

ПЛАВЛЕНИЕ НАТРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В.А.Иванов, И.Н.Макаренко, С.М.Шишов

Плавление натрия при давлениях до 12 тыс. $\text{кг}/\text{см}^2$ исследовалось Бриджменом [1, 2]. К сожалению, результаты Бриджмена в ряде случаев недостаточно полны (отсутствуют определения абсолютных объемов твердого и жидкого натрия), а иногда весьма неубедительны. Последнее, главным образом, относится к характеру изменения теплоты плавления натрия с давлением.

Эти обстоятельства побудили нас вновь обратиться к изучению плавления натрия при высоких давлениях объемным методом. Измерение объема натрия в области кривой плавления при давлениях вплоть до 25 тыс. $\text{кг}/\text{см}^2$ проводилось с помощью поршневого пьезометра, аналогичного по конструкции описанному в [3].

В результате экспериментов определены значения объемов твердого и жидкого натрия и их разность ΔV вдоль кривой плавления.

Далее с помощью уравнения Клаузиуса - Клапейрона $dT/dP = \Delta V/\Delta S$, и используя соотношения $\Delta H = T\Delta S$ и $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, нетрудно вычислить изменения энтропии ΔS , энтальпии ΔH и внутренней энергии ΔU и при плавлении натрия.

Однако, в отличие от работы Бриджмена [1] датчик температуры (хромель-алюмелевая термопара) в наших измерениях подвергался действию высоких давлений, что вызывает появление систематической погрешности в определении температуры [4].

Поэтому для вычисления необходимых производных мы предпочли воспользоваться уравнением Симона, коэффициенты которого определены в [5] на основании данных Бриджмена [1].

Заметим, что различия в температурах плавления натрия, вычисленных с помощью уравнения Симона и экспериментально определенных, в общем, соответствуют ожидаемому эффекту влияния давления на термоэдс хромель-алюмелевой термопары [4].

Результаты измерений и последующих вычислений приведены в таблице и иллюстрируются рис. 1, 2. Максимальная погрешность определения объемов составляет величину порядка 0,1%. Давление измерялось с точностью $\pm 20 \text{ кг}/\text{см}^2$ в диапазоне до 15 тыс. $\text{кг}/\text{см}^2$, а при более высоких давлениях не хуже чем $\pm 100 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Рис. 1 наглядно демонстрирует невозможность одновременного обращения в нуль относительного скачка объема и скачка энтропии при плавлении натрия даже при бесконечном сжатии. Более того, приведенный материал позволяет утверждать, что скачок энтропии при плавлении натрия имеет асимптотический предел. Что же касается скачка объема ΔV , то в настоящее время мы не видим причин, по которым ΔV не может принимать как угодно малые значения при вполне конечной величине объема V_S .

Таким образом, также как и в случае плавления аргона [6], приходим к выводу,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S \rightarrow \text{const} \\ \Delta V/V_S \rightarrow 0 \end{array} \right\} \text{ при } T \rightarrow \infty$$

Обратимся теперь к рис. 2, где изображена зависимость теплоты плавления ΔH , скачка внутренней энергии ΔU и работы расширения $P\Delta V$ при плавлении натрия от температуры.

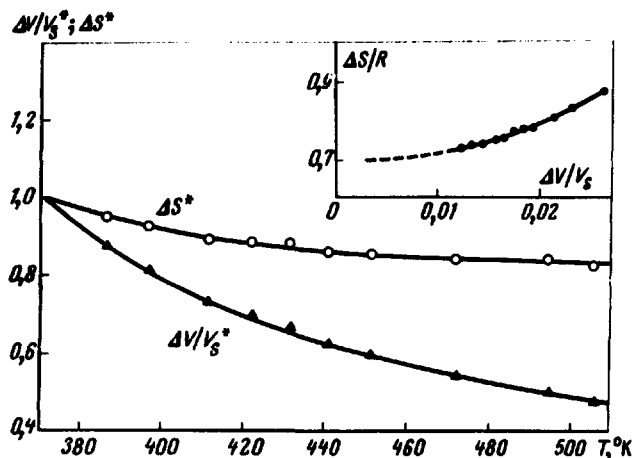


Рис. 1. Зависимость скачка энтропии и относительного скачка объема при плавлении натрия от температуры в относительных единицах. Параметром приведения является значение величины при атмосферном давлении. На вставке представлена зависимость скачка энтропии от относительного скачка объема при плавлении натрия

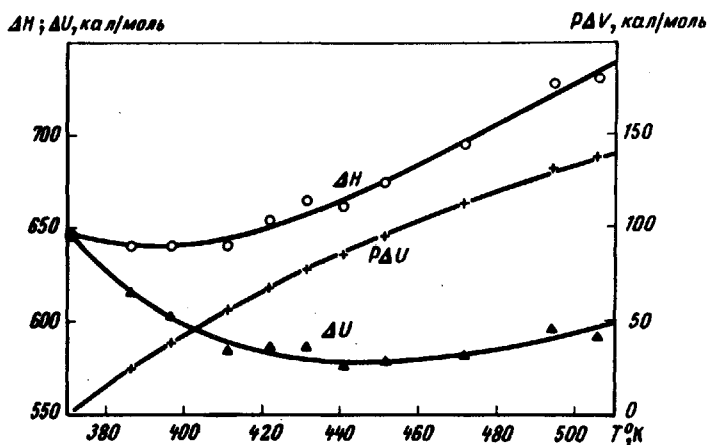


Рис. 2. Зависимость скачка энтальпии, внутренней энергии и работы расширения при плавлении натрия от температуры

При рассмотрении минимума на кривой $\Delta U(T)$, являющегося причиной соответствующего минимума на кривой $\Delta H(T)$, следует напомнить, что внутренняя энергия U является суммой двух частей: тепловой и статической.

В настоящем обсуждении мы полагаем, что тепловая часть внутренней энергии не претерпевает существенных изменений при плавлении. Основанием для

$P,$ кг/см ²	$T,$ °К	$V_S,$ см ³ /моль	$\Delta V,$ см ³ /моль	$\frac{\Delta V}{V_S}$	$\frac{\Delta S}{R}$	$\Delta H,$ ккал/моль	$\Delta U,$ ккал/моль
1	370,8	24,168	0,640	0,0264	0,877	646	646
1940	386,6	23,549	0,547	0,0232	0,834	640	616
3310	396,8	23,154	0,499	0,0215	0,813	641	602
5460	411,6	22,597	0,439	0,0194	0,783	640	584
7070	422,0	22,215	0,410	0,0184	0,780	654	586
8640	431,4	21,852	0,385	0,0176	0,775	664	586
10300	440,9	21,507	0,355	0,0165	0,756	662	576
12270	451,4	21,126	0,333	0,0157	0,752	674	578
16445	472,1	20,390	0,293	0,0144	0,741	695	582
21600	494,6	19,605	0,260	0,0133	0,739	727	595
24370	505,8	19,235	0,241	0,0125	0,726	730	592

P – давление плавления, T – температура плавления, вычисленная по уравнению Симона, коэффициенты которого даны в [5], V_S – объем твердого натрия в точке плавления, ΔV – скачок объема при плавлении, ΔS – скачок энтропии при плавлении, R – газовая постоянная, ΔH , ΔU – скачки энтальпии и внутренней энергии при плавлении.

этого служат хотя бы весьма близкие значения теплоемкостей жидкостей и твердых тел вблизи температуры плавления [7]. Следовательно, зависимость $\Delta U(T)$ на рис. 2 характеризует, в основном, поведение скачка статической части внутренней энергии вдоль кривой плавления. В этой связи минимум на кривой $\Delta U(T)$ может быть интерпретирован как результат конкуренции соответствующих вкладов от изменений энергий межчастичного отталкивания и притяжения, сопровождающих плавление и различным образом зависящих от разности объемов твердой и жидкой фаз. Представляется несомненным, что именно изменение энергии отталкивания при плавлении вызывает рост функции $\Delta U(T)$ в области высоких температур. Причину этого легко уяснить при рассмотрении предельного случая с $\Delta V = 0$ и $\Delta S = \text{const}$. Очевидно, что в этих условиях нерегулярная упаковка атомов в жидкости обеспечит увеличение энергии вследствие нелинейного характера межатомных сил.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 мая 1970 г.

Литература

- [1] P.W.Bridgman. Phys. Rev., 3, 126, 153, 1914.
- [4] P.W.Bridgman. Phys. Rev., 6, 1, 1915.
- [3] И.Н.Макаренко, В.А.Иванов, С.М.Стишов. Дан СССР, 188, 564, 1969.
- [4] R.E.Hanneman, H.M.Strong. J. of Appl. Phys., 36, 523, 1965.
- [5] Stanley E. Babb, Jr. Rev. Mod. Phys., 35, 400, 1963.
- [6] С.М.Стишов, И.Н.Макаренко, В.А.Иванов, В.И.Федосимов. Письма в ЖЭТФ, 11, 22, 1970.
- [7] А.Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура, М.,Изд. Мир, 1969.