

ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ АРГОНА

С. М. Стишов, В. И. Федосимов

В настоящей статье описываются результаты измерения объема аргона с известности кривой плавления в области температур от 197,78 до 325,15°K. Результаты настоящих измерений и данные работ [1 – 3] позволяют получить полную информацию о термодинамике плавления аргона и вывести важные соотношения, характеризующие плавление в целом.

Измерения производились с помощью поршневого пьезометра, снабженного реостатным датчиком перемещения. Пьезометр заполнялся спектрально-чистым аргоном под давлением до 2000 кг/см². Количество аргона в пьезометре определялось взвешиванием. Начальный объем пьезометра вычислялся с использованием данных [4, 5]. После заполнения газом и взвешивания пьезометр помещался в камеру, давление в которой создавалось сжатием бензина. Для создания необходимой температуры камера высокого давления, связанная с мультипликатором тонким капилляром из нержавеющей стали, погружалась в жидкостной термостат. В качестве термостатирующей жидкости использовал

ся пропиловый спирт, охлаждаемый в случае необходимости жидким азотом. Температура в термостате поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,01^\circ$. Температура камеры измерялась медь-константановой термопарой, калиброванной по эталонному платиновому термометру. Датчиком давления служил манганиновый манометр, находящийся в отдельной термостатируемой бомбе и калиброванный при помощи абсолютного грузопоршневого манометра. Точность измерения давления составила $\pm 10 \text{ кг/см}^2$.

В результате экспериментов и соответствующих расчетов, включающих также и введение поправок на деформацию пьезометра, получены значения объема жидкого и твердого аргона и давление плавления аргона при каждой заданной температуре. Зависимость температуры плавления аргона от давления была выражена в форме уравнения Симона, использование которого существенно упростило задачу вычисления производных dT/dP . Затем на основании уравнения Клаузиуса — Клапейрона и других термодинамических соотношений были рассчитаны скачки энтальпии, внутренней энергии и энтропии. Результаты измерения и расчетов помещены в таблице и на рис. 1, 2. Максимальная ошибка измерения объема не превышает $0,05 \text{ см}^3/\text{моль}$, а скачка объема при плавлении $0,01 \text{ см}^3/\text{моль}$.

$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{ кг/см}^2$	$V_l, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta V, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta S/R$
197,78	6261	22,950 ⁶⁵	1,495	1,33 ¹³³ 1,338
222,87	7947	22,328	1,364	1,106
222,61	7929	—	1,360	1,101
247,93	9734	21,815	1,261	1,084
247,77	9727	—	1,263	1,086
273,12	11604	21,305	1,183	1,074
273,00	11594	21,348	1,181	1,072
298,00	13579	20,915	1,110	1,058
298,16	13569	20,905	1,100	1,049
297,93	13573	20,882	1,114	1,062
322,83	15630	—	1,052	1,049
323,15	15657	20,460	1,050	1,047

T — температура плавления, P — давление плавления, V_l — объем жидкой фазы в точке плавления, ΔV — скачок объема при плавлении, ΔS — скачок энтропии при плавлении, R — газовая постоянная.

Переходя к обсуждению, следует отметить практически полную качественную аналогию в поведении термодинамических величин при плавлении аргона и натрия [6]. Также как и в случае натрия, обращает на себя внимание поведение скачка внутренней энергии ΔU , зависимость которого от температуры имеет отчетливый минимум (рис. 1).

$\Delta H, \Delta U, p\Delta V$, межд. кал/моль

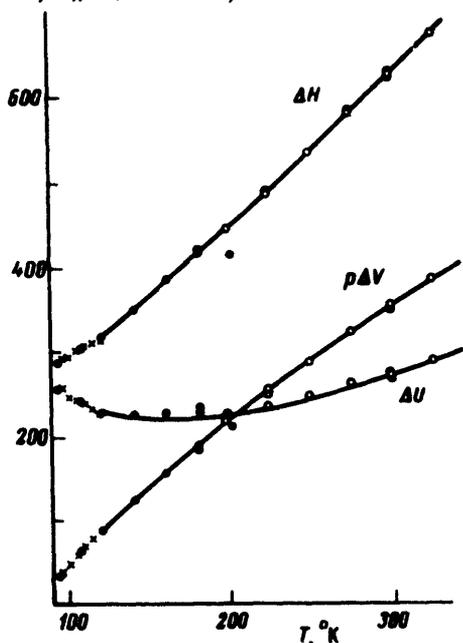


Рис. 1. Зависимость скачка энтальпии ΔH , скачка внутренней энергии ΔU и работы расширения $p\Delta V$ при плавлении аргона от температуры. Для всех рисунков приняты следующие обозначения: \circ — наши данные, $+$ — данные работы [3], \times — данные работы [1], \bullet — данные работы [2]

ΔV , см³/моль

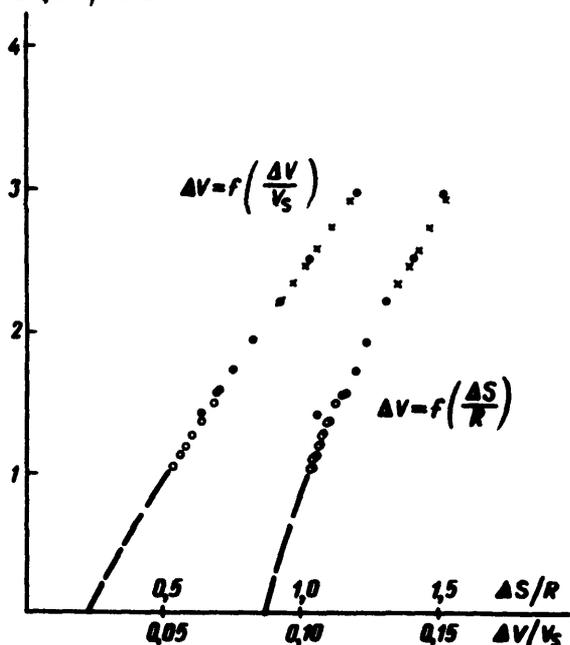


Рис. 2. Характер взаимосвязи между скачком объема ΔV , относительным скачком объема $\Delta V/V_s$ и скачком энтропии $\Delta S/R$

Происхождение этого минимума нетрудно понять, если рассмотреть отдельно вклад сил притяжения и отталкивания в увеличение полной энергии системы при плавлении [6].

Одним из центральных вопросов физики плавления является вопрос о характере поведения скачка энтропии ΔS и относительного скачка объема $\Delta V/V_s$ при все более возрастающем сжатии.

Обратимся к рассмотрению рис. 2, на котором изображены две зависимости, характеризующие поведение интересующих нас величин как функции скачка объема ΔV . Из рисунка вполне определенно следует, что при неограниченном уменьшении скачка объема ΔV относительный скачок объема $\Delta V/V_s$ и скачок энтропии $\Delta S/R$ стремятся к конечным значениям. Проведенная экстраполяция приводит к следующим асимптотическим соотношениям,

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta V}{V_s} \rightarrow 0,025 \\ \frac{\Delta S}{R} \rightarrow 0,9 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{При} \\ T, p \rightarrow \infty. \end{array} \quad (1)$$

В свою очередь соотношения (1) позволяют заключить, что (а) при любых конечных температурах и давлениях кривая плавления веществ, подобных аргону, непрерывно возрастает, т. е. производная dT/dp всегда положительна, (б) на кривой плавления отсутствует критическая точка какого-либо типа.

Следует отметить, что сделанные выводы вполне согласуются с результатами "машинных" экспериментов [7].

В заключение авторы благодарят И.Н.Макаренко, В.А.Иванова, А.Ф.Уварова и Б.Ф.Уварова за большую помощь в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 августа 1971г.

Литература

- [1] W.Witzenburg, J.C.Stryland. Can. J. Phys., 46, 811, 1968.
- [2] R.K.Crawford, W.B.Daniels. Phys. Rev. Lett., 21 367, 1968.
- [3] K.Clusius, K.Weigand. Z.Physik. Chem., B46, 1, 1940.
- [4] A.Michels, Hub. H. Wijker. Physica, 15, 626, 1949.
- [5] A.Michels, J.M. Levelt, W. de graaff. Physica, 25, 659, 1958.
- [6] В.А.Иванов, И.Н.Макаренко, С.М.Стишов. Письма в ЖЭТФ, 12, 12, 1970.
- [7] W.G.Hoover, M.Ross, K.W.Johnson, D.Henderson, J.A.Barker, B.C.Brown. J.Chem. Phys., 52, 4931, 1970; J.P.Hansen. Phys. Rev., A2, 221, 1970.