

Д. А. Гаврюшенко

Вплив радіаційного опромінення на характеристики фазових переходів у рідинних системах

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Показано, що дія радіаційного опромінення на рідинну систему призводить до зменшення конфігураційної ентропії, що, в свою чергу, викликає зміни хімічних потенціалів компонентів рідкої системи, а також хімічних потенціалів співіснуючих з нею фаз. Продемонстровано, що зміна термодинамічних потенціалів під дією радіаційного опромінення з необхідністю призводить до зсуву точок фазових переходів першого роду. Наведено оцінки цих зсувів.

Створення ядерних енергетичних установок нового покоління вимагає подальшого розвитку радіаційної фізики й радіаційного матеріалознавства. Насамперед, це зумовлено фізичними процесами, що відбуваються в таких установках, і, як наслідок, використанням якісно інших конструкційних матеріалів. Особливе місце серед ядерних реакторів нового покоління займають рідкосольові ядерні реактори, паливом для яких є радіоактивний розплав, а саме: хімічні сполуки радіоактивного елемента (урану або плутонію) із фтором, розчинені в розплаві неорганічних солей (Li, Na, KF й ін.) [1].

У рідкосольових ядерних реакторах тепло генерується прямо в розплавленій солі, яка одночасно є і паливом, і теплоносієм, тому важливо детально дослідити особливості процесів теплопередачі та інших процесів переносу в таких системах як у штатних, так і нештатних режимах роботи реактора, адже одною з головних переваг таких систем повинна бути повільна реакція на зростання температури. Також важливо знати тиск парів розплавлених солей та їх радіаційну стабільність [2].

Крім того, часто радіаційному опроміненню піддаються різні біологічні системи. Протягом багатьох років вивчається вплив іонізуючого опромінення на живі організми, тканини, клітини тощо. Проте в цих дослідженнях не приділяється достатньої уваги впливу радіаційного опромінення саме на рідини, які містяться в біологічних об'єктах, хоча цей вплив може бути істотним.

Оскільки радіаційне опромінення призводить до зміни термодинамічних властивостей рідини, а саме до зміни хімічного потенціалу рідини та її компонентів під дією опромінення, то воно повинно призвести також до зміни характеристик фазових переходів першого роду в таких системах під дією радіаційного опромінення, зокрема до зсуву температури та тиску фазових переходів у випадку врахування ентропійного фактора в хімічному потенціалі системи. Крім того, зміна хімічних потенціалів в цьому випадку з необхідністю повинна призвести до відповідної зміни розчинності твердих тіл у рідині.

Зміна характеристик фазово-структурних перетворень під опроміненням із необхідністю проявляється в зміні термодинамічних характеристик речовини. Саме ця зміна та деякі її наслідки буде розглянуто нижче.

Стан речовини, що знаходиться під опроміненням, не є рівноважним, опромінення викликає систематичне відхилення від рівноваги. З ростом швидкості генерації квазічастинок,

яка характеризує дію опромінення, це відхилення зростає. При цьому рівноважний стан, що реалізується при відсутності опромінення, змінюється і утворює сукупність станів, які називають термодинамічною гілкою. У скінченному околі рівноважного стану термодинамічна гілка є стійкою, при великих відхиленнях стають значними нелінійні зворотні взаємозв'язки і термодинамічна гілка перестає бути стійкою. В області стійкості термодинамічної гілки, використовуючи гіпотезу про існування локальної рівноваги, можливо однозначно ввести локальні термодинамічні функції і розглядати фазові переходи в рамках співвідношень термодинаміки [3].

Розглянемо вплив опромінення на протікання можливих фазових переходів першого роду в рідинах, таких як кипіння і кристалізація. Температура T_0 та тиск p_0 відповідного фазового переходу визначаються умовами термодинамічної рівноваги, які набувають вигляду рівняння для кипіння

$$\mu_l(T_0, p_0) = \mu_g(T_0, p_0) \quad (1)$$

та рівняння для кристалізації

$$\mu_l(T_0, p_0) = \mu_s(T_0, p_0), \quad (2)$$

де $\mu_l(T_0, p_0)$, $\mu_g(T_0, p_0)$ та $\mu_s(T_0, p_0)$ — хімічні потенціали рідини, газу та твердого тіла в точці фазового переходу відповідно.

Нехай під дією постійного в часі та однорідного в просторі джерела опромінення генерується один вид нових квазічастинок (збуджених молекул, точкових дефектів тощо). Залежність хімічного потенціалу незбуджених молекул $\mu_l(T, p, x_l)$ від концентрації останніх x_l має вигляд

$$\mu_l(T, p, x_l) = \mu_{l0}(T, p) + kT \ln[\gamma_l(T, p, x_l)x_l], \quad (3)$$

де $\mu_{l0}(T, p)$ — хімічний потенціал “чистої” рідини (тобто рідини при відсутності радіаційного опромінення); $\gamma_l(T, p, x_l)$ — коефіцієнт активності системи незбуджених молекул. Зауважимо, що формулу (3) записано для випадку, коли під дією радіаційного опромінення генерується лише один вид квазічастинок, але її можна узагальнити і на більш складні випадки.

Враховуючи очевидне співвідношення $x_l + x_{ex} = 1$, де x_{ex} — концентрація квазічастинок, перепишемо формулу (3) у вигляді

$$\mu_l(T, p, x_{ex}) = \mu_{l0}(T, p) + kT \ln \gamma_l(T, p, x_l) + kT \ln(1 - x_{ex}). \quad (4)$$

Для спрощення подальших розрахунків вважатимемо бінарний розчин “незбуджені частинки — збуджені частинки” ідеальним, тобто покладемо $\gamma_l(T, p, x_l) \equiv 1$, що можна зробити, якщо компоненти розчину є досить схожими як щодо їх форми і розміру молекул, так і щодо їх взаємодії. В нашому випадку збуджені і незбуджені молекули не відрізняються формою та розміром, проте їх взаємодія може бути різною, тому далі розглядатимемо випадок малих концентрацій збуджених молекул $x_{ex} \ll 1$. Тоді вираз (4) набуває вигляду

$$\mu_l(T, p, x_{ex}) = \mu_{l0}(T, p) - kT x_{ex}. \quad (5)$$

Аналіз формули (5) вказує на те, що при наявності збуджених молекул з малою концентрацією x_{ex} крива температурної залежності хімічного потенціалу (термодинамічного потенціала

лу Гіббса) рідини завжди зсувається вниз на величину kT_0x_{ex} , що описує відповідне зменшення хімічного потенціалу. Таке ж зменшення хімічного потенціалу при малих значеннях kT_0x_{ex} можна отримати при підвищенні температури на величину δT . Справді,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, x_{ex}} \delta T = kT_0x_{ex} \quad (6)$$

або

$$\delta T = \frac{kT_0}{s(T_0, p_0)}x_{ex}, \quad (7)$$

де s — ентропія, розрахована на одну молекулу. Таким чином, можна ввести ефективну температуру фазового переходу T_{ref} [4]:

$$T_{\text{ref}} = T_0 + \frac{kT_0}{s(T_0, p_0)}x_{ex}. \quad (8)$$

Термодинамічний підхід, розвинутий вище, справедливий для системи, що знаходиться в ізотермічних умовах. Якщо розглядати систему в ізобаричних умовах, то поява збуджених молекул призводить до зміни тиску δp , величина якого задається таким виразом:

$$\delta p = -\frac{kTx_{ex}}{v_l}, \quad (9)$$

де v_l — об'єм, розрахований на одну молекулу. Отже, в цьому випадку можна ввести ефективний тиск фазового переходу p_{ref} :

$$p_{\text{ref}} = p_0 - \frac{kTx_{ex}}{v_l}. \quad (10)$$

Отримані результати щодо зміни значення хімічних потенціалів під дією радіаційного опромінення дозволяють дослідити вплив радіаційного опромінення на явища фізико-хімічної природи, характер протікання яких визначається співвідношеннями між відповідними хімічними потенціалами, а саме: фазові переходи, розчинність, хімічні реакції та просторовий розподіл речовини поблизу твердої поверхні, властивості якої також змінюються під дією опромінення.

Розглянемо зміну характеристик фазових переходів під дією радіаційного опромінення. Як було зазначено вище, умовою фазової рівноваги під час фазового переходу є рівність хімічних потенціалів речовин в обох фазах. При дії радіаційного опромінення при сталому тиску її необхідно переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(T_{\text{ref}}) + kT_{\text{ref}} \ln[\gamma_1(T_{\text{ref}}, (x_{ex})_1)(1 - (x_{ex})_1)] = \\ = \mu_{20}(T_{\text{ref}}) + kT_{\text{ref}} \ln[\gamma_2(T_{\text{ref}}, (x_{ex})_2)(1 - (x_{ex})_2)], \end{aligned} \quad (11)$$

де T_{ref} є новою температурою фазового переходу (в загальному випадку $T_{\text{ref}} \neq T_0$), а індекси один та два відносяться до різних фаз. У випадку, коли $e_{ex} \ll 1$, розчин можна розглядати як ідеальний (тобто вважати, що $\gamma \equiv 1$), і, враховуючи, що $k\delta T = k(T_{\text{ref}} - T_0)$ є величиною одного порядку малості з kT_0x_{ex} , для температурного зсуву отримуємо такий вираз:

$$\delta T = \frac{kT_0^2}{q(T_0, p_0)}[(x_{ex})_2 - (x_{ex})_1], \quad (12)$$

де $q(T_0, p_0)$ — питома прихована теплота фазового переходу.

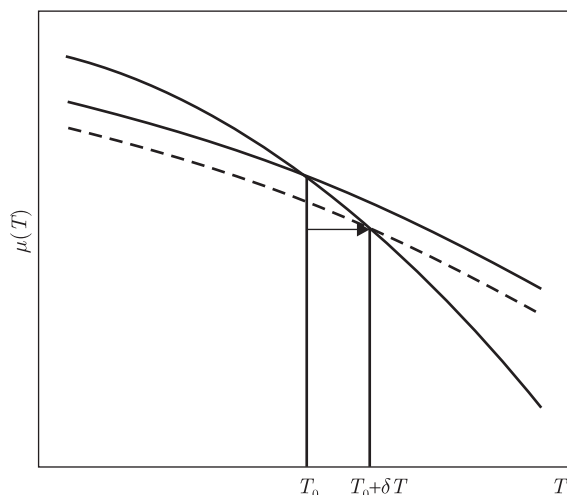


Рис. 1. Зсув температури фазового переходу при сталому тиску, обумовлений ентропійними ефектами при радіаційному опроміненні

Розглянемо випадок фазової рівноваги рідина — пара. Нехай в цьому випадку індекс 2 відноситься до рідкої фази, а індекс 1 — до пари.

Величина концентрації квазічастинок (збуджених молекул) залежить від швидкості їх генерації та швидкості розпаду (тобто часу їх життя). Швидкість генерації збуджених молекул пропорційна густині речовини і перерізу збудження молекул.

У випадку фазової рівноваги “рідина — пара” густина рідини більше густини пари, але час життя збудженого стану молекул пари може бути значно більшим за час життя збудженого стану молекул рідини, наприклад, якщо він визначається зіткненням молекул. Тому для однокомпонентної речовини у випадку, коли час життя збудженого стану молекул пари не перевершує часу життя збудженого стану молекул рідини, виконується співвідношення $(x_{ex})_l > (x_{ex})_g$, тобто температура кипіння збільшується (див. рис. 1). У протилежному випадку може виконуватися співвідношення $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$. Тоді температура кипіння буде зменшуватися.

У випадку багатокомпонентних рідин переріз збудження частинок різних компонентів може бути різним. Тому, якщо випаровуються в основному частинки, які мають більше значення перерізу збудження, може виконуватись умова $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$, і температура кипіння зменшується. Зазначимо, що можливе існування екзотичного випадку $T = T_0$, який реалізується при очевидній умові $(x_{ex})_l = (x_{ex})_g$.

Розглянемо випадок фазової рівноваги “рідина — тверде тіло”. Нехай тепер індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до рідини.

Густини рідкої і твердої фаз речовини та перерізи збудження молекул рідкої і твердої фази практично однакові, але час життя збудженого стану молекул твердої фази, зазвичай, значно менший за час життя збудженого стану молекул рідини. Це пов’язано з тим, що енергія збудження однієї молекули в кристалі може швидко перерозподілятися між іншими молекулами кристала.

Отже, зазвичай, $(x_{ex})_s < (x_{ex})_l$ і тому температура плавлення зменшується. Але, якщо внаслідок деяких причин має місце протилежний випадок, — температура плавлення буде збільшуватися. Також можливе існування випадку $T_{ref} = T_0$, який реалізується при умові $(x_{ex})_s = (x_{ex})_l$.

Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги “газ — тверде тіло”. Тепер індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до газу.

Перерізи збудження молекул однокомпонентної речовини у газовій і твердій фазах практично однакові. Густина твердої фази значно перевищує густину газової фази, але час життя збудженого стану молекул твердої фази зазвичай значно менший за час життя збудженого стану молекул газу.

Тому для однокомпонентної речовини, залежно від конкретних значень швидкості генерації збуджених молекул та швидкості їх розпаду у газовій і твердій фазах, можливі різні співвідношення між кількістю збуджених молекул у цих фазах. Тоді, якщо $(x_{ex})_s > (x_{ex})_g$, то температура сублімації збільшується, а в протилежному випадку — зменшується.

У випадку багатокомпонентних рідин, коли перерізи збудження частинок різних компонент відрізняються, співвідношення між концентраціями збуджених молекул у газовій і твердій фазах для різних компонент також може бути різним. Це дає можливість розділу компонент речовини за допомогою її сублімації під опроміненням.

Умову фазової рівноваги під час фазового переходу під дією радіаційного опромінення при сталій температурі можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \mu_{10}(p_{\text{ref}}) + kT_0 \ln[\gamma_1(p_{\text{ref}}, (x_{ex})_1)(1 - (x_{ex})_1)] = \\ = \mu_{20}(p_{\text{ref}}) + kT_0 \ln[\gamma_2(p_{\text{ref}}, (x_{ex})_2)(1 - (x_{ex})_2)], \end{aligned} \quad (13)$$

де p_{ref} є новим ефективним тиском фазового переходу (в загальному випадку $p_{\text{ref}} \neq p_0$), а індекси 1 та 2 відносяться до різних фаз. Виконуючи описану вище процедуру у випадку, коли $e_{ex} \ll 1$, для зсуву тиску отримаємо такий вираз:

$$\delta p = -\frac{kT_0}{v_2 - v_1} [(x_{ex})_2 - (x_{ex})_1], \quad (14)$$

де v_1 та v_2 — об’єм, що припадає на одну частинку фази 1 та 2 відповідно.

На рис. 2 зображено відповідний зсув тиску фазового переходу першого роду за умови сталої температури.

Якщо індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до рідини (випадок фазової рівноваги рідина — тверде тіло), то тиск плавлення залежно від знака $[(x_{ex})_s - (x_{ex})_l]$, тобто залежно від густини речовини в різних фазах, перерізу збудження молекул різних фаз та часу їх життя, може зменшуватися, збільшуватися або залишатися незмінним.

У випадку фазової рівноваги рідина — пара індекс 2 відноситься до рідкої фази, а індекс 1 — до пари. Тоді, якщо $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$, то тиск кипіння зменшується, а в протилежному випадку — збільшується. Випадок $p_{\text{ref}} = p_0$ реалізується при умові $(x_{ex})_l = (x_{ex})_g$.

Нарешті, розглянемо випадок фазової рівноваги газ — тверде тіло. Нехай в цьому випадку індекс 2 відноситься до твердого тіла, а індекс 1 — до газу. Тоді, якщо $(x_{ex})_s < (x_{ex})_g$, то тиск сублімації зменшується, а в протилежному випадку — збільшується.

У випадку багатокомпонентної речовини знак і величина зміни тиску для різних компонент можуть бути різними, що дає можливість поділу багатокомпонентної речовини на її окремі компоненти.

Підкреслимо, що викликана радіаційним опроміненням зміна температури (при сталому тиску) та тиску (при сталій температурі) в даному випадку призводить і до відповідних структурних змін у речовині, зокрема, до зміни функцій розподілу за координатами в ізобарично-ізотермічному ансамблі [5].

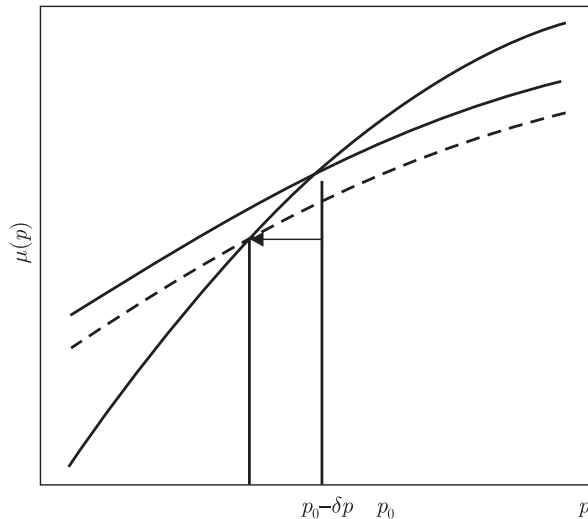


Рис. 2. Зсув тиску фазового переходу при сталій температурі, обумовлений ентропійними ефектами при радіаційному опроміненні

Таким чином, одержані результати дозволяють зробити такі висновки.

1. Дія радіаційного опромінення на рідинну систему призводить до зменшення кофігураційної ентропії, що, в свою чергу, викликає зміни хімічних потенціалів компонентів рідкої системи, а також хімічних потенціалів співіснуючих з нею фаз.

2. Дія радіаційного опромінення призводить до збудження частини молекул різних фаз, що призводить до зменшення хімічних потенціалів.

3. Зміна хімічних потенціалів під дією радіаційного опромінення з необхідністю призводить до зсуву точок фазових переходів першого роду.

4. Залежно від властивостей речовини в різних фазах (густини, перерізу розсіяння та збудження, часу життя збудженої молекули тощо) і характеристик опромінення (типу частинок опромінення, їх спектра, густини потоку та флюенсу) можливий зсув як температури фазового перетворення при сталому тиску, так і відповідного тиску переходу при сталій температурі.

1. Новиков В. М., Игнатъев В. В., Федулов В. И., Чередников В. Н. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 192 с.
2. Бзнуни С. А., Барашенков В. С., Жамкочян В. М. и др. Перспективные электроядерные системы // Физика ЭЧАЯ. – 2003. – 34, № 4. – С. 977–1032.
3. Климонтович Ю. Л. Статистическая теория открытых систем. – Москва: ТОО “Янус”, 1995. – 624 с.
4. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Kulish M. P. et al. Influence of radiation on fluid system physical properties // Physics of liquid matter: modern problems: Proc. 4th Int. conf., Kyiv, 2008. – Kyiv, 2008. – P. 238.
5. Сысоев В. М. Молекулярные функции распределения в изотермическом-изобарическом ансамбле // Физика жидкого состояния. – 1986. – Вып. 14. – С. 84–89.

Д. А. Гаврюшенко

Влияние радиационного излучения на характеристики фазовых переходов в жидкостных системах

Показано, что воздействие радиационного излучения на жидкостную систему приводит к уменьшению конфигурационной энтропии, что, в свою очередь, вызывает изменения химических потенциалов жидкостной системы, а также сосуществующих с ней фаз. Продемонстрировано, что изменение термодинамических потенциалов системы под воздействием радиационного излучения с необходимостью приводит к сдвигу точек фазовых переходов первого рода. Приведены оценки таких сдвигов.

D. A. Gavryushenko

The influence of irradiation on phase transition properties in fluid systems

It is shown that the irradiation decreases the configuration entropy of a fluid system and changes its chemical potentials and those of the coexisting phases. It is demonstrated that a change of the thermodynamic potentials under the action of irradiation results in a change of the points of first-kind phase transitions.