

ОДЕССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА

На правах рукописи

Фатхи Салех Даях

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ
СВИНЦА И ВИСМУТА**

Специальность 05.14.05 - теоретические основы теплотехники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1995

Работа выполнена в Одесской Государственной Академии Холода

Научный руководитель - кандидат технических наук,
профессор Опищенко В. П.

Официальные оппонент - доктор технических наук,
академик АНТК, профессор
Недоступ В.И.

- кандидат физико-математических наук,
доцент Каим С.Д.

Ведущая организация - Одесский Государственный Университет
имени И.И. Мечникова

Защита состоится "___" _____ 1995 г. в ___ часов на
заседании специализированного совета К.068.27.01- при Одесской
Государственной Академии Холода по адресу: 270100, г. Одесса,
ул. Петра Великого, 1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОГАХ.

Автореферат разослан "___" _____ 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
Д.Т.Н., профессор

Р.К. Никульшин

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00777388 (1)

Исх. №.

Введение

В последние десятилетия существенно возрос интерес к жидким металлам и жидкометаллическим смесям, как рабочим веществам в специальных энергетических установках, тепловых трубах, аккумуляторах электроэнергии и других. Определенные перспективы применения различных жидких металлов связаны с решением ряда экологических задач, проблем безопасности при эксплуатации атомных реакторов.

Справочная литература по теплофизическим свойствам металлов весьма бедна даже по характеристикам твердого состояния, а тем более по жидкому состоянию в широком диапазоне температур.

Достаточно полно исследованы лишь жидкие щелочные металлы, их некоторые смеси. В настоящее время большой интерес вызывают расплавы свинца и висмута со щелочными металлами. Это обуславливает актуальность настоящей работы по исследованию термодинамических свойств жидких свинца и висмута в диапазоне температур от их точек плавления (500–600 К) до 2000 К, как этап дальнейших исследований жидкометаллических смесей на их основе.

Экспериментальные литературные данные по термодинамическим свойствам жидких свинца и висмута весьма немногочисленны и противоречивы, относятся к узкому диапазону температур выше точек плавления. Поэтому применение традиционных термодинамических методов интерполяционного характера, а тем более решение задач экстраполяции, в нашем случае неправомерно. В связи с этим для решения поставленной задачи нами применены теоретически обоснованные методы электронной теории металлов и статистической физики жидкого состояния вещества, основные положения которых разработаны в трудах Пайчса Д., Нозьера Ф., Гелдарта Д., Воско С., Хаббарда Дж., Харрисона У., Гурского З., Краско Г., Кагана Д., Красного Ю., Коваленко Н., Перкуса Д., Йевики Г., Г., Бровмана Е., Бйшера И. З., Кутателадзе С., Баркера Д., Хендерсона Д. и других.

Целью работы явилось расчетно-теоретическое исследование всего комплекса термодинамических свойств жидких свинца и висмута в широком диапазоне температур, табулирование свойств с погрешностями на уровне погрешностей, имеющихся в литературе экспериментальных данных. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Уточнение теоретических положений и разработка расчетных процедур для свободной энергии жидких свинца и висмута, как многовалентных непериодических металлов, представленных в виде трехжидкостной модели соответственно с межчастичными взаимодействиями ион-ион, ион-электрон и электрон-электрон.
2. Выделение параметров модельного псевдопотенциала ион-электронного взаимодействия из экспериментальных данных по энергии Ферми в первых узлах обратной решетки твердого металла и данных по плотности металла в окрестности точки плавления.
3. Анализ межжидкого взаимодействия и структурного фактора жидких свинца и висмута, их адекватности экспериментальным данным рентгено- и нейтронографического исследования этих металлов.
4. Расчет свободной энергии и ее производных, сопоставление

данных расчета с имеющимися экспериментальными данными, их анализ.

5. Табулирование термодинамических свойств жидких свинца и висмута при температурах до 2000 К и давлений от 0,1 МПа до 10 МПа.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые детальный анализ термодинамических свойств жидких свинца и висмута, как многовалентных непереходных металлов проведен в рамках представлений электронной теории металлов и статистической физики жидкого состояния вещества, получены подробные таблицы свойств в широком диапазоне температур.

Научное положение, защищаемое в работе - метод псевдопотенциалов в электронной теории металлов в сочетании с теорией возмущений в статистической физике жидкого состояния дает не только известное физическое объяснение наблюдаемых термодинамических свойств жидких металлов, но и является инструментом для их табулирования с погрешностью на уровне погрешности экспериментальных данных.

Основные научные результаты, полученные в работе:

1. Уточнен интерполяционный коэффициент в интерполяционной формуле Хаббарда для диэлектрической проницаемости электронной жидкости в рамках ее согласования со сжимаемостью в приближении Нозьера-Пайнса.
2. Получены двухпараметрические модельные псевдопотенциалы ион-электронного взаимодействия в жидких свинце и висмуте, уточняющие литературные данные для этих взаимодействий.
3. Показано, что учет членов третьего порядка по псевдопотенциалу ион-электронного взаимодействия при расчете потенциалов ион-ионного взаимодействия в жидких свинце и висмуте существенно углубляет потенциальную яму, но весьма слабо смещает положение отталкивательной ветви потенциала. Рассчитанный при этом твердосферный структурный фактор хорошо согласуется с экспериментальными рентгено- и нейтроннографическими исследованиями различных авторов для этих металлов.
4. В широком диапазоне температур и плотностей рассчитана свободная энергия жидких свинца и висмута с применением теории возмущений Баркера-Хендерсона для ионной подсистемы металлов. Полученные данные по плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, сжимаемости хорошо согласуются с опытными данными.
5. Затабулированы данные по теплоемкостям, плотности, энтальпии, энтропии жидких свинца и висмута при температурах от точек плавления до 2000 К и давлениях от 0,1 МПа до 10 МПа.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные могут быть использованы при проектировании теплообменных устройств специальных энергетических систем различного назначения, для дальнейшего исследования свойств

жидкометаллических смесей, разработана методика расчетов для исследования свойств других технически важных жидких металлов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на научных конференциях и семинарах ЮГАХ (1993 г., 1994 г.), на двух международных конференциях (Одесса, 1993; Boulder (США), 1994)

Публикации. По теме диссертации опубликованы тезисы докладов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных литературных источников (109 наименований). В ней содержится 140 стр. основного текста, в том числе 13 рисунков и 11 таблиц.

Содержание работы.

Во введении представлена общая характеристика работы, обосновывается актуальность темы.

В первой главе представлен обзор и анализ доступных нам публикаций различных исследователей по теоретическому и экспериментальному изучению жидкометаллического состояния вещества, жидких свинца и висмута, в частности.

Разрозненные экспериментальные исследования теплофизических свойств жидких свинца и висмута содержат сведения о плотности, коэффициенте объемного расширения, изохорной и изобарной теплоемкостях, теплопроводности при температурах, не превышающих 1000-1073 К, и при нормальном давлении 1 атм. Эти данные существенно различаются (до 2-3 % по плотности, 5-7 % по теплоемкости), настолько, что построение эмпирического или полумпирического уравнения состояния, особенно с целью расчета калорических свойств, невозможно. Имеющиеся результаты по измерению скорости звука не улучшают ситуацию.

Оптические исследования, измерение электросопротивления твердых свинца и висмута также немногочисленны, однако все же позволяют провести построение поверхности Ферми, оценить значения модельного псевдопотенциала ион-электронного взаимодействия в первых узлах обратной решетки. Проведенная нами интерполяция этих данных в этой области дает возможность оценить нуль φ_0 псевдопотенциала, который составляет 1.503 ат.ед. для свинца и 1.530 ат. ед. для висмута.

Для описания термодинамического потенциала жидких свинца и висмута, как многовалентных переходных металлов, выбрано два вида двухпараметрических модельных псевдопотенциалов ион-электронного взаимодействия. В результате анализа принято использовать для выделения параметров этих псевдопотенциалов значения φ_0 и величины плотности жидкого состояния при давлении 1 атм. вблизи точек плавления. Основные расчетные соотношения в рамках представлений метода псевдопотенциалов в электронной теории металлов и статистической физики жидкого состояния вещества приняты по работам Ю.П. Красного, Н.П. Коваленко, В.П. Онищенко.

Структурные, рентгено- и нейтронографические исследования жидкого свинца при температурах до 1173 К проведены многими исследователями, демонстрируют структурный фактор близкий к структурному фактору простых жидкостей, системы твердых сфер. Это позволяет применять для жидкого свинца разработанные теоретические представления статистической физики простых жидкостей. В то же время структурный фактор жидкого висмута исследован всего двумя авторами, основания считать жидкий висмут простым металлом не совсем убедительны.

В конце главы формулируются основные задачи диссертационного исследования, направление их возможных решений.

Вторая глава посвящена формулировке и согласованию между собой основных расчетных соотношений и процедур для расчета свободной энергии жидкого непереходного металла, как системы частиц с тремя типами взаимодействий - электрон-электрон, ион-электрон, ион-ион.

Высокая чувствительность потенциала ион-ионного взаимодействия и других свойств металла к диэлектрической проницаемости $\epsilon(q)$ электронной жидкости обусловила проведение нами уточнения интерполяционного параметра λ в предложенных Хаббардом (позже Геллдартом, Воско и др.) соотношений

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \kappa(q); \quad \kappa(q) = \frac{\pi_0(q)}{1 - \Gamma(q) \frac{4\pi e^2}{q^2} \pi_0(q)};$$

$$\Gamma(q) = \frac{1}{2} \cdot \frac{q^2}{q^2 + \lambda k_F^2}; \quad (1)$$

Такое уточнение проведено нами в рамках соотношения между предельным значением поляризационного оператора $\kappa(q)$ и сжимаемостью электронной жидкости

$$\kappa(0) = z \left(v_0^2 \frac{\partial^2 E^{(0)}}{\partial v_0^2} \right)^{-1} \quad (2)$$

Энергия $E^{(0)}$ (на один электрон) взята нами в приближении Нозьера-Пайнса. При этом получено, что

$$\lambda = \frac{2}{1 + \frac{0.01575\pi}{k_F \cdot a_B}} \quad (3)$$

и это значение в дальнейшем улучшило величины производных свободной энергии, особенность поведения потенциалов межзонного взаимодействия.

Важным вычислительным аспектом решаемых нами задач явилось построение расчетных формул для вкладов в свободную энергию в виде однократных интегралов, выраженных через модельный псевдопотенциал ион-электронного взаимодействия и структурный фактор системы твердых шаров (без привлечения алгоритмов вычисления радиальной функции распределения на больших

расстояниях, где ион-ионное взаимодействие характеризуется Фриделевскими осцилляциями большой амплитуды). В рамках теории возмущений Баркера-Хендерсона (ее наиболее простой вариант) для ион-ионной подсистемы жидкого металла получено следующее соотношение для свободной энергии жидкого металла

$$\frac{F(\rho, T)}{RT} = \frac{F_0}{RT} + \frac{F_{ns}}{RT} + \frac{4K_F \cdot a_B \cdot Z^2}{\pi RT} \int_0^\infty [S_0(\eta, x) \varphi(x) - 1] dx, \quad (4)$$

где $F_0 = ZE^{(0)} + ZB(0)\eta$; $B(0)$ - предельное значение некулоновской части ион-электронного взаимодействия, F_{ns} - свободная энергия системы твердых сфер, подчиняющихся интерполяционному уравнению состояния

$$\frac{pV}{RT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 + a\eta^3}{(1 - \eta)^2}, \quad a = -1.5; \quad (5)$$

$S_0(\eta, x)$, $x = q/2K_F$ - структурный фактор системы твердых шаров в приближении Перкуса-Йевики; $\varphi(q) = 4\pi e^2 z^2 F(q)/q^2$, $F(q)$ - подынтегральный множитель в выражении для расчета парного потенциала межионного взаимодействия

$$\varphi_2(R) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sin(qR)}{qR} F(q) q^2 dq. \quad (6)$$

Неточность ионов в жидком металле, ее учет в модельном псевдопотенциале ион-электронного взаимодействия скорректирован полуэмпирическим введением эффективной валентности Z^* вместо Z во всех расчетных соотношениях

$$Z^* = \frac{Z}{1 - \frac{v_1}{v_0}} \quad (7)$$

Поведение компонент подынтегральных функций в окрестностях особых точек ($x=0$; 1 ; ∞) оценивалось аналитически и соответственно учитывалось в расчетных процедурах.

Третья глава диссертации посвящена формулировке соотношений, полученных во второй главе, в кубическом приближении по псевдопотенциалу ион-электронного взаимодействия, выделению параметров этого псевдопотенциала из опытных данных, проверке согласования расчетных потенциалов межионного взаимодействия и экспериментально полученных структурных факторов для жидких свинца и висмута.

Основная часть расчетов проведена нами с модельным двухпараметрическим псевдопотенциалом Гурского-Краско, формфактор которого имеет вид

$$\omega(q) = \frac{4\pi Ze^2}{q^2} \cdot \frac{(2u - 1)(qr_0)^2 - 1}{[(qr_0)^2 + 1]^2}. \quad (8)$$

Учет членов третьего порядка в теории возмущений по $\omega(q)$, с привлечением приближения случайных фаз в структурнозависимых членах для $\varphi_2(R)$, привел к следующим соотношениям

$$\varphi(x) = 1 - \frac{\varepsilon(x) - 1}{\varepsilon(x)} \cdot \eta^2(x) \cdot \psi(x), \quad \eta(q) = \frac{q^2}{4\pi Ze^2} w(q); \quad (9)$$

Множитель $\psi(x)$ при учете только членов второго порядка по псевдопотенциалу равен 1, а при учете и членов третьего порядка

$$\psi(x) = 1 + \frac{Z}{27} \left\{ \left[\frac{1}{\varepsilon(x)} + \eta(x) \frac{\varepsilon(x) - 1}{\varepsilon(x)} \right] \cdot \frac{2 \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|}{2x - (1-x^2) \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|} + \frac{\varepsilon(x) - 1}{\varepsilon(x)} \cdot \frac{\lambda(6-\lambda)x^2}{(4x^2 \cdot \lambda)^2} \right\} \quad (10)$$

Выделенные из вышеговоренных опытных данных параметры псевдопотенциала (8) равны (в третьем порядке):

$$u = 1.420, \quad r_0 = 0.490 \text{ ат.ед. для свинца.}$$

$$u = 1.375, \quad r_0 = 0.494 \text{ ат.ед. для висмута.}$$

Полученные таким образом потенциалы ион-электронного взаимодействия близки к псевдопотенциалам Хейне-Алпмалу, рассчитанными из первых принципов в приближении ортогонализированных плоских волн. Принципиальные, но малые по величине, отличия наблюдаются только в области $q \gg q_0$, где (8) монотонно убывает, а псевдопотенциал Хейне-Алпмалу⁰ испытывает осцилляции.

Проверка полученного псевдопотенциала проведена нами также путем вычисления потенциала межзонного взаимодействия, оценки из него величины эффективного диаметра d соударений ион-ион и последующего расчета структурного фактора $S(\eta, xd)$. Экспериментальные данные $S(\eta, q)$ никак не использовались при выделении параметров псевдопотенциала и сравнение их с расчетными кривыми $S(\eta, xd)$ предоставляется как "независимая экспертиза" полученного псевдопотенциала.

На рис. 1 и 2 представлены рассчитанные нами межзонные потенциалы при параметрах нормальных точек плавления. Эти

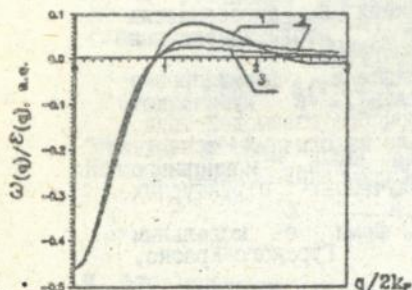


Рис. 1. Модельный экранированный псевдопотенциал ион-электронного взаимодействия в жидком свинце ($\varepsilon(q)$ по Хаббарду) 1-данные Хейне и Алпмалу (ОПБ); 2-наши данные, полученные во втором порядке по $\omega(q)$; 3-наши данные, полученные в третьем порядке по $\omega(q)$.

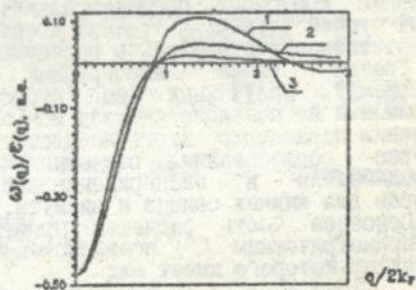


Рис. 2. Модельный экранированный псевдопотенциал ион-электронного взаимодействия в жидком висмуте ($\varepsilon(q)$ по Хаббарду) 1-данные Хейне и Алпмалу (ОПБ); 2-наши данные, полученные во втором порядке по $\omega(q)$; 3-наши данные, полученные в третьем порядке по $\omega(q)$.

результаты как и результаты при других температурах и плотностях, демонстрируют, что учет членов третьего порядка по $\omega(q)$ приводят к углублению потенциальной ямы, но существенно не сдвигает влево саму отталкивательную ветвь и, соответственно, значения диаметра d . Такие значения эффективного диаметра соударений позволяют описать экспериментальные структурные факторы выражением для $S^s(\eta, xd)$ с погрешностью, не превышающей погрешности опытных данных. Результаты различных оценок в этом плане представлены в табл. 1 с привлечением всех рентгено- или нейтронографических литературных данных, которыми мы располагали.

Таблица 1.

Результаты расчета эффективного диаметра соударений ион-ион различными методами

T, К	ρ , кг/м ³	$\beta_T^s \cdot 10^{11}$, м ² /Н [5]	$d, \text{Å}$ из $S(\eta, 0)$	$d, \text{Å}$ из $S^s(\eta, q)$	$d, \text{Å}$ из $\phi^2(R)$ по $\omega(q)$		$d, \text{Å}$ из $\phi^3(R)$ по $\omega(q)$ (8)
					*	(8)	
				Для свинца			
600	10686	3.260	3.252	-	2.989	3.072	3.066
613	10667	3.290	3.249	3.022 [1]	2.988	3.069	3.065
615	10664	3.295	3.248	3.110 [2]	2.987	3.069	3.065
623	10654	3.320	3.254	3.070 [3]	2.987	3.067	3.064
823	10383	3.770	3.201	2.986 [1]	2.965	3.038	3.040
1023	10123	4.280	3.161	2.955 [1]	2.946	3.012	3.018
1160	9943	4.665	3.136	2.947 [2]	2.934	2.996	3.003
1170	9928	4.695	3.134	2.998 [3]	2.933	2.995	3.002
1173	992	4.505	3.144	2.942 [1]	2.933	2.994	3.002
573	10012	4.558	3.290	Для висмута 3.040 [4]	-	3.038	3.039

Использованы для вычисления d экс. данные:

- 1-Waseda, 1980;
- 2-Mentz-Stern R., Hohlisel C., 1989;
- 3-Dzugutov M., Larson K., Ebbsjo I., 1988;
- 4-Bretonnet J.L., 1983;
- 5-Марков Б.Г., 1975.

В итоге, нами сделан вывод о достаточной надежности полученного нами псевдопотенциала ион-электронного взаимодействия в жидких свинце и висмуте, отсутствии какой-либо существенной несогласованности между полученными потенциалами ион-ионного взаимодействия и экспериментальными структурными данными.

В четвертой главе представлены результаты расчета, сопоставления с литературными экспериментальными данными для термодинамических свойств жидких свинца и висмута по вышеприведенным соотношениям для температур от точек плавления до 2000 K и при давлении 1 атм. Численный анализ полученных данных при более высоких давлениях позволил осуществить расширение результатов до давлений $P=10$ МПа на базе простого полуэмпирического уравнения состояния.

Термодинамические свойства, такие как давление, изотермическая сжимаемость, энтропия, изохорная теплоемкость при заданных плотности и температуре, рассчитывались численным дифференцированием таблицы значений свободной энергии. Последние, вдоль изохор и изотерм, рассчитывались по (4) с использованием только полученных параметров псевдопотенциала (8). Кроме перечисленных свойств проводился также расчет энтропии, скорости звука, изобарной теплоемкости.

Общей отличительной чертой свободной энергии жидких свинца и висмута является ее весьма слабая плотностная зависимость с характерным минимумом в области экспериментальных значений плотности при $P=1$ атм. Характерно, что наличие такого минимума в большой мере обусловлено плотностной зависимостью эффективной валентности (7). Расчетные значения плотности при нормальном давлении находились путем интерполяции расчетных зависимостей $\rho(P, T)$. Расчетные величины изотермической сжимаемости β_T для каждого из металлов существенно зависят от температуры и очень слабо от плотности (давления). Изобарная теплоемкость жидких свинца и висмута в зависимости от температуры испытывает минимум, характерный и для жидких щелочных металлов. Он обусловлен углублением потенциальной ямы для ион-ионного взаимодействия при уменьшении плотности и увеличении температуры вдоль изобар.

Отклонение экспериментальных значений плотности, изобарной и изохорной теплоемкости от их расчетных значений не превышает различия этих величин по результатам их измерения различными авторами. Исключение составляют результаты расчетов скорости звука для свинца (для висмута нет экспериментальных данных) - систематическое отклонение составляет величину 15-20% при погрешности экспериментальных данных до 5-7%. Примеры

согласования опытных и расчетных величин представлены на рис. 3, 4, а полиномы, аппроксимирующие полученные значения термодинамических свойств в табл. 2,3.

Расширение данных таблиц 2,3 до давлений 10 МПа проведено нами с использованием полученных значений изотермической сжимаемости в предположении линейности изохор в P,T-представлении. Такая линейность вытекает из результатов численного анализа свободной энергии (4), ее производных по плотности. В результате получены простые соотношения для практических расчетов термодинамических свойств жидких свинца и висмута до температур 2000 К и давлении до 10 МПа. Проведена также табуляция этих свойств вдоль различных изобар.

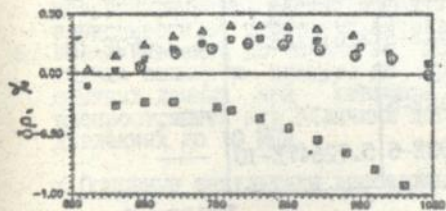


Рис.3. Отклонение экспериментальных данных от расчетных по плотности жидкого свинца при давлении 1 атм.
 ■ - эксп. данные Маркова В.Г. (1976)
 ○ - эксп. данные Кутателадзе С.С. (1987)
 ▲ - эксп. данные Глазова В.М. (1980)
 ◆ - эксп. данные Заар.А. (1981)

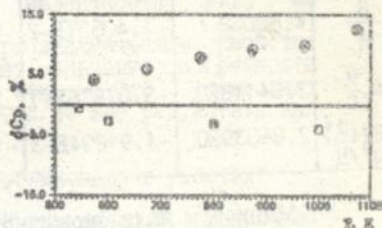


Рис.4. Отклонение расчетных и экспериментальных данных по $\rho_{\text{ж}}$ жидкого висмута при давлении 1 атм.
 ○ - эксп. данные Ин.ЦКТИ им.Ползунова (1964)
 ■ - эксп. данные Hurle D.T.J. (1986)

ВЫВОДЫ

Проведенные нами исследования, расчеты, наряду с научными положениями и научными результатами, сформулированными во введении, позволяют сделать некоторые частные выводы:

1. Проведенные вычислительные эксперименты подтверждают эффективность уточнения интерполяционного коэффициента (3). Этот результат свидетельствует об актуальности квантовомеханических задач более точного описания энергии электронной жидкости промежуточных плотностей, характерных для металлов и металлических смесей.

Таблица 2.

Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих термодинамические свойства жидкого свинца на изобаре $p = 1$ атм.

$$y = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4; \quad T \in [\text{Тпл}, 2000 \text{ К}];$$

СВ-ВА У	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
$\rho, \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$	1.14946E4	-1.4773	1.80763E-4	—	—
$\frac{C_V}{R}$	2.63995	1.91003E-6	-1.2804E-7	1.59071E-11	—
$\frac{C_P}{R}$	4.02082	-6.25203E-4	-1.71954E-7	1.76189E-10	—
$\frac{H}{RT}$	-4.8835E3	8.67926	-7.36083E-3	2.99199E-6	-4.68224E-10
$\frac{S}{R}$	4.80058	1.40527E-2	-9.68044E-6	3.61242E-9	-5.32659E-13
$A, \frac{\text{М}}{\text{С}}$	2.04148E3	-3.07876E-1	3.76718E-5	—	—
$\beta_2 \cdot \delta_1^2, \frac{\text{М}^2}{\text{Н}}$	2.86039E0	-1.91294E-3	-1.14393E-6	5.72647E-10	—

Таблица 3.

Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих термодинамические свойства жидкого висмута на изобаре $P=1$ атм;

$$y = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4; \quad T \in [\text{Тпл}, 2000 \text{ К}];$$

СВ-ВА У	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
$\rho, \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$	1.06882E4	-1.19756	—	—	—
$\frac{C_V}{R}$	4.68919	-4.01683E-3	2.25975E-6	-4.41967-10	—
$\frac{C_P}{R}$	4.96048	-3.71829E-3	3.13877 E-6	-1.08843E-9	1.36693E-13
$\frac{H}{RT}$	-8.35966E3	1.55112E1	-1.36537E-2	5.73079E-6	-9.22217E-10
$\frac{S}{R}$	3.99235	1.48118E-2	-1.07435E-5	4.25452E-9	-6.65697E-13
$A, \frac{\text{М}}{\text{С}}$	1.77059E3	-1.43558E-1	—	—	—
$\beta_2 \cdot \delta_1^2, \frac{\text{М}^2}{\text{Н}}$	2.71821E0	2.43087 E-3	3.07514 E-7	1.16861E-11	—

2. Модельный псевдопотенциал (8) Гурского-Краско более подходит для целей моделирования ион-электронного взаимодействия, как во втором, так и в третьем порядке теории возмущений по этому псевдопотенциалу. Напротив, модельный псевдопотенциал Козна с осцилляциями при больших значениях волнового вектора хуже в вычислительном плане - его параметры выделяются устойчиво только во втором порядке теории возмущений.
3. Затруднительна оценка вклада членов третьего порядка по псевдопотенциалу ион-электронного взаимодействия в свободную энергию ввиду его малости. Однако, этот вклад весьма существен для производных свободной энергии по плотности и температуре, вплоть до знака получаемых расчетных значений теплоемкости.
4. Хорошее достигнутое совпадение расчетных и экспериментальных данных по жидкому висмуту, несмотря на недостаток структурных и других данных, свидетельствует, что жидкий висмут можно рассматривать как типичный непереходный металл.
5. Наиболее значимым источником погрешностей среди погрешностей модельных представлений, используемых приближений, вычислительных методов и процедур, является в разработанной здесь методике расчета термодинамических свойств полумпирический расчет эффективной валентности (7), ее зависимости от плотности металла.
6. Вклад давлений до 10 МПа во все термодинамические свойства жидких свинца и висмута не превышает значения погрешности опытных данных при давлении 1 атм. Это позволяет распространить эти величины погрешности на все результаты при давлениях до 10 МПа.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Онищенко В.П., Фатхи Салех Даях, Кутиркин О.Ф. Межионный потенциал и термодинамические свойства жидкого свинца. / Тезисы докладов XVI конференции стран СНГ по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем, сентябрь 1993 г., Одесса. - Одесса, Изд-во ОГУ, 1993. - 58 с.
2. Onistchenko V.P., Fathi D.S., Kutirkin O.F. Thermodynamic Properties of Liquid Lead at Temperatures from the Melting Point to 2000 K / Preprint, Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, June 1994, Boulder, Co.USA. - 8 p.

Условные обозначения.

T - температура; P - давление; ρ - плотность; d - эффективный диаметр соударений ион-ион; n - частичная плотность ионов в металле; v_0 - объем, приходящийся на одну частицу; v_1 - объем, занимаемый ионом как частицей конечных размеров; η - $\pi d^3/6$ - параметр упаковки ионов; e - заряд электрона; K_B - постоянная Больцмана; a_B - Борковский радиус; R - универсальная газовая постоянная; q - волновой вектор; K_F - волновой вектор Ферми электронной жидкости; $\epsilon(q)$ - диэлектрическая проницаемость электронной жидкости; Z - валентность металла; R - расстояние между ионами; A - скорость звука; β_T - изотермическая сжимаемость; S - энтропия; H - энтальпия.

А Н О Т А Ц І Я

Фатхі Даях Салех. Термодинамічні властивості рідини свинцю та вісмуту. Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук по спеціальності 05.14.05. - Теоретичні основи теплотехніки. Одеська державна академія холоду, Одеса 1995 р.

Досліджено термодинамічні властивості рідинних свинцю та вісмуту методами електронної теорії металічного та статистично фізики рідинного станів речовини. З експериментальних значень оптичних характеристик твердого металу та його густини поблизу точки плавлення виділено параметри модельного псевдопотенціалу іон-електронної взаємодії. Показано, що розрахований на його основі потенціал іон-іонної взаємодії повністю відповідає експериментальним структурним характеристикам для свинцю та вісмуту. Розроблені розрахункові процедури та виконані розрахунки вільної енергії, густини, ентальпії, ентропії ізохорної та ізобарної теплоємностей при тиску до 10 МПа і температурах до 2000 К, що відрізняються, від їх експериментальних значень не більше, ніж експериментальні дані різних авторів між собою. Досягнуті результати подані в таблицях даних та в виді простих рівнянь для практичних розрахунків.

Ключові слова:

рідкі вісмут і свинець, іон-електронна взаємодія, іон-іонна взаємодія, структура рідини, вільна енергія, термодинамічні властивості.

Fathi D.S. Thermodynamic Properties of Liquid Lead and Bismut. The dissertation to achieve the degree of Candidate of Engineering Sciences on speciality 05.14.05. - Theoretical background of Thermotechnics. Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 1995.

Thermodynamic properties of liquid Lead and Bismut have been researched by electronic theory methods of metallic and statistical liquid-state physics. Ion-electron interaction model pseudopotential parameters are chosen from experimental values of solid metal optical characteristics and solid metal density below melting-point. Calculated on this base ion-ion interaction potential completely agrees with Lead and Bismut experimental structure characteristics.

Calculations of free energy, density, enthalpy, entropy, isochoric and isobaric heat capacity at maximum pressure of 10 MPa and maximum temperature 2000 K have been made in this paper. Calculation procedure has been developed also in this paper. Calculated value differences are not more than the experimental value differences in the papers of other authors. The results are presented in tables and by simple equations for practical calculations.

Key word :

liquid bismut and lead, ion - elektron interaction, ion-ion interaction, structure of liquid, free energy, thermodynamical properties.

г.Одесса, ротاپронт ОГАХ. Подписано к печати 21.02.95
Объем 1,0 п.л. Тираж 100. Заказ 224-95

4156408

AB 31.965

AB 31.965