

Теплофизические свойства ртути

Ртуть является одним из наиболее исследованных элементов периодической системы Менделеева. В теплоэнергетике ртуть обычно рассматривается как теплоноситель или рабочее вещество жидкометаллических МГД- установок, бинарных энергетических установок и т. п. Ртуть является носителем ряда эталонных характеристик физико-химических свойств в метрологии таких как плотность жидкости при нормальных условиях, температура тройной точки, давление фазового равновесия на линии плавления при 0 °С и т. д.

Тем не менее только в 1971 г. впервые была издана монография, посвященная теплофизическим свойствам ртути в твердом, жидком и газообразном состояниях [9.1], отражавшая уровень знаний на тот период. В монографии таблицы термодинамических свойств для жидкости и пара на линии насыщения были ограничены температурой 800 °С и давлением 10 МПа, а для жидкости в однофазной области таблицы термодинамических функций охватывали область до 2000 МПа. Данные о плотности и коэффициенте термического расширения жидкой ртути при атмосферном давлении в интервале температур 0-350 °С (в шкале МПТШ-68) были опубликованы отдельно в виде таблиц стандартных справочных данных ГСССД 3-77. Затем в 1985 г. были разработаны и опубликованы таблицы стандартных справочных данных ГСССД 57-83 о коэффициентах вязкости, теплопроводности, самодиффузии и втором вириальном коэффициенте для неплотного ртутного пара в интервале температур 400- 2000 К [9.2].

В работах [9.1, 9.2] при подготовке справочных значений свойств широко использовался метод совместной обработки и согласования физически разнородных опытных данных.

Ниже приводится перечень характерных свойств естественных образцов ртути, представляющих собой смесь стабильных изотопов: Hg^{199} (0.18%), Hg^{198} (10.01%), Hg^{199} (16.93%), Hg^{200} (16.93%), Hg^{201} (13.19%), Hg^{202} (29.72%), Hg^{203} (6.76%) (погрешность весовых долей изотопов составляет несколько единиц последней значащей цифры).

Атомная масса $M = 200.59 \pm 0.03$ а.е.м.

Мольный объем твердой α -ртути при 0 К и $p = 0.1$ МПа $V_0 = 13.786 \pm 0.003$ см³/ моль

Теплота испарения при 0 К $\Delta_s H^0 = 64530 \pm 40$ Дж/моль (см. ниже)

Температура перехода α -ртути в сверхпроводящее состояние $T_c = 4.154 \pm 0.01$ К (МПТШ 68)

Температура равновесия α - β фаз при нормальном давлении $T_{\alpha-\beta} = 79 \pm 2$ К

Состояние равновесия жидкость-твердая фаза:

- температура плавления при $p = 0.1$ МПа $t_{nl} = -38.86 \pm 0.01$ °С,
- теплота плавления при $p = 0.1$ МПа $\lambda = 11.442 \pm 0.01$ кДж/кг,

- скачок объема при плавлении ($p = 0.1$ МПа) $V_{жс} - V_{мс} = \delta V = (2.535 \pm 0.005) 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$,
- давление фазового равновесия при 0°C $p_{пл}(0^\circ\text{C}) = 756.86 \pm 0.02$ МПа.

Нормальная точка кипения ($p = 0.101325$ МПа)б
 Температура кипения $t_{кип}(1 \text{ атм}) = 356.540 \pm 0.003^\circ\text{C}$
 Теплота испарения $r(1 \text{ атм}) = 294.9 \pm 0.3$ кДж/кг.

Свойства жидкости при 20°C и $p = 0.101325$ Мпа:

- плотность $\gamma = 13545.88 \pm 0.01$ кг/м³,
- коэффициент термического расширения $\alpha = (1.81103 \pm 0.0001) 10^{-4} \text{ К}^{-1}$,
- коэффициент сжимаемости $\beta_T = -V^{-1} (\partial V / \partial p)_T = (4.013 \pm 0.01) 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$,
- скорость звука $a = 1451.4 \pm 1$ м/с,
- изобарная теплоемкость $C_p = 0.1396 \pm 0.0002$ кДж/(кг·К),
- изохорная теплоемкость $C_v = 0.1219 \pm 0.0004$ кДж/(кг·К),
- удельное электросопротивление $\rho_{эл} = (0.95833 \pm 0.00003) 10^{-6}$ Ом·м,
- теплопроводность $\kappa = 8.45 \pm 0.08$ Вт/(м·К),
- вязкость $\eta = 1.559 \pm 0.005$ мПа·с.

Критические параметры [9.3]:

- температура $T_{кр} = 1751 \pm 10$ К,
- давление $p_{кр} = 167.3 \pm 1$ МПа,
- плотность $\gamma_{кр} = (5.8 \pm 0.5) 10^3$ кг/м³.

После выхода монографии [9.1] за прошедшие 30 лет в лабораториях России, Англии, Германии, Японии была существенно расширена область экспериментальных исследований структурных, термодинамических, электрофизических свойств ртути по температурам до $\approx 2000^\circ\text{C}$ и по давлениям до 500 МПа. Были уточнены критические параметры, которые указаны выше. Новые высокотемпературные исследования были направлены в значительной степени на выяснение особенностей поведения жидкой ртути при плотностях 8-9 г/см³, где проводимость жидкого металла резко падает при уменьшении плотности (переход металл-полупроводник-диэлектрик). Одновременно некоторое количество экспериментальных PVT-данных и данных по скорости звука $a(p, T)$ было получено в области перегретого пара при плотностях < 3 г/см³, где есть основания рассматривать пар в качестве непроводящего диэлектрика [9.4].

Наличие новых опытных данных в области непроводящего пара позволило разработать новое термическое уравнение состояния (УС) ртутного пара $F(p, v, T, \mathbf{b})$, где \mathbf{b} – вектор параметров, расширив интервал плотностей по сравнению с [9.1] более чем в 10 раз.

УС представляет собой вириальный ряд по степеням давлений с тремя температурными функциями - вириальными коэффициентами $B_p(T)$, $C_p(T)$, $D_p(T)$:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B_p(T)p + C_p(T)p^2 + D_p(T)p^3$$

Вириальные коэффициенты ряда по давлению известным образом связаны с коэффициентами B , C , D ряда по плотности, а последние с потенциалами межчастичных взаимодействий. Для работы с парами ртути в качестве потенциалов парных взаимодействий были приняты функции $U(r, \mathbf{b}_i)$ класса Леннарда – Джонса m -6 с тремя параметрами $b_1 = d$ – диаметр столкновения, $b_2 = \varepsilon$ – глубина потенциальной ямы, $b_3 = m$ – показатель отталкивательной ветви. Выполненные ранее расчеты [9.1,9.2] показали, что для паров ртути следует ожидать мягкого потенциала парных меж-атомных взаимодействий с показателем $m \approx 9$ вместо традиционного значения $m=12$. Известна диссертация Р. Reipert [9.5], в которой автор приводит значения второго $B(T^*)$, третьего $C(T^*)$ и четвертого $D(T^*)$ вириальных коэффициентов в зависимости от приведенной температуры $T^* = kT/\varepsilon$ для потенциалов Леннарда- Джонса не только при $m = 12$, но и при $m = 9, 12, 18$. Это позволило варьировать вириальные коэффициенты принятого уравнения состояния в широкой области изменения параметров потенциалов d , ε , m и находить оптимальные значения последних при аппроксимации опытных данных.

Приведенные значения третьего и четвертого вириальных коэффициентов рассчитаны в [9.5] в приближении аддитивности многочастичных взаимодействий. Однако в последние годы на примере аргона и ксенона было показано при анализе третьего вириального коэффициента, что учет неаддитивности трехчастичного потенциала дает вклад до 30% к рассчитываемой величине $C(T)$. В то же время в работе [9.6] было показано, что именно для потенциалов Леннарда- Джонса 9-6 поправки на неаддитивность к третьему вириальному коэффициенту за счет сил притяжения и отталкивания взаимно компенсируют друг друга, в то время как для потенциала Леннарда- Джонса 12- 6 такой эффект не наблюдается. Это дало основание в вириальном уравнении состоянии ртутного пара, в первом приближении, поправки на неаддитивность непарных взаимодействий не рассматривать и использовать «стандартные» значения коэффициентов $C(T^*)$ и $D(T^*)$ [9.5].

Три параметра потенциала d , ε , m были найдены, наряду с другими параметрами (см. ниже), в результате совместной статистической обработки с помощью весового нелинейного метода наименьших квадратов следующих совокупностей опытных данных:

- PVT- данных для перегретого ртутного пара из трех работ: Сенченкова А.П. и соавторов [9.7], Наурзакова С.П. и соавторов [9.8], Götzlaff W. et. al [9.3];
- данных Кожевникова В.Ф. и соавторов [9.8] по скорости звука в паре на изобарах 30 и 60 МПа при температурах 1276-1900 К;

- данных по давлению насыщенного пара $p_{нас}(T)$ в интервале температур 200- 1370 °С [9.1,9.3] включая вторичную реперную точку МПТШ- 68 – нормальную точку кипения ртути при $t = 356.540$ °С [9.1];
- справочных данных о вязкости разреженного пара в интервале температур 400-1500 К [9.2], представляющих собой результат обобщения значительного массива опытных данных;
- значений теплоемкости жидкой фазы вдоль линии насыщения $C'_s(T)$ частично из монографии [9.1] при температуре < 800 °С, а при более высокой температуре значений, полученных пересчетом опытных данных $C_p(p, T)$ из работы [9.10] (см. ниже).

Расчет давлений насыщения $p_{нас}(T)$ проводился на основе равенства потенциалов (энергий) Гиббса сосуществующих жидкости и пара. Соответствующая методика применительно к ртути описана в [9.1,9.2]. Потенциал Гиббса насыщенной жидкости находился интегрированием вдоль линии насыщения по температурам от $T_{пл}$ до T модели теплоемкости $C'_s(T, \mathbf{b}_c)$, а потенциал Гиббса для насыщенного пара с помощью вириального уравнения состояния. Включение давлений насыщения в процедуру статистической обработки расширило число варьируемых параметров до восьми (3+5), включая значение теплоты сублимации пара $b_4 = \Delta_s H_0$ при 0 К, значение энтропии твердой фазы в точке плавления $b_5 = S'_{пл}$ и три параметра $\mathbf{b}_c = [b_6, b_7, b_8]$ в выражении для теплоемкости C'_s .

Опытные PVT-данные ртутного пара имеют относительно высокие погрешности определения 2- 10%. Поэтому использование опытных данных $p_{нас}(T)$ имело принципиальное значение для построения термического уравнения состояния, с одной стороны, а процедура совместной обработки данных обеспечивала согласование свойств жидкости и пара на линии насыщения, с другой.

В результате аппроксимации опытных данных были найдены параметры $b_1 - b_8$, из числа которых ниже приводятся параметры, имеющие физический смысл, совместно с оценками их среднеквадратических погрешностей :

$$b_1 = d = 2.798 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$b_2 = \varepsilon = 818.4 \pm 50 \text{ К}$$

$$b_3 = m = 8.4 \pm 0.6$$

$$b_4 = \Delta_s H_0 = 64530 \pm 42 \text{ Дж/моль}$$

$$b_5 = 59.355 \pm 0.12 \text{ Дж/(моль К)}$$

Модель теплоемкости C'_s включала пять параметров, но на рассматриваемом массиве данных только три параметра $b_6 - b_8$ оказались значимыми. Найденные параметры $b_1 - b_5$ в пределах погрешностей определения согласуются с соответствующими оценкам из [9.1,9.2], что свидетельствует об устойчивости используемых процедур и моделей.

На основе рассмотренных моделей и найденных параметров рассчитаны: (1) таблица термодинамических свойств жидкости и пара на линии насыщения в интервале температур 200-1380 °С (0.0023-124.3 МПа), (2) таблицы термодинамических свойств перегретого пара, которые сверху ограничены изохорой 3 г/см³, (3) таблицы кинетических коэффициентов разреженного пара (вязкость, теплопроводность, коэффициент самодиффузии) при температурах 200-1800 °С, которые практически совпадают с таблицами справочных данных [9.2].

Для оценки начального участка влияния давления на кинетические коэффициенты, в первом приближении, можно использовать приведенные *вязкостный* $B_\eta(T^*)$ и *теплопроводностный* $B_\lambda(T^*)$ вириальные коэффициенты, которые рассчитаны для потенциала Леннарда-Джонса 12-6 (и только 12-6) [9.11]. Термодинамические свойства ртути на линии насыщения приведены в Таблице 9.1a - p_s (МПа), $V'(10^{-5} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1})$, $V'' (\text{м}^3 \text{ кг}^{-1})$, h' , h'' , r (кДж кг⁻¹), s' и s'' (кДж кг⁻¹ К⁻¹) и Таблице 9.1b - C'_s, C''_p, C''_v (кДж кг⁻¹ К⁻¹), a'' (м с⁻¹).

Введенная в справочник расчетная программа PROPERTY вычисляет и передает в файл значения свойств как на линии насыщения, так и в однофазной области.

Описание программы PROPERTY можно посмотреть в файле PROPERTY_descr

Литература

1. Вукалович М.П., Иванов А.П., Яковлев А.Т., Фокин Л.Р. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971 (1973).
2. Фокин Л.Р., Люстерник В.Е. Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД 57-83. Ртуть. Коэффициенты вязкости, теплопроводности, самодиффузии и второй вириальный коэффициент в диапазоне температур 400- 2000 К при низких давлениях в газообразном состоянии. М.: Изд-во стандартов, 1985.
3. Götzlaff W., Schöenherr G., Hensel F. Thermopower and conductivity behavior near the gas-liquid critical point of mercury. Z. phys. Chem. Neue folge, 1988, v. 156, pp. 219-224.
a) Götzlaff W. Doctoral Thesis. Univ. Marburg, 1988.
4. Hensel F., Uchtmann H. The metal-insulator transition in expanded fluid metals. Ann. Rev. Phys. Chem., 1989, v. 40, pp. 61-83.
5. Reipert P. Zustandgleichungen für die gemischen von gasformigen He, Ne und Ar. Diss.- Univ. Stuttgart, 1978.
6. Sherwood A.E., DeRocco A.E., Mason E.A. Nonadditivity of intermolecular forces effects on the third virial coefficient. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, №8, pp. 2984- 994.
7. Кикоин И.К., Сенченков А.П. Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0-2000 °С и давлений 200-5000 атмосфер. Физика металлов и металловедение, 1967, т. 24, №5, стр. 843- 858.

8. Кикоин И.К., Сенченков А.П., Наурзаков С.П., Гельман Э.П. Переход металл-неметалл в плотном металлическом паре. Препринт ИАЭ-2310. М.: Институт атомной энергии, 1973.

а) Kozhevnikov V.F., Naurzakov S.P., Senchenkov A.P. Thermodynamic properties of cesium in the liquid phase and in the vicinity of the critical point. Appendix. The experimental values of the density of mercury. J. Moscow Phys. Soc., 1991, т. 1, стр. 171-197.

9. Kozhevnikov V.F., Arnold D.I., Briggs M.E., Naurzakov S.P., Viner J.K., Taylor P.C. A pulsed phase-sensitive technique for acoustical measurements. J. Acoust. Soc. Amer., 1999, v. 106, №6, pp. 3424- 3433.

10. Levin M., Schmutzler R.M. Heat capacity of mercury at sub- and super-critical regions. J. Non-Cryst. Solids, 1984, v. 61/62, pp. 83- 88.

11. Rainwater J.C. On the phase space subdivision of the second virial coefficient and its consequences for kinetic theory. J. Chem. Phys., 1984, v. 81 №1, pp. 495- 510.