

محاسبه‌ی تعادل فازي توريم با استفاده از مدل واندروالس

محسن نجفی*، مسعود خواجه‌وند

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۳/۲۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۹/۱۳

چکیده: توریم یک آکتینید با عدد اتمی ۹۰ است. توریم طبیعی پرتوزا بوده و اگرچه شکافت‌پذیر نیست اما تحت واکنش هسته‌ای (n, γ) و پرتوزایی به عنصر شکافت‌پذیر اورانیم تبدیل می‌شود. در این مقاله، برخی خواص ترمودینامیکی توریم بررسی شده است. از طرف دیگر، معادله‌ی حالت، ابزار مهم و مناسبی برای بررسی رفتار گرمایی مواد و پیش‌بینی آن‌ها در شرایط مختلف به لحاظ فشار، دما و مقدار است. در حال حاضر معادله‌های حالت مختلفی وجود دارند که می‌توان آن‌ها را به‌طور کلی به صورت نظری، تجربی و نیمه‌تجربی دسته‌بندی کرد. هدف این مقاله مطالعه‌ی برخی تابع‌های ترمودینامیکی توریم در تعادل فاز مایع-بخار نظیر فشار بخار، چگالی‌های مایع و بخار اشباع و آنتالپی تبخیر و انرژی داخلی تبخیر با استفاده از معادله‌های حالت در مدل واندروالس است. در این مدل رفتار ترمودینامیکی مواد حاصل نیروهای جاذبه و دافعه است که خود را به صورت جمع جمله‌های یادشده در ضریب تراکم‌پذیری نشان می‌دهد. در این کار پژوهشی از معادله‌ی حالت واندروالس، معادله حالت برتوله و معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ استفاده شده است. مطالعه‌های ما نشان داد که، داده‌های به دست آمده از معادله‌ی حالت برتوله برای کلیه‌ی تابع‌های مطالعه‌شده به لحاظ کیفی و کمی تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارند.

کلیدواژه‌ها: توریم، تعادل فازي، مدل واندروالس، معادله حالت، توابع ترمودینامیکی

On the calculation of phase equilibrium of Thorium using van der Waals model

M. Najafi*, M. Khajevand

Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

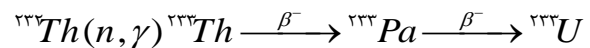
Abstract: Thorium is an actinide substance with an atomic number of 90. Natural thorium is radioactive and, although not fissile, it undergoes a nuclear reaction (n, γ) and then beta radiation into a fissile material of the uranium. In this paper, some thermodynamic properties of the thorium have been investigated. On the other hand, the Equation of State (EOS) is an essential and suitable tool for studying the thermo-physical behavior of the materials and predicting them in different conditions in terms of pressure, temperature and amount. At present, there are different equations of state that can be categorized as theoretically, empirically, and semi-empirical. The purpose of this paper is to study some thermodynamic functions of thorium in liquid-vapor equilibrium such as vapor pressure, saturated liquid and vapor density, enthalpy and internal energy of vaporization using equations of state in the van der Waals model. In this model, the thermodynamic behavior of the materials is due to the contribution of the attractive and repulsive forces, which itself is represented as a sum of the aforementioned statements mentioned above in a compressibility factor. In this research, we use the van der Waals equation, Berthelot equation, and the Radilich- Kwang equation. Our studies show the data obtained from Berthelot equation is in better agreement with experimental data for the studied thermodynamic functions quantitatively and qualitatively.

Keywords: Thorium, Phase equilibrium, Van der Waals model, Equation of state (eos), Thermodynamic functions

*Email: mnajafi@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

توریم یک آکتینید با عدد اتمی ۹۰ است که در سال ۱۸۲۰ توسط شیمی‌دان سوئدی جان جاکوب کشف شد. این عنصر بعداً به نام خدای رعد و برق نام‌گذاری شد. توریم طبیعی شامل یک ایزوتوپ ^{232}Th است که با نیم-عمر 1.4×10^{10} سال با واپاشی همراه است. اگرچه ^{232}Th شکافت‌پذیر نیست، اما می‌تواند در رآکتورهای هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد و با جذب نوترون به ^{233}U شکافت‌پذیر بدل شود [۱].



پروتاکتینیم (^{233}Pa) یک بتا گسیل با نیم-عمر ۲۷ روز است. تبدیل ^{232}Th به ^{233}U امکان تولید مواد شکافت‌پذیر، چندین برابر اورانیم طبیعی موجود در روی زمین و چند صد برابر مقدار ایزوتوپ اورانیم شکافت‌پذیر ^{233}U را فراهم می‌کند [۲].

توریم به صورت فلز نقره‌ای روشن ظاهر می‌شود که بالاترین نقطه‌ی ذوب را در میان آکتینیدها دارد، در حالی که چگالی آن به جز در مقابل اکتینیم (Ac) پایین‌ترین این سری است. تحت شرایط محیطی، توریم ساختار مکعبی مرکزپُر دارد. تحت فشارهای بالا یک ساختار شبکه‌ای شش‌گوشه‌ای مکعبی و جوه‌پُر مشاهده می‌شود. البته باید توجه داشت تغییر شرایط و اصلاح‌ها در ساختار به ناخالصی‌های موجود در ساختار بستگی دارد [۳-۴]. انتقال توریم از فاز α به فاز β اولین بار توسط چایوتی مشاهده شد. او هم‌چنین یک تغییر سریع در مقاومت ویژه را در دمای 1425°C مشاهده کرد. پراش پرتو ایکس نیز نشان می‌دهد که این انتقال در واقع در دمای $1425 \pm 25^\circ\text{C}$ اتفاق می‌افتد [۳].

این مقاله، تعادل فازی توریم را مورد بررسی قرار می‌دهد. در این زمینه، تابع‌های ترمودینامیکی در تعادل فاز مایع-بخار نظیر فشار بخار، چگالی‌های مایع و بخار اشباع و آنتالپی تبخیر و انرژی داخلی تبخیر با استفاده از معادله‌های حالت مکعبی در مدل واندروالس هم‌چون معادله‌ی حالت واندروالس، معادله‌ی حالت برتوله و معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲. معادله‌های حالت

معادله‌های حالت نقش قابل‌توجهی را در مطالعه‌های نظری تعادل فازی سیال‌ها و ترکیب‌های سیال به عهده دارند. این معادله‌ها می‌توانند برای مخلوط‌هایی با ترکیب‌های گوناگون (از گازهای سبک گرفته تا مایعات سنگین) به کار گرفته و هم‌چنین برای محاسبه‌ی فاز تعادل گاز-مایع، مایع-مایع و سیال‌های فوق بحرانی بدون هیچ مشکل مفهومی استفاده شوند.

عموماً، سه قلمرو از معادله‌های حالت می‌توانند مطابق با مبانی آن‌ها در نظر گرفته شوند: نظری، تجربی و نیمه‌تجربی. یک معادله حالت تجربی معمولاً به چندین داده‌های تجربی یا پارامترهای تنظیمی احتیاج دارد و بنابراین، کاربردهای آن معمولاً محدود به تعداد معدودی از مواد می‌شود. یک معادله‌ی حالت نظری، وابسته به تعدادی پارامترهای مولکولی به ویژه تابع پتانسیل بین مولکولی است. معادله‌های حالت نیمه‌تجربی که هم از پارامترهای مولکولی و هم از داده‌های تجربی سود می‌برند، احتمالاً بیش‌ترین استفاده را برای مطالعه‌ی خاصیت‌های ترمودینامیکی سیال‌ها دارند [۵-۶]. به لحاظ تاریخی، توسعه‌ی معادله‌های حالت ابتدا به‌طور وسیع به صورت تجربی بوده است. با این حال، امروزه معادله‌های حالت به‌طور روز افزونی با استفاده از جستارهای نظری در حال فرموله‌شدن هستند.

معادله‌ی حالت واندروالس اولین معادله‌ی حالتی بود که تعادل فاز مایع-بخار را پیش‌بینی نمود. رساله‌ی دکترای واندروالس در زمینه‌ی رفتار گازها و مایعات تأثیر و سهم زیادی در توسعه‌ی چندین حوزه در فیزیک و ترمودینامیک سیال‌ها داشته است. از زمان پیدایش معادله‌ی واندروالس، تصحیح‌های بسیاری در آن به منظور پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی و تعادل فازی مواد مختلف اعم از مواد خالص یا مخلوط انجام شده است. اگر چه معادله‌ی واندروالس برای بسیاری از کاربردها غیردقیق است، اما این معادله از زمان بویل در قرن هفدهم میلادی که اولین تلاش‌ها را برای بررسی رفتار ترمودینامیکی مواد انجام داد، سهم عمده‌ای در این حوزه داشته است. در معادله‌ی واندروالس که بعدها به صورت مدلی برای ارایه‌ی معادله‌های حالت و در عین حال دقیق‌تر گردید،

فازی، تساوی پتانسیل‌های شیمیایی ماده در دو فاز است:
 $G_m^l = G_m^v$ بر حسب تابع هلمهولتز خواهیم داشت:

$$A_m^l + PV_m^l = A_m^v + PV_m^v \quad (2)$$

$$P(V_m^v - V_m^l) = -(A_m^v - A_m^l) \quad (3)$$

معادله گیبس در T ثابت به شکل ساده $dA_m = -PdV_m$ در می‌آید و با انتگرال‌گیری روی مسیر منحنی هم‌دما خواهیم داشت:

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} P_{eos} dV_m \quad (4)$$

که در آن P_{eos} ، فشار به دست آمده از معادله‌ی حالت است. برای مثال این انتگرال برای معادله‌ی واندروالس به صورت رابطه (۵) خواهد بود.

$$P = \frac{1}{V_m^v - V_m^l} \left[RT \ln \left(\frac{V_m^v - b}{V_m^l - b} \right) + a \left(\frac{V_m^l - V_m^v}{V_m^l V_m^v} \right) \right] \quad (5)$$

معادله‌ی واندروالس علاوه بر صدق کردن در معادله‌ی (۵) باید برای حجم‌های مولی مایع و بخار نیز صادق باشد و بنابراین، باید معادله‌های زیر را داشته باشیم:

$$P = \frac{RT}{V_m^v - b} - \frac{a}{V_m^v} \quad , \quad P = \frac{RT}{V_m^l - b} - \frac{a}{V_m^l} \quad (6)$$

رفتار ترمودینامیکی مواد ناشی از سهم نیروهای جاذبه و دافعه است که ضریب تراکم‌پذیری (Z) در آن به صورت زیر ارایه می‌شود

$$Z_t = Z_{rep} + Z_{att} \quad (1)$$

تصحیح‌های بعدی در مدل واندروالس مربوط به کارگیری عبارات‌های دقیق‌تر در جمله‌های جاذبه و دافعه است [۵]. در این مقاله، از سه معادله‌ی نیمه‌تجربی در مدل واندروالس برای محاسبه خواص تعادل فازی توریم استفاده شده است، در جدول ۱ جمله‌های جاذبه و دافعه در آن‌ها نمایش داده شده است.

۳. تعادل فازی

در این کار پژوهشی برخی از خاصیت‌های گرمافیزیکی تعادل فازی از جمله فشار بخار و حجم‌های مولی اشباع‌شده در تعادل مایع-بخار، انرژی داخلی تبخیر و آنتالپی تبخیر توسط عبارات‌های تحلیلی به دست آمده از برخی از معادله‌های حالت مکعبی، از جمله معادله‌ی حالت واندروالس، برتوله و ردلیج-وانگ که همگی در مدل واندروالس هستند بررسی شده است.

۱.۳ فشار بخار

در هر دمای معین T ، از معادله‌ی حالت می‌توان برای پیش‌بینی فشار بخار P ، حجم‌های مولی V_m^l ، V_m^v برای مایع و بخار در حال تعادل و آنتالپی تبخیر ماده استفاده کرد. شرط تعادل

جدول ۱. جمله‌های جاذبه و دافعه‌ی معادله‌های حالت

معادله‌ی حالت	جمله‌ی دافعه (Z_{rep})	جمله‌ی جاذبه (Z_{att})	a	b
واندروالس (vdW)	$\frac{V_m}{V_m - b}$	$-\frac{a}{RTV_m}$	$\frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$	$\frac{RT_c}{8P_c}$
ردلیج-وانگ (RK)	$\frac{V_m}{V_m - b}$	$-\frac{a}{RT^{1.5}(V_m + b)}$	$\frac{0.4275}{P_c} R T_c^{1.5}$	$\frac{0.08664}{P_c} RT_c$
برتوله (B)	$\frac{V_m}{V_m - b}$	$-\frac{a}{RT V_m}$	$\frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$	$\frac{RT_c}{8P_c}$

که با انتگرال‌گیری از عبارت فوق، می‌توان عبارتهای تحلیلی انرژی داخلی تبخیر را برای هر یک از معادله‌های حالت به دست آورد. در این راستا برای معادله‌ی حالت واندروالس این انتگرال به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Delta_{vap}U_m = -a \left(\frac{V_m^l - V_m^v}{V_m^v V_m^l} \right) \quad (9)$$

برای معادله‌ی حالت برتوله داریم:

$$\Delta_{vap}U_m = -\frac{\gamma a}{T} \left(\frac{V_m^l - V_m^v}{V_m^v V_m^l} \right) \quad (10)$$

و برای معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ داریم:

$$\Delta_{vap}U_m = \frac{\gamma a}{\gamma b T^{\gamma/\delta}} \ln \left(\frac{V_m^v (V_m^l + b)}{V_m^l (V_m^v + b)} \right) \quad (11)$$

با داشتن حجم‌های مولی مایع V_m^l و بخار V_m^v در یک دمای مشخص، می‌توان انرژی داخلی تبخیر را در آن دما محاسبه نمود.

۴.۳ آنتالپی تبخیر

این ویژگی گرمافیزیکی چنین به دست می‌آید.

$$\Delta_{vap}H_m = \Delta_{vap}U_m + P(V_m^v - V_m^l) \quad (12)$$

که در آن، فشار بخار تعادلی در دمای مورد نظر است. با توجه معادله‌های به دست آمده در بخش پیشین به راحتی می‌توان عبارتهای تحلیلی را برای این کمیت به دست آورد. همانند انرژی داخلی تبخیر، این کمیت نیز با افزایش دما کاهش می‌یابد.

با حل دستگاه معادله‌های (۵) و (۶) از طریق محاسبه‌های عددی، سه مجهول فشار بخار P و حجم‌های مولی مایع V_m^l و بخار V_m^v در یک دمای مشخص به دست می‌آیند. فرایند فوق به همین صورت با استفاده از معادله‌های حالت ردلیچ-وانگ و برتوله و برای محاسبه‌ی فشار تعادلی و حجم‌های مولی مایع و بخار قابل انجام است. ثابت‌های a و b در هر یک از معادله‌های یادشده نیز با توجه به ثابت‌های بحرانی هر ماده به دست آمده و عبارتهای تحلیلی آنها در جدول ۱ ارایه شده‌اند.

۲.۳ چگالی‌های مایع و بخار

طی فرایند افزایش دما، چگالی فاز مایع به دلیل انبساط گرمایی مایع کاهش و چگالی فاز بخار به دلیل افزایش فشار بخار مایع افزایش می‌یابد. سرانجام چگالی مایع و بخار (و همه‌ی خواص شدتی دیگر) در دمایی مشخص با یکدیگر برابر می‌شوند و سیستم دو فازی به یک سیستم تک فازی بدل می‌شود. این دما همان دمای بحرانی است که در مورد توریم براساس مدل گیتس و تادوس [۷-۸] مبتنی بر معادله‌ی (۷) و با استفاده از دمای جوش برابر با 9566.75 K است.

$$T_c = 1.4732 T_b^{1.313} \quad (7)$$

همان‌گونه که در بخش پیشین بیان شد، با حل دستگاه معادله‌های (۵) و (۶) از طریق محاسبه‌های عددی، علاوه بر فشار بخار P ، حجم‌های مولی مایع V_m^l و بخار V_m^v در یک دمای مشخص به دست می‌آیند.

۳.۳ انرژی داخلی تبخیر

برای محاسبه‌ی انرژی داخلی تبخیر باید روی منحنی هم‌دمای مایع-بخار به دست آمده انتگرال گرفت. به تفکیک معادله‌های حالت داریم:

$$\Delta_{vap}U_m \equiv U_m^v - U_m^l = \int_{V_m^l}^{V_m^v} \left[T \left(\frac{\partial P_{eos}}{\partial T} \right)_{V_m} - P_{eos} \right] dV_m \quad (8)$$

۴. نتایج و بحث

جدول ۲. داده‌های فشار بخار تعادلی برحسب دما در بازه‌ی ۲۰۰۰ تا ۳۵۰۰ K

دما	واندروالس (vdW)	برتوله (B)	ردلیچ-وانگ (RK)	داده‌های تجربی
۲۰۰۰	۰,۱۱۷	۱,۱۰E-۱۷	۳,۱۰E-۱۱	۱,۳۰E-۹
۲۵۰۰	۰,۲۹	۱,۶۰E-۱۶	۱,۷E-۶	۱,۳۰E-۶
۳۰۰۰	۲,۴۹	۲,۴۱۱۸E-۵	۰,۰۰۰۷	۰,۰۰۰۱۲۶۰۹
۳۵۰۰	۱۱,۴۵	۰,۰۰۰۲۰۹۳۵	۰,۰۳۶۰۴	۰,۰۰۳۲۹۸۲۷

در شکل ۲ نمودار تغییرات چگالی مایع و بخار اشباع توریم با دما نشان داده شده است. این نمودار توصیف کیفی و کمی بسیار خوبی از تغییرات چگالی‌های بخار و مایع و هم‌چنین دمای بحرانی ارائه می‌دهد.

در شکل‌های ۳ و ۴ تغییرات انرژی داخلی و آنتالپی تبخیر با دما در فاصله‌ی نقطه‌های ذوب و جوش توریم نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، این خواص گرمافیزیکی با افزایش دما کاهش می‌یابند و از این نقطه نظر معادله‌های حالت به‌کار رفته رفتار کیفی مناسبی را از خود نشان می‌دهند. هم‌چنین درمی‌یابیم که آهنگ تغییر انرژی داخلی تبخیر به دست آمده از معادله‌ی واندروالس نسبت به دو معادله‌ی حالت دیگر کندتر است. به علت عدم دسترسی به داده‌های تجربی (و یا احتمالاً گزارش نشدن آن‌ها) درخصوص تغییرات انرژی داخلی و آنتالپی تبخیر با دما در فاصله‌ی نقطه‌های ذوب و جوش توریم، امکان مقایسه‌ی داده‌های به دست آمده از معادله‌های حالت با داده‌های تجربی فراهم نشد.

۵. نتیجه‌گیری

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده مشخص می‌شود که هر سه معادله‌ی حالت مکعبی به‌کار رفته در این کار پژوهشی برای مطالعه‌ی خواص گرمافیزیکی مواد، رفتار کیفی مناسبی را با توجه به داده‌های تجربی از خود نشان می‌دهند. تطابق کمی بیش‌تر با داده‌های تجربی زمانی به دست می‌آید که جملات جاذبه و دافعه‌ی دقیق‌تر انتخاب شوند. درخصوص معادله‌های فوق، معادله‌های حالت ردلیچ-وانگ و برتوله نسبت به معادله‌ی حالت واندروالس از دقت و صحت بیش‌تری برخوردارند. در این بین، مطالعه‌های ما نشان می‌دهد که داده‌های به‌دست آمده از معادله‌ی حالت برتوله برای کلیه‌ی تابع‌های ترمودینامیکی مطالعه‌شده به لحاظ کیفی و کمی تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارند.

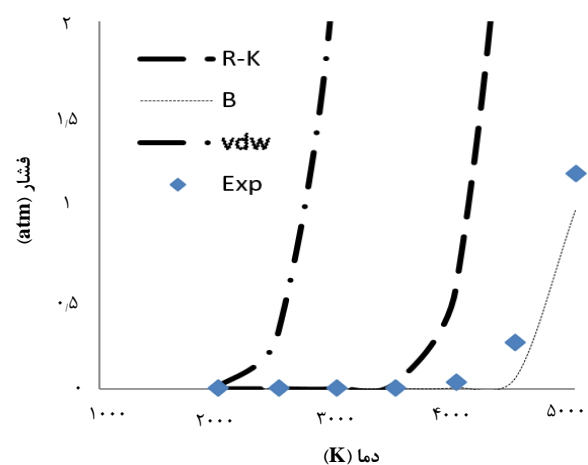
تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای برای حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی می‌نمایند.

نمودارهای مربوط به فشار بخارهای تعادلی در دماهای بین نقطه‌ی سه‌گانه و نقطه‌ی بحرانی توریم در شکل ۱ ارائه و با منحنی مربوط به معادله‌ی تجربی مقایسه شده‌اند. به منظور بررسی دقیق‌تر، جدول ۲ داده‌های مربوط به فشار بخار تعادلی به دست آمده از معادله‌های حالت در فاصله‌ی دمای ۲۰۰۰ تا ۳۵۰۰ K ارائه و با داده‌های تجربی مقایسه شده است. معادله‌ی تجربی مربوط به محاسبه‌ی فشار بخار تعادلی توریم که تنها در فاصله‌ی بین دمای ذوب و دمای جوش معتبر است به صورت زیر است [۳]:

$$\log P(\text{atm}) = 6,724 - \frac{29770}{T} \quad (13)$$

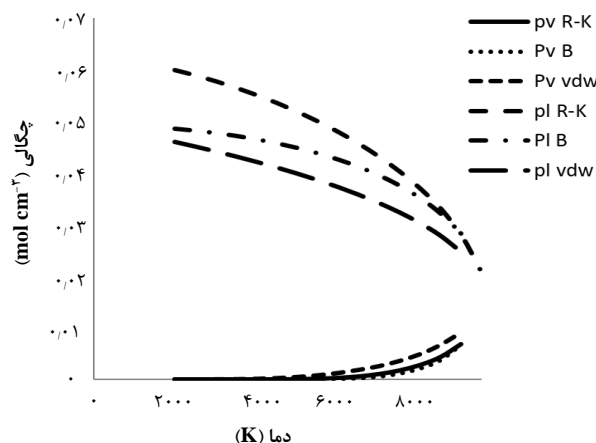
دمای ذوب توریم در این کار پژوهشی از بین منابع مختلف تجربی مقدار ۱۷۵۰ K و دمای جوش توریم ۴۹۷۵ K انتخاب شده است [۹]. با توجه به نمودارها و جدول مقایسه‌ای این داده‌ها مشاهده می‌شود که داده‌های به دست آمده از معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ در فاصله‌ی بین دماهای ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ K هم‌خوانی بیش‌تری با داده‌های تجربی دارد و از دمای ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ K معادله‌ی برتوله تطابق بیش‌تری را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که این امر به معنی آن است که معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ و برتوله، تأثیرات نیروهای جاذبه و دافعه را بهتر از معادله‌ی واندروالس نمایش می‌دهند.



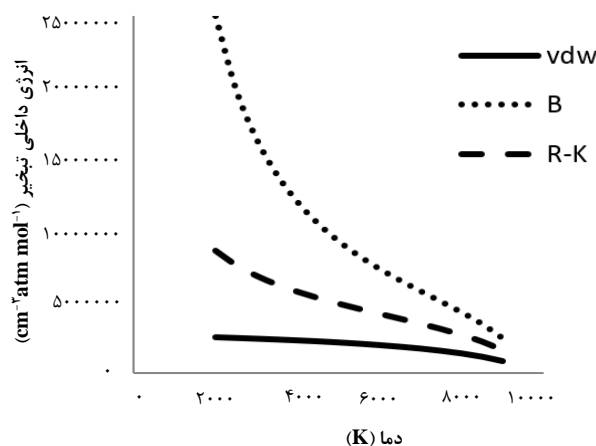
شکل ۱. نمودار فشار بخار P تعادلی برحسب دما.

مراجع

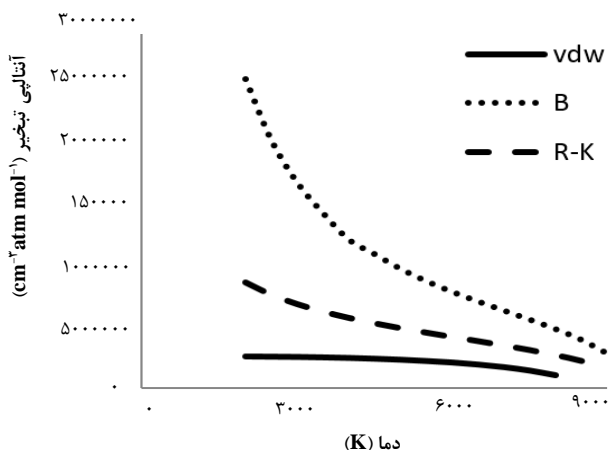
1. V. Dekoussar, G.R. Dyck, *Thorium Fuel Cycle-Potential benefits and challenges*, IAEA-TECDOC, (2005).
2. P.R. Hania, F.C. Klaassen, *Thorium Oxide Fuel*, J. Research. Nucl., 88 (2012).
3. M.S. Wickleder, *The chemistry of The actinide and Transactinide Elements*, Springer, 161-252 (2006).
4. M.H. Rand, O. Von Goldberck, R. Ferro, *Thorium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys*, IAEA, 5, 14 (1975).
5. Y.S. Wei, R.J. Sadus, *Equation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibrium*, AIChE Journal, 46, 169-180 (2000).
6. A. Maghari, L. Hosseinzadeh-Shahri, *Evaluation of the performance of cubic equations of state in predicting the regularities in dense fluids*, Fluid Phase Equilibria, 206, 287-311 (2003).
7. G. Dharmadurai, *New Semi-empirical Equation of State for Nuclear Material*, Nucl. Mater., 211, 175-176 (1994).
8. G. Dharmadurai, *On Estimation of Critical Temperatures of Fast Reactor Fuels*, Nucl. Eng. Des., 73, 287-291 (1982).
9. S. Peterson, R.E. Adams, D.A. Douglas, *Properties of Thorium, Its Alloy and Its Compounds*, Metal and Ceramics Division, 1-23 (1965).



شکل ۲. نمودارهای تغییرات چگالی مایع و بخار با دما.



شکل ۳. نمودار انرژی داخلی تبخیر حاصل از عبارت تحلیلی به دست آمده از معادلات حالت.



شکل ۴. نمودار تغییرات آنالتپی تبخیر حاصل از عبارت تحلیلی به دست آمده از معادلات حالت، با دما.