

О МАКСИМУМЕ НА КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА

С.М.Стишов, Н.А.Тихомирова, Е.Д.Тонков

В последние годы при изучении фазовых диаграмм различных элементов и соединений обнаружены температурные максимумы на кривых плавления. В настоящее время насчитывается уже около пятнадцати веществ, кривые плавления которых имеют максимумы [1-13].

При рассмотрении вопроса о природе максимумов необходимо иметь в виду следующее. Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{\Delta V}{\Delta S},$$

где ΔV - изменение объема при плавлении, ΔS - изменение энтропии при плавлении, следует, что в точке максимума $dT/dp=0$, а, следовательно, $\Delta V=0$.

Если для "нормальных", т.е. непрерывно возрастающих, кривых плавления объем жидкости всегда больше объема твердого тела, то в случае плавления с максимумами мыслимы два случая: 1) объем жидкости "аномально" уменьшается вдоль кривой плавления, 2) объем твердого тела увеличивается вдоль кривой плавления.

Поскольку температура плавления веществ сравнительно мало зависит от давления, то последний случай сводится к расширению тела при почти изометрическом сжатии, что невероятно. Таким образом, совершенно очевидно, что появление температурных максимумов на кривых плавления обусловлено аномальным уменьшением объема жидкости вдоль кривой плавления.

Однако в настоящее время не ясно, является ли кривая сжатия жидкости в области максимума совершенно гладкой или она имеет какие-либо особенности, указывающие на локализацию этой аномалии в определенной области давлений и температур.

В данном сообщении излагаются результаты детального изучения кривой плавления теллура, говорящие о локализованном изменении свойств жидкого теллура вдоль кривой плавления.

Давление создавалось путем сжатия бензина или силиконового масла в мультипликаторе высокого давления и измерялось манганиновым манометром с точностью 50 кг/см^2 . Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, введенной в исследуемое вещество. Ошибка воспроизводимости при измерении температуры не превышала $0,2^\circ\text{C}$. Чистота исследуемого материала была $99,999\%$.

На рис. 1 представлена кривая плавления теллура до 18000 кг/см^2 . Как видно из графика, на кривой плавления отчетливо выделяются три участка: начальный до $\sim 3800 \text{ кг/см}^2$, участок с максимумом и проме-

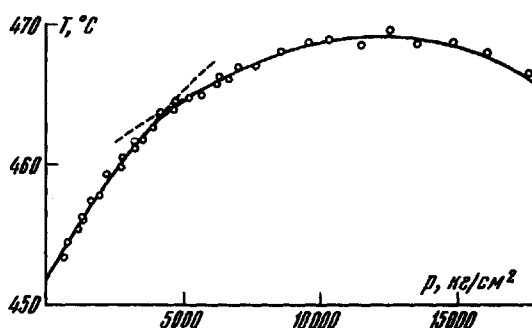


Рис. 1

жуточная область от 3800 до 5000 кг/см^2 . На рис. 2 приведена зависимость наклона кривой плавления dT/dp от давления. Здесь также вполне отчетливо видно, что в области давлений от 3800 до 5000 кг/см^2 наклон кривой плавления достаточно резко уменьшается. Далее кривая идет вполне гладко и достигает нуля при $\sim 12400 \text{ кг/см}^2$, что находится в согласии с нашей прежней работой [6].

Можно полагать, что аномальное поведение кривой $\frac{dT}{dp}(p)$ в области от 3800 до 5000 кг/см^2 указывает на своеобразный фазовый пе-

переход в жидком теллуре, по-видимому связанный с изменением ближнего порядка. Интересно заметить, что суммарное объемное изменение при этом превращении невелико, в связи с чем условие максимума $\Delta V = 0$ достигается только при более высоком давлении за счет вполне естественно большей сжимаемости жидкости, чем твердого тела. Здесь же необходимо подчеркнуть, что только один последний фактор, как это

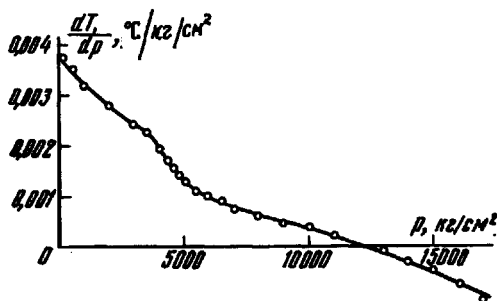


Рис. 2

можно видеть на многочисленных примерах, не приводит к максимумам на кривых плавления.

Недавно появилась работа [14], в которой также приводятся данные по кривой плавления теллур и зависимости наклона этой кривой от давления. По этим данным зависимость $\frac{dT}{dP}(p)$ для кривой плавления теллур является линейной.

Необходимо отметить, что нами было проведено шесть серий экспериментов, в каждой из которой было получено от 20 до 50 точек. Исследования проводились в трех средах: бензине, силиконовом масле и в смеси обеих жидкостей. Для сравнения была детально исследована кривая плавления цинка, координаты которой расположены в той же области температур, что и координаты плавления теллур. Кривая плавления цинка представляет собой гладкую кривую, без каких-либо аномалий. Тем самым мы убедились, что полученные результаты по кривой плавления теллур не связаны с какой-либо аппаратурной погрешностью и эффектами теплообмена. По-видимому, данные цитированной выше работы [14] недостаточно точны.

Институт кристаллографии

Академии наук СССР

Поступило в редакцию

2 июня 1966 г.

Литература

- [1] F.P.Bundy. *Phys. Rev.*, 115, 274, 1959.
- [2] G.C.Kennedy, A.Jayaraman, R.C.Newton. *Phys. Rev.*, 126, 1363, 1962.
- [3] D.E.Ball. *J.Inorg. Chem.*, 1, 805, 1962.
- [4] С.М.Стишов, Н.А.Тихомирова. *Письма ЖЭТФ*, 1, вып. I, 20, 1965.
- [5] С.М.Стишов, Н.А.Тихомирова. *ЖЭТФ*, 48, 1215, 1965.
- [6] С.М.Стишов, Н.А.Тихомирова. *ЖЭТФ*, 49, 618, 1965.
- [7] В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов. *Письма ЖЭТФ*, 2, 361, 1965.
- [8] A.Jayaraman, W.Klement, G.C.Kennedy. *Phys. Rev. Lett.*, 10, 387, 1963.
- [9] S.E.Babb, P.E.Chaney, B.B.Owens. *J.Chem. Phys.*, 41, 2210, 1964.
- [10] И.Е.Пауков, Е.Д.Тонков, Д.С.Миринский. *Докл. АН СССР*, 3, 619, 1965.
- [11] F.P.Bundy. *J.Chem. Phys.*, 38, 618, 1963.
- [12] A.Jayaraman, W.Klement, R.C.Newton, G.C.Kennedy. *J.Chem. Phys.*, 24, 7, 1963.
- [13] A.Jayaraman. *Phys. Rev.*, 137A, 179, 1965.
- [14] P.E.Chaney, S.E.Babb. *J.Chem. Phys.*, 43, 1071, 1965.