

ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, С. М. Стишов

Впервые получены данные, характеризующие термодинамику плавления цезия при давлениях вплоть до $22 \cdot 10^3$ $\mu\text{Г}/\text{см}^2$. Кратко обсуждается вопрос о природе максимума на кривой плавления цезия.

Со времени открытия температурных максимумов на кривых плавления различных веществ (см. [1]) вопрос о природе этого явления неоднократно обсуждался в литературе [1 – 4]. Однако до настоящего времени отсутствуют надежные экспериментальные данные, характеризующие термодинамику плавления хотя бы одного из подобных веществ. В предлагаемой статье сообщается о результатах исследования термодинамики плавления цезия, фазовая диаграмма которого обладает рядом замечательных особенностей, в том числе двойным максимумом на кривой плавления при давлениях $(20 - 25) \cdot 10^3$ $\mu\text{Г}/\text{см}^2$. Метод исследования, как и в предыдущих наших работах [5, 6], заключался в измерении объема твердого и жидкого цезия и координат кривой плавления с последующим расчетом изменений термодинамических функций при плавлении с помощью известных термодинамических соотношений.

Измерение объема цезия проводилось с помощью специально разработанного поршневого пьезометра с промежуточной жидкостью¹⁾. Исследуемый образец дважды дистиллированного цезия помещался в герметическую ампулу из нержавеющей стали с толщиной стенок $\sim 0,05$ мм.

¹⁾ Будет опубликовано.

Существенное усложнение методики по сравнению с работами [6, 7] явилось прямым следствием чрезвычайно высокой реакционной способностью цезия ¹⁾

Термодинамика плавления цезия ²⁾

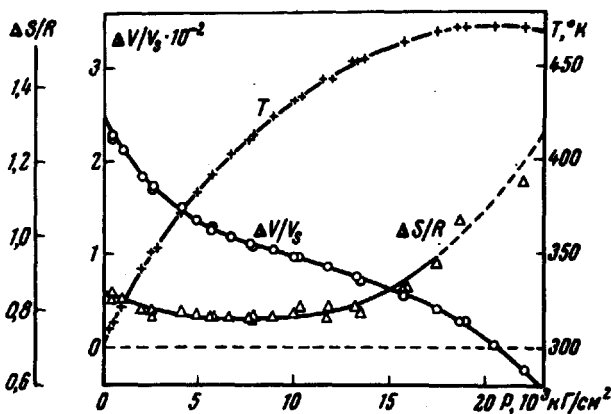
$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{кг/см}^2$	ΔV $\text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta V/V_s$	$\Delta S/R$	ΔH кал/моль	ΔU кал/моль
301,52	1	1,691	0,0243	0,8477	507,7	507,7
323,23	1000	1,408	0,0210	0,8272	531,1	498,1
341,85	2000	1,188	0,0184	0,8104	550,3	494,7
372,08	4000	0,888	0,0148	0,7904	584,2	501,0
305,75	6000	0,707	0,0124	0,7852	617,3	517,9
415,08	8000	0,587	0,0108	0,7854	647,6	537,6
431,25	10000	0,493	0,0096	0,7853	672,8	557,3
444,76	12000	0,410	0,0083	0,7895	697,5	582,4
455,70	14000	0,331	0,0069	0,8103	733,5	625,0
463,95	16000	0,250	0,0054	0,8618	794,2	700,5
469,34	18000	0,158	0,0036	0,9525	888,0	821,4
471,76	20000	0,042	0,0012	1,0746	1007,0	987,3
471,20	22000	-0,101	-0,0023	1,1864	1110,4	1162,7

T, P – температура плавления и давление плавления, ΔV – скачок объема при плавлении, V_s – объем твердой фазы в точке плавления, ΔS – энтропия плавления, R – газовая постоянная, ΔH – теплота плавления, ΔU – изменение внутренней энергии при плавлении.

В таблице и на рисунке приведены результаты соответствующих измерений и вычислений. Точность измерения скачка объема ΔV составила $\pm 0,0015 \text{ см}^3/\text{моль}$. Температура и давление измерялись с точностью $\pm 10 \text{ кг/см}^2$ и $0,01^\circ\text{C}$ при давлениях до $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$ и с точностью $\pm 25 \text{ кг/см}^2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ при давлениях, превышающих указанное значение.

¹⁾ В этой связи ценность данных [8] представляется неопределенной вследствие отсутствия сведений о мерах, предпринятых для предотвращения взаимодействия цезия со средой, передающей давление.

²⁾ В связи с невозможностью поместить в данном кратком сообщении полную сводку экспериментальных данных в таблице приведены только сглаженные значения термодинамических величин.



Зависимость температуры плавления T , относительного скачка объема при плавлении $\Delta V/V_s$ и энтропии плавления $\Delta S/R$ цезия от давления

Анализ полученных результатов (см. таблицу и рисунок) показывает, что при низких давлениях поведение термодинамических величин, характеризующих плавление цезия, с качественной точки зрения согласуется с известными результатами для натрия и аргона [5, 6]. Однако при высоких давлениях отмеченное согласие исчезает. Резкое возрастание энтропии плавления, изменение знака второй производной функции $\Delta V(P)$ при давлениях выше 10^4 кг/см^2 определенно свидетельствует о новых чертах в поведении сжатого цезия. Таким образом, экспериментальные данные явно указывают, что возникновение максимумов на кривых плавления не является отражением общих тенденций поведения кривой плавления при высоких давлениях [3, 4], а наоборот представляет собой "аномальное" явление. В качестве наиболее вероятной причины "аномалии" в исследуемом случае следует рассматривать $s-d$ электронный переход [9], существенным результатом которого должно явиться изменение параметров электрон-ионного взаимодействия.

Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в последующей публикации.

В заключение авторы благодарят А.Ф.Уварова за изготовление пьезометра, В.И.Федосимова и А.М.Николаенко за помощь в обработке результатов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29 июля 1973 г.

Литература

- [1] С.М.Стишов. УФН, 96, 467, 1968.
- [2] E.J.Rapport. Chem. Phys., 46, 2891, 1967.
- [3] N.Kawai, G.Inokuchi. Japan J. Appl. Phys., 7, 989, 1968.
- [4] M.Wadati, S.Fujita. Phys. Lett., 33A, 85, 1970.
- [5] В.А.Иванов, И.Н.Макаренко, С.М.Стишов. Письма в ЖЭТФ, 12, 12, 1970.

- [6] С.М.Стишов, В.И.Федосимов. Письма в ЖЭТФ, 14, 326, 1971.
- [7] И.Н.Макаренко, В.А.Иванов, С.М.Стишов. ДАН СССР, 188, 564, 1969.
- [8] В.С.Богданов. Письма в ЖЭТФ, 3, 44, 1966.
- [9] R.Sternheimer. Phys. Rev., 78, 235, 1950.
-