
**ТЕПЛО- И МАССООБМЕН, СВОЙСТВА
РАБОЧИХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛОВ**

**АППРОКСИМАЦИОННАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ
ЖИДКОГО СВИНЦА ОТ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ДО ТОЧКИ КИПЕНИЯ¹**© 2024 г. Э. В. Усов^а, *, Н. А. Мосунова^а, С. И. Лежнин^а^а *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук,
просп. Академика Лаврентьева, д. 1, г. Новосибирск, 630090 Россия***e-mail: usovev@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 30.05.2024 г.

Проведен анализ соотношений для расчета теплофизических свойств жидкого свинца (далее — свинец) и выбран метод определения его теплоемкости в широком диапазоне температур, в том числе при ее высоких значениях. Это особенно важно для численных исследований при обосновании безопасности проектируемых реакторных установок с жидкометаллическими теплоносителями, таких как БРЕСТ-ОД-300 и БР-1200. Измерение свойств свинца при температурах близких к температуре кипения зачастую затруднено из-за отсутствия надежных методов и материалов, выдерживающих нагревы выше 2273 К. В настоящее время активно развиваются теоретические подходы к расчету свойств простых жидкостей, основанные на фоновой теории. Такие подходы могут применяться для того, чтобы вывести полуэмпирические соотношения для теплоемкости жидкого свинца, которые позволяли бы физически корректно экстраполировать данные в область высоких температур. В связи с этим цель настоящей работы заключается в получении соотношения для вычисления теплоемкости жидкого свинца от точки его плавления до точки кипения на основе современных теоретических подходов. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи. Во-первых, проведен анализ работ различных авторов и выбраны эмпирические формулы, которые дают возможность надежно рассчитать теплоемкость при постоянном объеме c_v (изохорную теплоемкость) для свинцового теплоносителя от точки плавления до 1500 К. Во-вторых, на их основе с использованием фоновой теории построена аппроксимирующая формула, благодаря которой можно физически корректно экстраполировать свойства свинца до точки кипения (2022 К).

Ключевые слова: реактор на быстрых нейтронах, свинцовый теплоноситель, теплоемкость, жидкий металл, фононы, энергия активации, дырочная теория, закон равнораспределения энергии, полуэмпирический подход

DOI: 10.56304/S0040363624700437

Расчет теплоемкости материалов — важная задача при проведении исследований в области обоснования безопасности реакторных установок. Один из материалов, используемых в реакторных установках на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями, — свинец. Он обладает высокой теплопроводностью, по сравнению с водой, и стабилен при высоких температурах, что делает его привлекательным для применения. Однако для расчета аварийных ситуаций в реакторе со свинцовым теплоносителем необходимо иметь данные о его теплоемкости в

широком диапазоне температур. Измерение теплоемкости свинца при высоких температурах является весьма сложной задачей из-за отсутствия надежных методов и материалов, выдерживающих большие нагревы. В связи с этим разработка методов расчета теплоемкости свинца на основе полуэмпирических подходов становится актуальной задачей.

В настоящей работе представлена аппроксимационная формула, опирающаяся на предположение о том, что внутреннюю энергию жидкости по аналогии с внутренней энергией кристаллов в модели Дебая [1] можно вычислить так же, как энергию фононного газа [2]. В отличие от обычных эмпирических формул, которые будут приведены далее, соотношение, предлагаемое в фоновой теории, позволяет точнее и физически корректнее рассчитать теплоемкость жидкостей,

¹ Исследование проведено в рамках государственного контракта № Н.40.241.19.21.1068 от 14.04.2021 на выполнение научно-исследовательских работ “Разработка интегрированных систем кодов нового поколения для разработки и обоснования безопасности ядерных реакторов, проектирования атомных электростанций, создания технологий и объектов ядерного топливного цикла. Этап 2021–2023 годов”.

что особенно важно при экстраполяции формулы в область температур, недоступную экспериментально.

МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОНОННОЙ ТЕОРИИ

В соответствии с определением изохорной теплоемкости, приходящейся на единицу массы, для ее расчета требуется значение средней энергии $\bar{E}$ на одну молекулу (атом) вещества:

$$c_v = N_A (\partial \bar{E} / \partial T)_v / M, \quad (1)$$

где $N_A = 6 \times 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро; M — молярная масса вещества, кг/моль (для свинца 0.2072 кг/моль); T — абсолютная температура, К.

При довольно высоких температурах (когда тепловая энергия $k_B T$ существенно выше расстояния между энергетическими уровнями атома или молекулы ΔE , т.е. $k_B T \gg \Delta E$, где k_B — постоянная Больцмана) действует закон равнораспределения. Так, для кристалла в пределе высоких температур из закона равнораспределения энергии следует закон Дюлонга — Пти для теплоемкости при постоянном объеме, приходящейся на единицу массы, что соответствует трем независимым направлениям распространения акустических колебаний в кристаллической решетке:

$$c_v = 3R/M, \quad (2)$$

где $R = 8.31$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная.

Для металлов вклад в теплоемкость может вносить также электронный газ, но, согласно расчетам [1], теплоемкость электронного газа пропорциональна отношению температуры к температуре Ферми. Так как температура Ферми для свинца равна приблизительно 1×10^5 К, то вклад электронного газа в теплоемкость чрезвычайно мал.

Теплоемкость кристалла хорошо описывается моделью Дебая, в которой колебания кристаллической решетки рассматриваются как набор элементарных возбуждений — фононов, распространяющихся в твердом теле в виде звуковых волн разной поляризации: одной продольной и двух поперечных. Расчеты, выполненные по этой модели, приводят к выражению для средней энергии атома [1] $\bar{E}$, Дж:

$$\bar{E} = 3k_B [3T_D/8 + TD(T_D/T)], \quad (3)$$

где T_D , D — температура и функция Дебая соответственно [1].

Функция Дебая имеет следующие асимптотики:

$$D(x) = \begin{cases} 1 & \text{для } x \ll 1; \\ \pi^4 x^3 / 5 & \text{для } x \gg 1, \end{cases} \quad (4)$$

где $x = T_D/T$.

Для свинца температура Дебая (88 К) обычно существенно ниже рабочих температур (600 К), поэтому $x \ll 1$.

Расчет теплоемкости для жидкостей более сложен, так как движение атомов в них, по предположению Я.И. Френкеля [3, 4], имеет “кочующий” характер, поэтому внутренняя энергия не сводится только к кинетической энергии движения атомов, как в идеальном газе, или к энергии колебаний атомов относительно положения равновесия, как в идеальном кристалле. Такое микроскопическое рассмотрение жидкостей было названо дырочной теорией, так как подобный “кочующий” характер перемещения молекул выглядит как перемещение дырок — областей жидкости, свободных от молекул. В этой теории время, которое молекулы проводят в оседлом состоянии, называется временем релаксации τ_f .

В работах [2, 5, 6] подход Дебая был применен к жидкости с учетом гипотезы Френкеля, согласно которой жидкость ведет себя подобно кристаллу только на временных интервалах, меньших τ_f . Это означает, что в жидкости распространяются волны с частотой большей частоты Френкеля и равной $\omega_f = 2\pi/\tau_f$. С учетом этого предположения и с использованием большого объема экспериментальных данных [2, 5, 6] была обоснована следующая формула:

$$\bar{E} = k_B T \left(1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left[3D\left(\frac{T_D}{T}\right) - \left(\frac{T_f}{T_D}\right)^3 D\left(\frac{T_f}{T}\right) \right], \quad (5)$$

где $\alpha_T = -(\partial \rho_l / \partial T)_p / \rho_l$ — коэффициент объемного термического расширения при постоянном давлении p , 1/К; ρ_l — плотность жидкости, кг/м³; $T_f = \hbar \omega_f / k_B < T_D$ — температура Френкеля, К; $\hbar$ — постоянная Планка, Дж · с.

Время релаксации τ_f может быть найдено из соотношения Максвелла [3]

$$\tau_f = \mu / G_\infty, \quad (6)$$

где μ — динамический коэффициент вязкости жидкости, Па · с; G_∞ — модуль сдвига для волн с частотой, стремящейся к бесконечности, Па.

Так как температуры теплоносителей, представляющие практический интерес, довольно высоки, для функции Дебая можно использовать ее

асимптотику при высоких температурах (4), что существенно упрощает выражение (5):

$$\bar{E} = k_B T \left(1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left[3 - \left(\frac{T_f}{T_D} \right)^3 \right]. \quad (7)$$

Комбинируя соотношения (6) и (7) с учетом температуры Френкеля, можно получить следующую формулу [2, 5, 6]:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= k_B T \left(1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left[3 - \left(\frac{2\pi\hbar G_\infty}{k_B T_D \mu} \right)^3 \right] = \\ &= k_B T \left(1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left[3 - \left(\frac{\tau_D G_\infty}{\mu} \right)^3 \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где $\tau_D = 2\pi\hbar/(k_B T_D)$, с.

Таким образом, удельная изохорная теплоемкость вычисляется как

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{R}{M} \frac{d}{dT} \left\{ T \left(1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left[3 - \left(\frac{\tau_D G_\infty}{\mu} \right)^3 \right] \right\} = \\ &= \frac{R}{M} \frac{d}{dT} \left\{ T \left(1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left[3 - \left(\frac{\mu_D}{\mu} \right)^3 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\mu_D = \tau_D G_\infty$, Па · с.

Поскольку свойства жидкости слабо зависят от давления, в выражение для расчета c_v оно явно не входит. От давления зависят динамический коэффициент вязкости μ и коэффициент объемного термического расширения α_T . В представленной работе свойства свинца рассматриваются при давлении 10^5 Па.

Теплоемкость при постоянном давлении c_p (изобарная теплоемкость) может быть определена с использованием следующих термодинамических формул:

$$c_p - c_v = \alpha_T^2 T v_s^2 (c_v / c_p); \quad (10)$$

$$c_v = c_p^2 / (c_p + \alpha_T^2 T v_s^2), \quad (11)$$

где v_s — скорость звука, м/с.

Формулы (9)–(11) можно применять для аппроксимации удельной изохорной теплоемкости жидких металлов на основе экспериментальных значений и экстраполяции теплоемкости в область высоких температур, недоступных для практических исследований, с помощью (9). Далее будут приведены результаты использования представленной методики для расчета теплоемкости свинца.

ВЫБОР СИСТЕМЫ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ИНТЕРПОЛЯЦИОННОЙ ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ СВИНЦА

Поскольку в эксперименте обычно измеряется изобарная теплоемкость, а теоретические методы развиты для расчета изохорной теплоемкости, для аппроксимации существующих эмпирических данных в соответствии с (10) и (11) необходимо знать плотность, коэффициент объемного термического расширения и динамический коэффициент вязкости жидкого свинца, а также скорость звука v_s в этой среде. В этом разделе анализируются существующие подходы к прогнозированию этих свойств в широком диапазоне значений, основные из которых следует рассмотреть подробнее, так как они понадобятся в дальнейшем [7–14].

Коэффициент объемного термического расширения рассчитывается как производная плотности от температуры. В обзорной работе [7] предложены следующие соотношения для расчета теплоемкости при постоянных давлении, плотности и динамическом коэффициенте вязкости жидкого свинца и неизменной скорости звука в нем:

$$c_p(T) = (176.2 - 4.923 \times 10^{-2} T + 1.544 \times 10^{-5} T^2 - 1.524 \times 10^{-6} T^{-2}) \pm 10\% \quad (12)$$

при $600.6 \leq T \leq 2021$ К;

$$\rho_l(T) = (11441 - 1.2795T) \pm 1\% \quad (13)$$

при $600.6 \leq T \leq 2021$ К;

$$v_s(T) = (1953 - 0.246T) \pm 2\% \quad (14)$$

при $600.6 \leq T \leq 1500$ К;

$$\mu(T) = [4.55 \times 10^{-4} \exp(1069/T)] \pm 5\% \quad (15)$$

при $600.6 \leq T \leq 1473$ К.

В [8] приведены данные по теплоемкости и плотности жидкого свинца, аналогичные выражениям из [7], а также для скорости звука:

$$v_s(T) = 1791 - 0.27(T - 600.6) + 7.95 \times 10^{-5} (T - 600.6)^2 \quad (16)$$

при $600.6 \leq T \leq 1900$ К.

В [9] представлены следующие соотношения:

$$c_p(T) = [136.7 + (3.946 \times 10^6 / T^2)] \pm 1.82\% \quad (17)$$

при $600 \leq T \leq 2020$ К;

$$\rho_l(T) = (11441 - 1.247T) \pm 0.29\% \quad (18)$$

при $600 \leq T \leq 1975$ К;

$$\nu_s(T) = (1968 - 0.258T) \pm 1.12\% \quad (19)$$

при $600 \leq T \leq 2000$ К;

$$\mu(T) = [0.868 \times 10^{-3} + 0.014 \exp(-T/291.3)] \pm 2.38\% \quad (20)$$

при $600 \leq T \leq 1470$ К.

В [10] расчет предлагается проводить по формулам

$$c_p(T) = 175.1 - 0.04961T - 1.524 \times 10^5 T^{-2} + 1.985 \times 10^{-5} T^2 - 2.099 \times 10^{-9} T^3 \quad (21)$$

при $600.6 \leq T \leq 1300$ К;

$$\rho_l(T) = (11\,200.23 - 0.66285T - 0.55397 \times 10^{-3} T^2 + 0.17453 \times 10^{-6} T^3) \pm 0.3\% \quad (22)$$

при $600.6 \leq T \leq 1500$ К;

$$\nu_s(T) = (1921.79 - 0.12464T - 0.09531 \times 10^{-3} T^2) \pm 0.2\% \quad (23)$$

при $650 \leq T \leq 1000$ К;

$$\mu(T) = [4.55 \times 10^{-4} \exp(1069/T)] \pm 5\% \quad (24)$$

при $650 \leq T \leq 1400$ К.

В [11] предложены другие соотношения:

$$c_p(T) = 280.4305 + 60.1994 \times 10^{-3} T - 5.4425T^{0.5} - 855.695T^{-0.5} \quad (25)$$

при $1000 \leq T \leq 5000$ К;

$$\rho_l(T) = (11.375 \times 10^3 - 11.482 \times 10^{-1} T - 0.53274 \times 10^{-4} T^2 + 6.4456 \times 10^{-9} T^3) \pm 0.92\% \quad (26)$$

при $600.6 \leq T \leq 1600$ К.

В 2023 г. появились новые надежные данные о значении теплоемкости при постоянном давлении в диапазоне температур от точки плавления (600.6 К) до 1300 К [12]:

$$c_p = 144.3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \quad (27)$$

при $600.6 \leq T \leq 1300$ К.

Также следует привести формулу для динамического коэффициента вязкости из работы [13], которая используется для оценки теплоемкости свинца в [2]:

$$\mu(T) = [7.3 \times 10^{-4} \exp(440.1/T)] \pm 1\%. \quad (28)$$

Для определения изобарной теплоемкости в отечественных программных средствах для анализа тяжелых аварий в проектируемых реакторных установках со свинцовым теплоносителем применяется соотношение, аттестованное в КАСД [14]

ρ_l , кг/м³

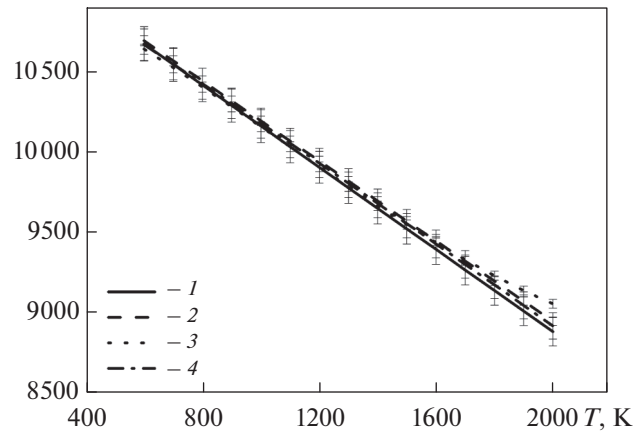


Рис. 1. График зависимости плотности жидкого свинца ρ_l от температуры T .

Исследовательская работа: 1 – [7]; 2 – [9]; 3 – [10]; 4 – [11]. “Усы” – заявленные погрешности

(Комиссия по аттестации справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов в области атомной энергии Госкорпорации “Росатом”):

$$c_p = 143.7 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \pm 5\% \quad (29)$$

при $630 \leq T \leq 1300$ К.

Для вычисления динамического коэффициента вязкости в КАСД рекомендуется использовать формулу (15) из [7], для скорости звука – формулу (23), а для плотности – формулу (22) из [10]. Графики зависимостей, построенных по указанным формулам для расчета ρ_l , ν_s , c_p , μ и α_T , приведены на рис. 1–5.

Как можно увидеть на рисунках, данные, полученные по различным соотношениям, для плотности и изобарной теплоемкости с учетом погрешности формул согласуются между собой. Для скорости звука согласие расчетов по разным формулам гораздо хуже. В широком диапазоне значений практически совпадают данные по скорости звука, определенные по двум формулам: (15) из [7, 9, 10, 14] и (19) из [9]. От них сильно отличаются данные из [8] и [10], которые находятся вне заявленных температурных диапазонов [см. формулы (16) и (23)].

Значения динамического коэффициента вязкости, полученные по формуле (28) из [13], которая была использована авторами [1–6] для оценки теплоемкости свинца, существенно расходятся с современными данными (15), представленными в [7, 9, 10], для области низких температур вблизи точки плавления. По всей видимости, при постановке эксперимента [13] не были учтены факторы,

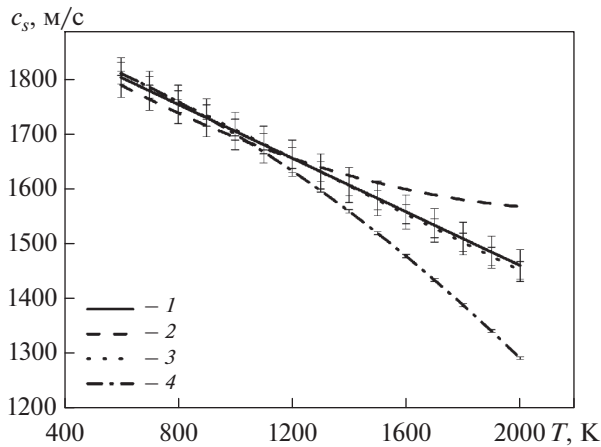


Рис. 2. График зависимости скорости звука v_s в жидком свинце от температуры T . Обозначения см. рис. 1

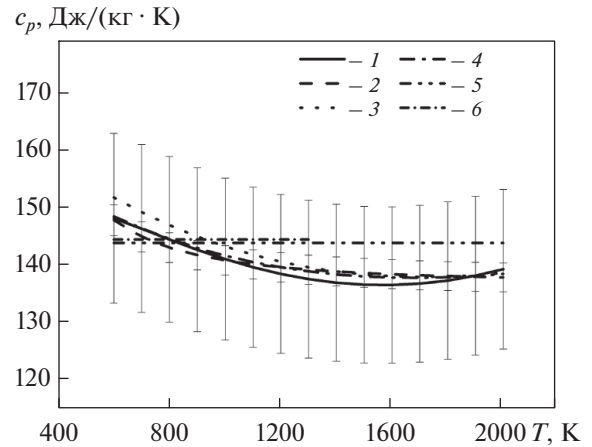


Рис. 4. График зависимости теплоемкости жидкого свинца c_p от температуры T при постоянном давлении. Исследовательская работа: 1 – [7]; 2 – [9]; 3 – [10]; 4 – [11]; 5 – [14]; 6 – [12]. “Усы” – заявленные погрешности

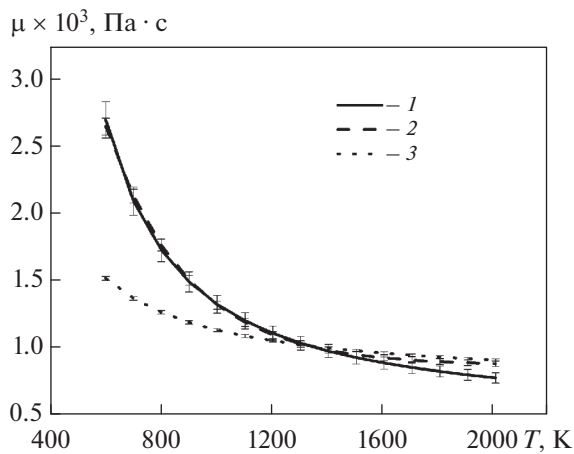


Рис. 3. График зависимости динамического коэффициента вязкости жидкого свинца μ от температуры T . Исследовательская работа: 1 – [7]; 2 – [9]; 3 – [13]. “Усы” – заявленные погрешности

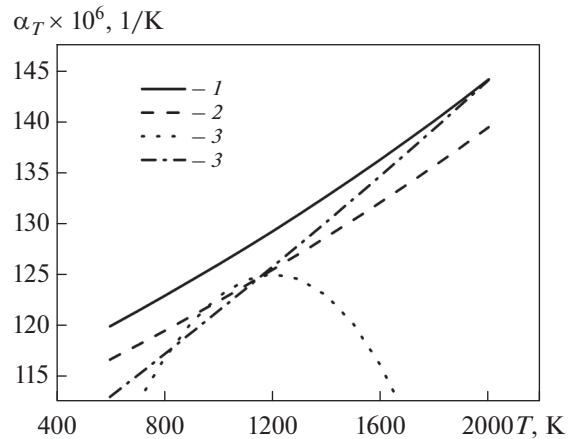


Рис. 5. График зависимости коэффициента объемного термического расширения жидкого свинца α_T от температуры T . Обозначения см. рис. 1

которые приводили к систематическим ошибкам при измерении данных. По этой причине интерполяционные формулы из [2] для теплоемкости не используются в настоящей работе.

Преимуществом формулы (9) для оценки изобарной теплоемкости является то, что она опирается на базовые физические законы. Этот факт позволяет в формуле (9) использовать всего один подгоночный параметр – μ_D , а также экстраполировать ее в область высоких температур при правильно подобранном выражении для динамического коэффициента вязкости. В соответствии с дырочной теорией [2] время релаксации (6), а

значит, и вязкость жидкости должны быть пропорциональны $e^{E_a/(RT)}$, где E_a – высота потенциального барьера, или энергия активации, необходимая для перехода молекулы в новое положение равновесия – образование дырки. Формулы (15) и (28) имеют экспоненциальный вид. Рекомендуемая в КАСД и выбранная в настоящей работе формула для расчета вязкости свинца (15) из [7] позволяет экстраполировать данные в область высоких температур.

Как можно увидеть на рис. 5, коэффициенты объемного температурного расширения свинца, вычисленные по соотношениям (13), (18), (26),

возрастают при увеличении температуры. В то же время соотношение (22), рекомендуемое КАСД, предсказывает падение коэффициента объемного расширения при температурах выше 1200 К, что отличается от всех других предположений.

Для того чтобы построить аппроксимационную формулу, подходы, представленные разными авторами, должны удовлетворять трем критериям:

содержать данные о теплоемкости (обычно это изобарная теплоемкость);

позволять с помощью формулы (11) определять c_v , для расчета которой в последнее время были предложены теоретические модели;

обладать нужным характером поведения предсказываемых свойств жидкого свинца (динамической вязкостью, скоростью звука и коэффициентом термического расширения) вне заявленного диапазона применимости.

Этим трем критериям соответствуют только данные из работы [7]. Поэтому для экстраполяции теплоемкости в область высоких температур рекомендуется использовать соотношения (13)–(15).

Стоит отметить, что в [10] приведены формулы, которые в диапазоне температур до 1200 К позволяют с хорошей точностью рассчитать теплоемкость и объемное термическое расширение свинца, а также скорость звука в нем. На сегодняшний день данные по теплопроводности из [10] представляются наиболее надежными. Их недостаток, по сравнению со значениями из [7], является меньший диапазон применимости по температуре свинца.

СООТНОШЕНИЕ, РЕКОМЕНДУЕМОЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОГО СВИНЦА ОТ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ДО ТОЧКИ КИПЕНИЯ

Для построения аппроксимационной формулы для теплоемкости свинца было использовано соотношение (9) после подстановки в него выражения для вязкости (15):

$$c_v = (R/M)(1 + \alpha_1 T)[3 - \alpha_2 \exp(-3E_a/T)] - \alpha_2 (3E_a/T^2) \exp(-3E_a/T)(T + 0.5 \alpha_1 T^2). \quad (30)$$

При выведении формулы энергия активации E_a и коэффициенты α_1 , α_2 выступают в качестве настроечных параметров, которые определяются с помощью метода наименьших квадратов на основе данных по теплоемкости при постоянном объеме, вычисленных с помощью (12)–(14) и (11) из [7].

На рис. 6 представлены данные по теплоемкости жидких свинца и натрия (еще одного теплоносителя реакторов на быстрых нейтронах), полученные с помощью интерполяционной формулы. Теплоемкость вычислялась по исход-

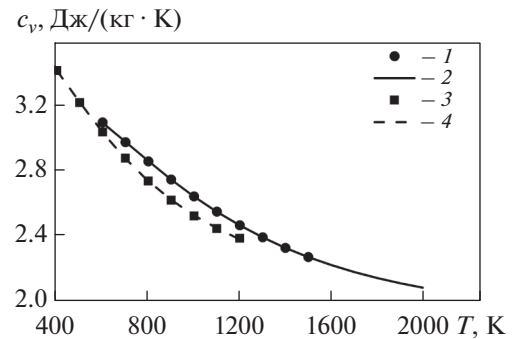


Рис. 6. Изохорная теплоемкость жидких свинца и натрия c_v при различных значениях температуры T . 1, 3 — данные для свинца и натрия из работы [7]; 2, 4 — интерполяционная формула (30) для свинца и натрия с коэффициентами (31)

ным данным (12)–(14) в диапазоне температур $600.6 \leq T \leq 1500$ К. Настроечные параметры имеют следующие значения:

$$E_a = 642.7 \text{ К}; \quad \alpha_1 = 3.26 \times 10^{-4} \text{ 1/К}; \quad (31) \\ \alpha_2 = 2.57.$$

Можно заметить (см. рис. 6), что формула (30) хорошо аппроксимирует данные из работы [7] и позволяет экстраполировать их вплоть до точки кипения свинца (2023 К).

Как было указано ранее, в соотношении (5) коэффициент α_1 выступает в роли коэффициента термического расширения α_T , который для жидких металлов имеет порядок 10^{-4} 1/К, что близко к приведенному в (31) значению. Коэффициент α_2 — безразмерный параметр, подразумевающий отношение динамических коэффициентов вязкости $(\mu_D/\mu)^3$ [см. (9)], значение которого должно быть того же порядка, что и в формуле (31). Наконец, E_a — энергия активации, выраженная в единицах абсолютной температуры. Согласно формулам (15) и (28), для свинца E_a должна быть близка к 1000 К, что по порядку совпадает с полученным значением [см. (31)].

Как можно увидеть на рис. 6, теплоемкость при постоянном объеме убывает монотонно с ростом температуры. Данное поведение универсально, оно характерно для многих простых жидкостей: жидких благородных газов и различных жидких металлов (олово, натрий, индий, ртуть) [15, 16] — и, согласно [1], объясняется уменьшением числа фононов с поперечной поляризацией вследствие сокращения времени релаксации τ_f при росте температуры жидкости.

Такое поведение кажется противоречащим поведению теплоемкости при постоянном давлении для свинца, если основываться на данных КАСД [14] и последних опубликованных в работе [12] результатах, в соответствии с которыми теплоемкость в диапазоне температур от 600 до 1300 К постоянна в пределах 5%-ной погрешности (см. рис. 4). По всей видимости, такое поведение связано с тем, что наряду со снижением теплоемкости c_v при увеличении температуры жидкости происходит рост коэффициента объемного термического расширения α_T (см. рис. 5), компенсирующего уменьшение c_v , согласно (10) и (11).

Формула (30) с коэффициентами (31) аппроксимирует данные, полученные с помощью (12)–(14), с погрешностью меньшей 0.2% (см. рис. 6). Заявленная погрешность формул (12)–(14) составляет 10, 1 и 2% соответственно. Поэтому погрешность изохорной теплоемкости, оцененная с помощью (12)–(14), также равна приблизительно 10%. Таким образом, формула (30) при коэффициентах (31) аппроксимирует, а значит, и экстраполирует данные (12)–(14) с погрешностью около 10%. Значение c_p , восстановленное по c_v , из тех же соображений должно обладать такой же погрешностью (примерно 10%). Использование аппроксимационной формулы, функциональный вид которой теоретически обоснован, позволяет надеяться, что погрешность прогнозного расчета теплоемкости в области экстраполяции не превысит заявленных 10%, что вполне достаточно для анализа тяжелых аварий.

Для демонстрации работоспособности предложенная методика была выбрана для аппроксимации данных по теплоемкости жидкого натрия (см. рис. 6). Для оценки свойств применялись данные из [17] (при давлении 10^5 Па). Полученные значения настроечных параметров оказались равны

$$E_a = 3071.7 \text{ К}; \quad \alpha_1 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ 1/К}; \quad \alpha_2 = 3.0. \quad (32)$$

Погрешность аппроксимации данных из [17] не превышает 0.5%.

ВЫВОДЫ

1. В результате анализа современных теоретических подходов к расчету теплоемкостей простых жидкостей предложены соотношения, описывающие теплоемкость жидкого свинца.

2. Эти соотношения позволяют экстраполировать данные по теплоемкости свинца от точки его плавления вплоть до точки кипения, так как они основаны на микроскопическом рассмотрении тепловых процессов в жидкости.

3. Полученная интерполяционная формула оказалась эффективной для расчета изохорной теплоемкости жидкого натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. 3-е изд., испр. М.: Наука, 1976.
2. Bolmatov D., Brazhkin V.V., Trachenko K. The phonon theory of liquid thermodynamics // Sci. Reports. 2012. V. 2. Article No. 421. <https://doi.org/10.1038/srep00421>
3. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975.
5. Brazhkin V.V., Trachenko K. Collective excitations and thermodynamics of disordered state: new insights into an old problem // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. Is. 39. P. 11417–11427. <https://doi.org/10.1021/jp503647s>
6. Trachenko K., Brazhkin V.V. Heat capacity at the glass transition // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 014201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.014201>
7. Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies. OECD-NEA, 2015.
8. Sobolev V.P., Schuurmans P., Benamati G. Thermodynamic properties and equation of state of liquid lead and lead–bismuth eutectic // J. Nucl. Mater. 2008. V. 376. Is. 3. P. 358–362. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.030>
9. Расчетные соотношения для определения термодинамических свойств свинцового теплоносителя / И.А. Чусов, Г.Е. Новиков, Н.А. Обысов, В.Г. Проняев // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов. 2019. № 2. С. 82–90.
10. Савченко И.В., Лежнин С.И., Мосунова Н.А. Рекомендации по значениям и расчетным соотношениям для теплофизических и кинетических свойств жидкого свинца // Теплоэнергетика. 2015. № 6. С. 51. <https://doi.org/10.1134/S0040363615060077>
11. Kozyrev N.V., Gordeev V.V. Thermodynamic characterization and equation of state for solid and liquid lead // Metals. 2022. V. 12. Is. 6. P. 16. <https://doi.org/10.3390/met12010016>
12. Станкус С.В., Хайрулин А.Р., Яцук О.С. Энтальпия и теплоемкость свинца в конденсированном состоянии // Атомная энергия. 2023. Т. 134. Вып. 3–4. С. 124–131.
13. Kanda F. A., Colburn R. P. The absolute viscosity of some lead-tin alloys // Phys. Chem. Liq.: Int. J. 1968. V. 1. Is. 2. P. 159–170.
14. Таблицы рекомендуемых справочных данных в области использования атомной энергии “Теплопроводность, температуропроводность, энтальпия, теплоемкость жидкого свинца в температурном интервале 630...1300 К” и стандартных справочных данных в области использования атомной энергии “Плотность свинца в температурном интервале

- 273.15–1500 K". РСДАЭ 1-2021 / И.В. Савченко, Н.А. Прибатурин, В.Ф. Стрижов, Н.А. Мосунова, С.И. Лежнин (инв. № 5469-Н.4о.241.19.21.1068-3/СД по учету ИБРАЭ РАН). М., 2021.
15. **Chapman T.W.** The heat capacity of liquid metals // Mater. Sci. Eng. 1966. V. 1. Is. 1. P. 65–69. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(66\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(66)90012-7)
16. **Baggioli M., Zaccane A.** Explaining the specific heat of liquids based on instantaneous normal modes // Phys. Rev. E. 2021. V. 104. Is. 1. P. 014103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.014103>
17. **Fink J.K., Leibowitz L.** Thermodynamic and transport properties of sodium liquid and vapor. Argonne, Illinois: Argonne National Laboratory, 1995.

Approximation Formula for Calculating the Heat Capacity of Liquid Lead from the Melting Point to the Boiling Point

E. V. Usov^{a, *}, N. A. Mosunova^a, and S. I. Lezhnin^a

^a Institute for Problems of Safe Development of Nuclear Energy, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: usovev@gmail.com

Abstract—An analysis of the relationships for calculating the thermal properties of liquid lead (hereinafter referred to as lead) was carried out, and the method for determining its heat capacity over a wide range of temperatures, including at high values, was chosen. This is especially important for numerical studies to justify the safety of designed reactor installations with liquid metal coolants, such as BREST-OD-300 and BR-1200. Measuring the properties of lead at temperatures close to the boiling point is often difficult due to the lack of reliable methods and materials that can withstand temperatures above 2273 K. At present, theoretical approaches to calculating the properties of simple liquids based on phonon theory are being actively developed. Such approaches can be used to derive semiempirical relations for the heat capacity of liquid lead that would allow physically correct extrapolation of the data to the high-temperature region. In this regard, the aim of this work is to obtain a relationship for calculating the heat capacity of liquid lead from its melting point to its boiling point based on modern theoretical approaches. To achieve the set goal, the following tasks were solved. Firstly, an analysis of the works of various authors was carried out and empirical formulas were selected that make it possible to reliably calculate the heat capacity at a constant volume c_v (isochoric heat capacity) for a lead coolant from the melting point to 1500 K. Secondly, based on them, using phonon theory, an approximating formula was constructed, thanks to which it is possible to physically correctly extrapolate the properties of lead to the boiling point (2022 K).

Keywords: fast neutron reactor, lead coolant, heat capacity, liquid metal, phonons, activation energy, hole theory, law of equipartition of energy, semiempirical approach