

УДК 533.9.01

Изучение неконгруэнтного фазового перехода в модифицированной кулоновской модели ионной смеси

Н.Е. Строев<sup>1,2</sup>, И.Л. Иосилевский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

Целью данной работы является изучение неконгруэнтности на примере простейшей кулоновской модели ионной смеси. Неконгруэнтность является способностью системы достигать равновесия в процессе поиска минимума термодинамического потенциала путем фазового разделения на подсистемы с различной стехиометрией, поддерживая при этом заданную стехиометрию всей системы в целом и является общим правилом для системы, состоящей из двух и более компонент. Из-за кулоновского взаимодействия в системе появляются свои специальные черты, которые в основном затрагивают условия фазового равновесия (или Гиббса-Гуггенхейма [1,2,3], общие условия для химического, ионизационного и фазового равновесия) и межфазный электростатический потенциал (который называется потенциал Гальвани).

Прототипом для построения модели смеси является ОСП(~) (ОСП - one component plasma, модель однокомпонентной плазмы [1]), при использовании правила LM (linear mixing - линейного смешивания [4]) для получения ВИМ(~) (binary ionic mixture - бинарной ионной смеси). Идеальный газ Ферми электронов взят как фон. В качестве неидеальности учтены ион-ионные корреляции [5] в серии начальных расчетов, а впоследствии и все остальные типы. Условиями равновесия являются равенства температур, давлений и условия Гиббса-Гуггенхейма [2] --- а именно равенства обобщенных электрохимических потенциалов составляющих фаз. Свободная энергия Гельмгольца была выбрана как основополагающая функция [5].

В работе проведены серии расчетов для полностью ионизованной плазмы зарядовых чисел, соответствующих углероду и кислороду. Расчеты проводились с учетом различных корреляций (за основную была взята ион-ионная неидеальность) и при различной стехиометрии. Были вычислены равновесные параметры для нескольких сценариев равновесия и построены соответствующие фазовые диаграммы. Также были построены линии критических точек, которые отличаются в общем неконгруэнтном сценарии и режиме принудительно-конгруэнтного равновесия. Установлены соотношения компонент, при которых критические точки (СР) совпадают с точками максимальной температуры (ТМР) и давления (РМР) (совпадение СР и РМР - при  $M = 0.87$ , СР и ТМР -

при  $M = 3.50$ , где  $M$  - отношение концентрации ионов углерода к концентрации ионов кислорода).

Произведено сравнение полученных результатов с принципиально другими моделями, в которых неконгруэнтность так же играет значительную роль [1,6,7,8]. Показано отсутствие азеотропных свойств. Продемонстрирована зависимость для многих термодинамических величин от стехиометрии, и обнаружен эффект дистилляции, который нарастает с понижением температуры. В работе так же показано поведение потенциала Гальвани в зависимости от модели и режима равновесия.

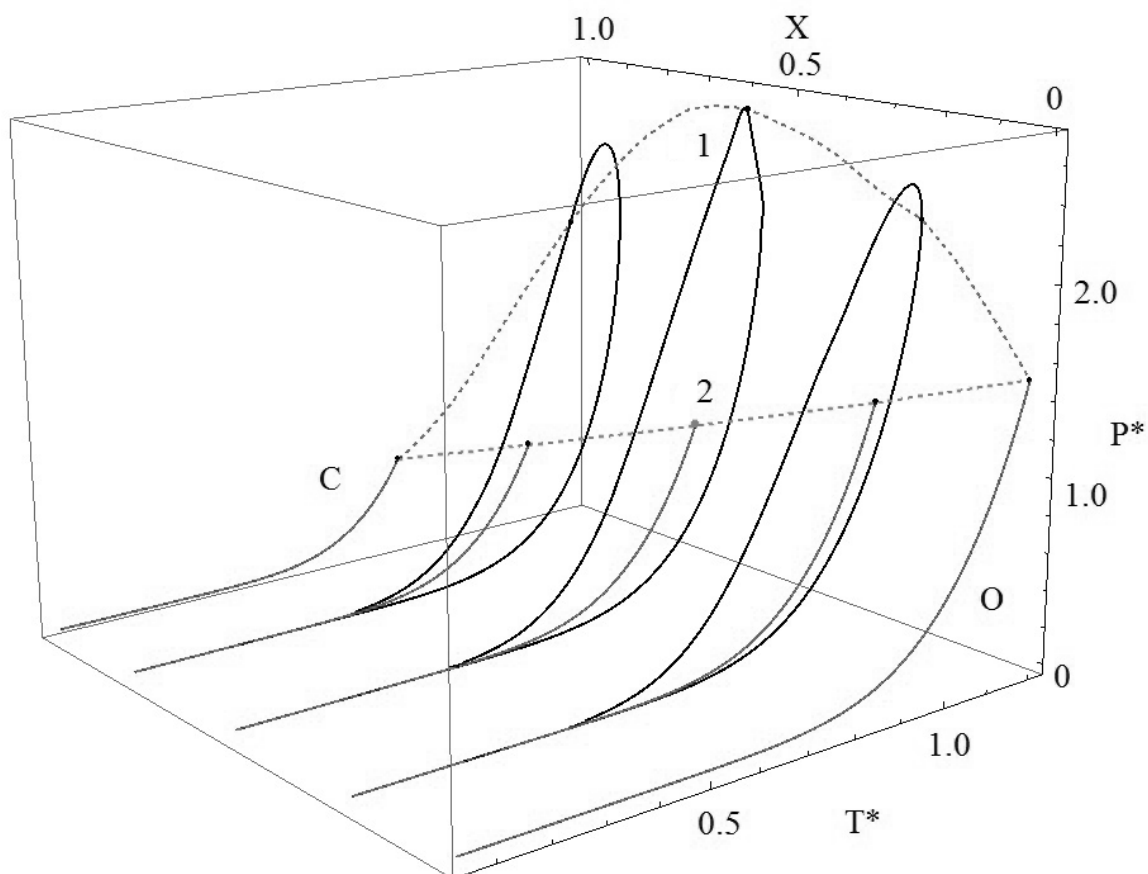


Рис. 1. Фазовые диаграммы для плазмы углерода, кислорода и их смесей с различной пропорцией ионов в координатах  $P^*-T^*-X$ . Серые и черные линии - различные сценарии равновесия. Пунктирные линии 1 и 2 - линии критических точек разных режимов.

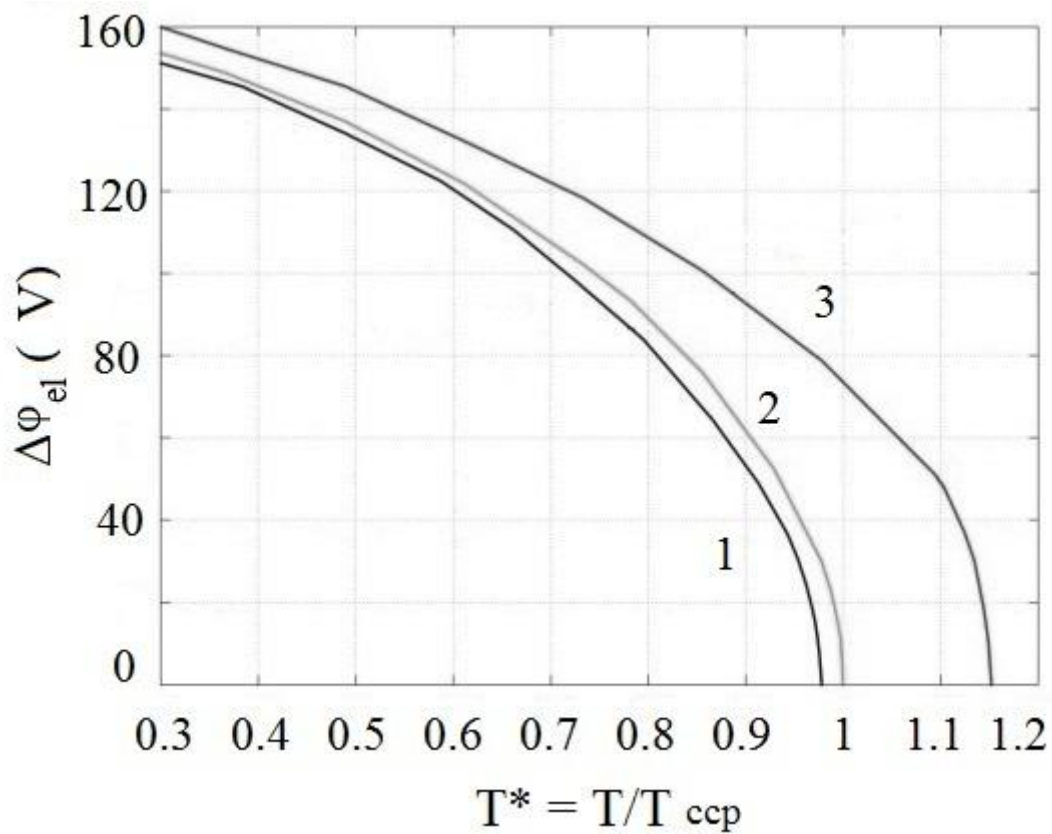


Рис. 2. Зависимость потенциала межфазной границы от нормированной температуры для 1-азота, 2 - смеси С-О в конгруэнтном режиме, 3 - в неконгруэнтном режиме.

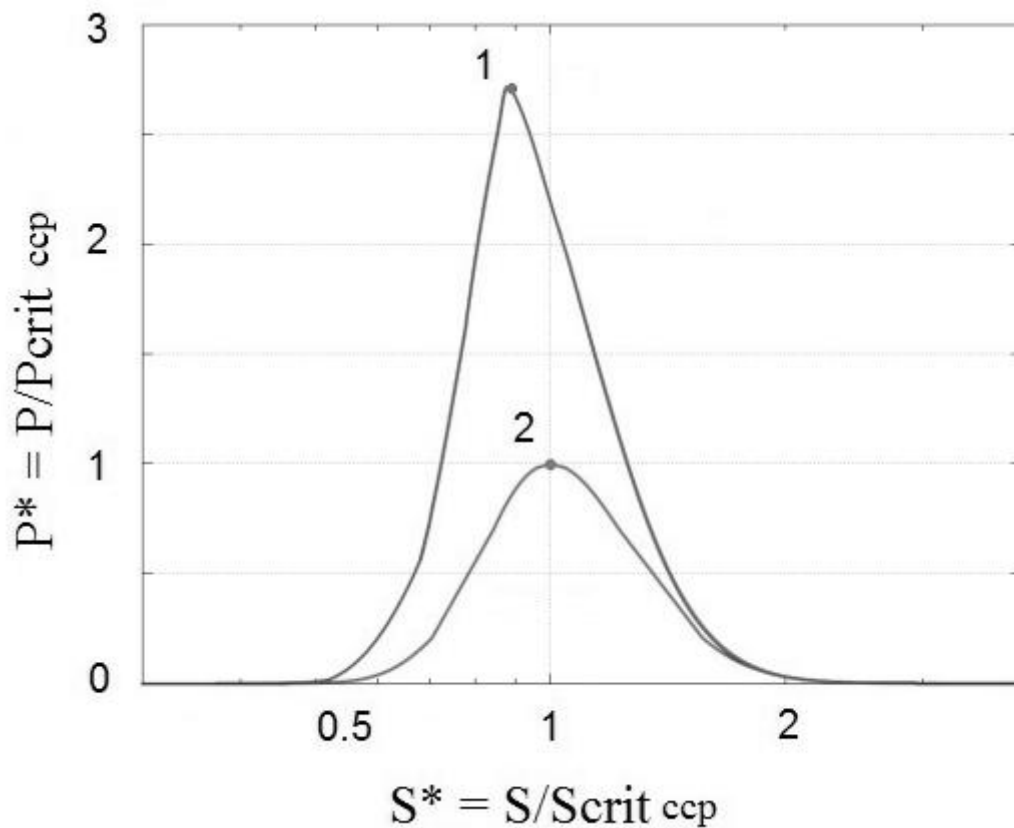


Рис. 3. Зависимость давления от энтропии для 1-неконгруэнтного сценария равновесия, 2 - конгруэнтного для смеси С-О.

## Литература

1. *Iosilevskiy I.* Non-Ideality and Phase Transitions in Coulomb Systems. Lambert Academic Publishing GmbH - Saarbrucken, Germany, 2011. - PP. 235
2. *Guggenheim E.A.* - J. Phys. Chem. - 1929
3. *Иосилевский И.Л.* Эффекты неидеальности в низкотемпературной плазме, Энциклопедия низкотемпературной плазмы. - Т. III-1. М. - ФИЗМАТЛИТ, 2004. с.349-428
4. *Potekhin A., Y., Chabrier G.* - Phys. Rev. E 80,047471. - 2009
5. *Potekhin A., Chabrier G., Rogers F.* - Phys.Rev. E, 79, 016411. - 2009
6. *Iosilevskiy I., Hyland G., Yakub E., Ronchi C.* - Int. Journ. Thermophys. -2001
7. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К.* [и др]. - Известия РАН. Серия "Энергетика", N 5. - 2011
8. *Hempel M., Dexheimer V., Schramm S., Iosilevskiy I.* - Phys. Rev. C 88, 014906. -2013