$$

$$p_c = \frac{a}{b^n} \cdot \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^{n+1}, \quad (9)$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{n^2 - 1}{4n}. \quad (10)$$

В табл. 1 представлены критические параметры палладия, рассчитанные по формулам (7)–(10).

Таблица 1
Критические параметры палладия, рассчитанные по формулам (7)–(10)

Вещество	$T_c, \text{ K}$	$P_c, \text{ МПа}$	$V_c, \text{ см}^3/\text{моль}$	$D_c, \text{ г/см}^3$	Z_c
Pd	8170	189,0	57,10	1,860	0,158

Линия равновесия жидкой и паровой фазы, бинодаль, определяется равенством химических потенциалов сосуществующих фаз. Из этого условия следует уравнение Клапейрона–Клаузиуса, которое является уравнением бинодали в дифференциальной форме. Интегрирование этого уравнения даёт приближенное выражение для бинодали в координатах p, T :

$$\ln \frac{p}{p_2} = B - \frac{A}{T}, \quad (11)$$

в котором p — давление насыщенного пара при температуре T , $p_2 = 1 \text{ атм}$ — нормальное атмосферное давление. Так как бинодаль проходит через нормальную

точку кипения p_2, T_2 и через критическую точку p_c, T_c , то параметры уравнения (11) равны

$$A = \frac{\ln \frac{p_c}{p_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_c}}, \quad B = \frac{A}{T_2}. \quad (12)$$

Для палладия $A = 40375K$, $B = 12,471$.

Плотность жидкой фазы D_L на бинодали в области высоких температур можно рассчитать по формуле [3]:

$$\delta_L = \frac{D_L}{D_c} = K(1 - \tau)^\beta + 1, \quad (13)$$

где $\tau = \frac{T}{T_c}$, $K = \delta_0 - 1$, $\delta_0 = D_0/D_c$. Для палладия $\delta_0 = 6,449$ $K = 5,449$. Параметр β в (13) можно рассчитать по эмпирической формуле [3]:

$$\beta = 0,06553 \times \delta_0 + 0,1451, \quad (14)$$

согласно которой для палладия $\beta = 0,5677$.

Плотность паровой фазы на бинодали в области высоких температур определяется по формуле [3]:

$$D_v = D_c \left[1 - \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\beta \right]. \quad (15)$$

Граница термодинамической устойчивости жидкой фазы, спинодаль, на основе уравнения состояния (1) определяется условием (5). Из (1) и (5) следует уравнение спинодали в координатах T, V :

$$T = \frac{an(V - b)^2}{RV^{n+1}}. \quad (16)$$

Из (1) и (16) следует уравнение спинодали в координатах p, V :

$$p = \frac{a[(n - 1)V - nb]}{V^{n+1}}. \quad (17)$$

Задавая значения объёма V по формулам (16), (17), можно получить данные для спинодали в координатах p, T :

На рис. 1 показана диаграмма состояний палладия в p, T -координатах в области высоких температур. Здесь C — критическая точка, положение которой определяется формулами (8), (9), bC — бинодаль согласно (11), (12), sC — спинодаль жидкой фазы, рассчитанная по формулам (16), (17) для значений объёма $V < V_c$. Спинодаль пересекает ось температур в точке

$$T_{s,p=0} = \frac{a}{Rb^n} \cdot \left(\frac{n - 1}{b} \right)^{n-1}. \quad (18)$$

Для палладия эта точка определяет предельную температуру $T_{s,p=0} = 7496K = 0,916T_c$ перегрева жидкой фазы при $p = 0$.

Спинодаль заходит в область отрицательных давлений при $T = 0$ и пересекает ось давлений в точке

$$p_{s,T=0} = -\frac{a}{b^n}. \quad (19)$$

Значение $P_{s,T=0} = -15,6$ ГПа = $-82,4p_c$ определяет теоретическую прочность на разрыв конденсированной фазы палладия при её всестороннем растяжении при $T = 0$.

Между бинодалью и спинодалью расположена область метастабильной жидкости (перегретой или растянутой жидкости). В окрестности спинодали возможен

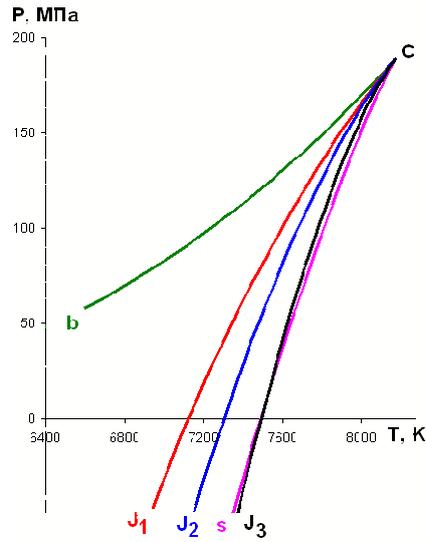


Рис. 1. Диаграмма состояний палладия и частота гомогенной нуклеации в жидком палладии

процесс гомогенного образования и захлопывания зародышей пара (взрывное закипание перегретой жидкости или гомогенная кавитация в растянутой жидкости). Частота гомогенной нуклеации (число критических зародышей, возникающих в единице объёма жидкости за единицу времени) выражается формулой:

$$J = n_L \cdot B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right), \quad (20)$$

в которой n_L — концентрация атомов жидкости, B — функция, которая в сравнении с экспоненциальным множителем слабо зависит от температуры и давления, ΔG_c — работа образования критического зародыша:

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \sigma^3}{g^2}, \quad (21)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, g — фактор метастабильности жидкости,

$$g = (p_b - p) \left(1 - \frac{D_v}{D_L}\right), \quad (22)$$

где p, p_b — давление в жидкости и давление на бинодали при температуре T , D_v и D_L — плотность пара и плотность жидкости на бинодали при этой температуре. Для данной частоты нуклеации J по формулам (20)–(22) можно определить разность давлений $p_b - p$ для температуры T , которая определяет точку метастабильной жидкости на p, T -диаграмме состояний.

Для таких расчетов нами использованы значения D_v и D_L , полученные по формулам (13), (15). Значения σ рассчитаны по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1+r}, \quad (23)$$

в которой $r = 2\beta/3$, где $\beta = 0,3784$. Значение $\sigma_0 = 2,155H/m$ рассчитано по экспериментальному значению $\sigma_1 = 1,550H/m$ при $T_1 = 1825K$.

Значения B рассчитаны по формуле [4]:

$$B = \left(\frac{2\sigma N_A}{\pi \mu}\right)^{1/2} \cdot \frac{D_v}{D_L}, \quad (24)$$

где N_A — число Авогадро, μ — молярная масса палладия.

На p, T -диаграмме палладия показаны три линии для частот гомогенной нуклеации $J_1 = 1 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$, $J_2 = 10^{20} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$, $J_3 = 10^{28} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$, рассчитанные по формулам (20)–(22). Линия J_3 практически совпадает со спинопалью.

Таким образом, в данной работе показано, что в условиях импульсного нагрева жидкий палладий может перегреваться до температуры 7500–8000 К. При подходе к спинопалью в нём возникает интенсивный процесс взрывного кипения и гомогенной кавитации; частота гомогенной нуклеации зародышей пара может достигать $10^{28} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$. В процессе гомогенной кавитации в центре зародышей могут возникать «горячие точки» с резким повышением температуры.

Литература

1. *Vitkovisky I. M.* // Bulletin of the American Physical Society. Ser. 2. — Vol. 18, No 10. — P. 1331.
2. *Мартынюк М. М., Кравченко Н. Ю.* // Прикладная Физика. — № 1. — 2000. — С. 79.
3. *Мартынюк М. М.* Фазовые переходы при импульсном нагреве. — М.: РУДН. — 332 с.
4. *Скрипов В. П.* Метастабильная жидкость. — М.: Наука, 1972. — 312 с.

UDC 621.378.826.535 8

The Palladium Phase Diagram in the Region of Liquid–Vapour Phase Transition

M. M. Martynyuk, Mugemana Aaron

*Department of Experimental Physics
Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho-Maklaya str., Moscow, 117198, Russia*

On the basis of generalized Van-der-Waals' equation, parameters of critical point of palladium, for the first time were determinate. The new method of determination of thermodynamic similarity parameter was developed. The binodal of palladium was calculated from normal boiling point up to critical point. The spinodal of liquid phase in the region of positive pressures and negative pressures was calculated. It is shown, that frequency homogeneous nucleation of vapour bubbles in a vicinity of spinodal achieves values near $10^{28} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.