



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган, Об особенностях теплоемкости жидких щелочных металлов, *ТВТ*, 1970, том 8, выпуск 4, 916–917

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.210.149.218

9 ноября 2024 г., 20:58:36



## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. Э. Шмилерман, Д. Н. Каган

В настоящее время имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных экспериментальному изучению calorических свойств жидких щелочных металлов. Если работы, появившиеся на первом этапе исследований при высоких температурах [1—7], давали только усредненную оценку теплоемкости, то последующие более чувствительные эксперименты [8—21\*] определили ее температурную зависимость, что позволяет выявить некоторые общие закономерности.

Температурная зависимость энтальпии вдоль кривой насыщения [8—11, 14, 15, 17, 18, 20] обнаруживает перегиб ( $d^2H/dT^2 = 0$ ), соответствующий минимуму теплоемкости, характерный для жидких щелочных металлов. Данные по теплоемкости  $c_p$  [12, 13, 16, 19, 21\*] также указывают на наличие минимума. Минимум теплоемкости отвечает представлению о плавлении металла как постепенном изменении строения вещества, которое начинается образованием вакансий в твердой фазе.

Анализ температур минимума теплоемкости, проведенный для всех щелочных металлов, подтверждает их термодинамическое подобие. Косвенным критерием термодинамического подобия может являться отношение температур тройной точки и критической. Количественная оценка в приведенных координатах стала возможной с появлением работы Диллона и др. [22] по критическим параметрам щелочных металлов. Отношение  $T_{т.т.}/T_{кр}$  для всех щелочных металлов одинаково и равно 0,15. Отношение температуры минимума теплоемкости к критической ( $T_{мин}/T_{кр}$ ) также оказывается одинаковым и равно 0,36. Сказанное иллюстрируется таблицей. Точность этих оценок будет повышаться по мере уточнения критических параметров и температур минимума теплоемкости.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{кр}, ^\circ\text{K}$	$3200 \pm 600$ [22] 454	$2600 \pm 350$ [22] 371	$2200 \pm 330$ [22] 337	$2090 \pm 35$ [22] 313	$2060 \pm 40$ [22] 302
$T_{т.т.}, ^\circ\text{K}$	[8, 23, 24]	[11, 13, 14]	[14, 25]	[21]	[21, 26]
$T_{т.т.}/T_{кр}$	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15
Средняя величина 0,15					
$T_{мин}, ^\circ\text{K}$	$1200 \pm 50$ [8—10*]	$920 \pm 20$ [9—18*]	$770 \pm 30$ [14—17*]	$750 \pm 30$ [19, 20]	$735 \pm 30$ [18—20]
$T_{мин}/T_{кр}$	0,37	0,35	0,35	0,36	0,36
Средняя величина 0,36					

Таким образом, зависимости в приведенных координатах как термических величин (см. также [27]), так и calorических ( $c_p$  от приведенной температуры вдоль пограничной кривой) для всех щелочных металлов оказываются идентичными. Это обстоятельство, рассматриваемое с различных точек зрения также в работах [28, 29], подкрепляется и тем фактом (который подметили еще Ричардс [26] и Рангад [30]), что скачок энтропии при плавлении для всех щелочных металлов примерно одинаков и равен 1,65 энтропийных единиц.

К вопросу о минимуме теплоемкости  $c_p$  жидких щелочных металлов на линии насыщения вплотную примыкает вопрос о равенстве теплоемкостной твердой и жидкой фаз в точке плавления. Этот факт, предсказанный Я. И. Френкелем [31] и иллюстрируемый им на некоторых веществах, подтвердился во многих работах по щелочным металлам [8, 11, 14, 32] и др., среди которых прецизионные исследования Мартина [13, 21], посвященные непосредственному измерению теплоемкости твердого и жидкого металла вокруг точки плавления в адиабатическом калориметре. Целый ряд опытов, в которых исследовалась структура жидкого металла, свидетельствует о сохранении ближнего порядка при переходе через точку плавления. В частности, эксперименты Ларссона по неупругому рассеянию нейтронов [13] в жидком натрии продемонстрировали твердopodobную структуру жидкого металла вблизи точки плавления. Близкое соответствие теплоемкостей фаз в точке плавления легко представить, если иметь в виду очень малое изменение удельных объемов и, следовательно, межатомных расстояний щелочных металлов при плавлении.

Институт высоких температур  
Академии наук СССРПоступило в редакцию  
21 X 1969

\* См. также И. Т. Аладьев, И. М. Пчелкин и др. ЭНИН, отчет 32, 1962.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Yager, S. Untermyer. ANL-4458, 1950 (NSA, 4, 902, 1950).
2. A. M. Cabbage. AECD-3240, 1950 (NSA, 5, 870, 1951).
3. A. J. Bates, D. J. Smith. US AEC K-729, 1951 (NSA, 5, 585, 1951).
4. R. F. Redmond, Y. Lones. ORNL-1342, 1952 (Ch. ab, 47, 11937, 1953).
5. P. Young. AGN-8034, 8041, 1962.
6. F. Tepper. ORNL-3605, 1964.
7. A. W. Lemmon. BMI-4673-T7 (BNL-866), 1964.
8. T. B. Douglas. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2144, 1955.
9. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган. Теплофизика высоких температур, 3, № 6, 1965.
10. И. И. Новиков, В. А. Груздев. Теплофизика высоких температур, 7, № 1, 1969.
11. D. C. Ginnings. J. Res. Nat. Bur. Standards, 45, 23, 1950.
12. J. F. Stone, C. T. Ewing. NRL-6241, 1965.
13. D. L. Martin. Phys. Rev., 154, 574, 1967.
14. T. B. Douglas. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2472, 1952.
15. A. W. Lemmon. BNL-756, ORNL-3605, 1964.
16. C. T. Ewing. NRL-6233, 1965.
17. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган. Теплофизика высоких температур, 8, № 3, 1970.
18. P. F. Achenner. AGN-8090, 1964.
19. И. Т. Аладьев, И. М. Пчелкин. Сб. Теплообмен. «Наука», 1968.
20. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган. Теплофизика высоких температур, 7, № 2, 1969.
21. D. D. Filby, D. L. Martin. Proc. Roy. Soc. A, 284, 1396, 1965.
22. J. G. Dillon. J. Chem. Phys., 44, 11, 1966.
23. D. L. Martin. Proc. Roy. Soc. A, 254, 444, 1960.
24. D. V. Keller. J. Phys. Chem., 62, 733, 1958.
25. R. H. Stokes. J. Phys. Chem., 27, 51, 1966.
26. K. Clusius, H. Stern. Z. angew. Phys., 6, 194, 1954.
27. Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович. В сб. «Теплофизические характеристики веществ», вып. 1. Изд. стандартов, 1968.
28. Ю. П. Осьмилин. Инж.-физ. ж., 5, № 2, 1962; 6, № 4, 1963.
29. И. М. Пчелкин. Сб. Теплопередача. Изд-во АН СССР, 1962.
30. E. Rengade. Bull. Soc. Chim. France, 15, № 4, 130, 1914.
31. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
32. L. G. Carpenter, T. F. Steward. Philos. Mag., 27, 551, 1939.

УДК 536.2