

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

Yu. S. Korshunov, S. P. Vetchinin, A. P. Senchenkov,
E. I. Asinovskii, Certain thermodynamic properties of
cesium at high temperatures and pressures, *TVT*, 1975,
Volume 13, Issue 3, 517–524

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.87

February 17, 2025, 18:10:12



УДК 536.73

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЗИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Ю. С. Коршунов, С. П. Ветчинин, А. П. Сенченков,
Э. И. Асиновский

Получено уравнение состояния цезия в области 500–2200°С и 20–300 атм. Оценены критические параметры. Проведено сравнение с ртутью. Показано, что отличие термодинамического поведения цезия от ртути в приведенных координатах в жидкой области связано в основном с различием в критической плотности. В закритической области отклонение от идеальности слабоионизованных металлических паров в первую очередь обусловлено взаимодействием заряженных частиц с нейтральными. Это приводит к сильному снижению потенциала ионизации и резкому уменьшению изотермического фактора сжимаемости $N = PV/NT$. Наблюдается единое качественное согласие в описании термодинамических свойств плотного металлического пара и его электропроводности.

Интерес к изучению термодинамических свойств щелочных металлов при высоких температурах и давлениях стимулируется в основном требованиями современной техники. Помимо решения чисто технических задач, экспериментальные исследования свойств щелочных металлов все чаще ставятся для изучения поведения электронов в неупорядоченных структурах.

Цезий является веществом с низким потенциалом ионизации, что позволяет получить парообразное состояние с заметной ионизацией обычным термическим нагревом. Это дает возможность получить плазму очень высокой плотности, в которой существенны взаимодействия заряженных частиц с нейтралами и между собой. При плотности, близкой к критической, в такой плазме наблюдается переход металл — диэлектрик, который ранее исследовался для ртути и цезия [1–3].

Установка для измерения $P-V-T$ -зависимости цезия. Применялся метод определения плотности, основанный на измерении интенсивности гамма-излучения изотопа Cs^{134} . Основное преимущество данного метода — измерение плотности вещества в любом его агрегатном состоянии, которое проводится без введения дополнительных устройств в камеру высокого давления.

Конструкция высокотемпературной секции установки описана в [4]. Измерительной ампулой являются две коаксиально расположенные вольфрамовые трубки с приваренными доннышками. В отличие от работы [4] диаметр вольфрамовых трубок уменьшен: наружной — до 10, внутренней — до 6 мм. Это позволило уменьшить потребляемую мощность и увеличить ресурс нагревателя.

Цезий заливался в пространство между трубками. В среднюю часть конструкции, в зазор между трубками вставлялась вольфрамовая втулка, прорезь в которой шириной 3,5 мм служила измерительным объемом. Сверху цезий закрывался герметично, с передачей давления через мембраны (рис. 1). Измерения проводились по изобарам, устройство нагревалось непрерывно, значение э.д.с. термопары и интенсивности гамма-излучения

регистрировались цифровыми приборами и одновременно записались на перфокарты с интервалом в 4 сек.

Такая автоматизированная система регистрации, разработанная ранее для исследования ртути [1], дает возможность зафиксировать около 2000 точек на одной кривой. Достаточно большая плотность массива экспериментальных точек позволяет существенно спизить погрешность полученных результатов по сравнению с ошибкой единичного измерения. Время нагревания на одной изобаре составляло 80–120 мин. Экспериментально подтверждено, что увеличение этого времени не изменяет вида кривых. С такой же скоростью производилось и охлаждение. Запись результатов измерений непосредственно на перфокарты позволила выполнить их дальнейшую обработку на ЭВМ по специально разработанной программе. При этом была выбрана полиномиальная форма представления аппроксимирующей кривой, полученной методом наименьших квадратов. Области фазовых скачков на докритических изобарах обрабатывались по первичным данным.

Результаты и их обсуждение. Для определения опорных точек плотности использовались значения коэффициента изотермической сжимаемости цезия, полученные в [5] по измерению скорости звука, и значение плотности цезия при 100°C , взятые из [6].

В табл. 1 и на рис. 2 представлены результаты измерений плотности и температуры вдоль изобар, полученные при совместном анализе экспериментальных данных настоящей работы и работы [4] (рис. 2). Относительная ошибка в измерении плотности 2–3% при измерении жидкой фазы и 4–10% при измерении паровой фазы. В околоскритической области погрешность несколько возрастает.

Сравнение значений плотности пара на изобаре 20 атм и точек пограничной кривой двухфазной области с данными из [6] показывает хорошее согласие. Оцениваемая по нашим данным зависимость логарифма давления насыщения от обратной температуры легко аппроксимируется прямой линией в области температур примерно от точки плавления до критической. К такому же выводу приходят авторы [2] при обработке результатов измерения зависимости давления насыщенного пара цезия от температуры.

Анализ изобар цезия и построение среднего диаметра пограничной кривой позволяет оценить параметры критической точки: $T_c = 1770 \pm 20^\circ\text{C}$, $P_c = 120 \pm 10 \text{ атм}$; $\rho_c = 0,44 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$.

При этом диаметр пограничной кривой двухфазной области аппроксимируется прямой линией, отклонение от прямой линии незначительное и укладывается в ошибку эксперимента.

Сравнение приведенных критических параметров с результатами [2, 3, 7] показывает согласование наших данных с данными этих работ. Несколько завышенное значение критического давления, приведенное в [7], видимо,

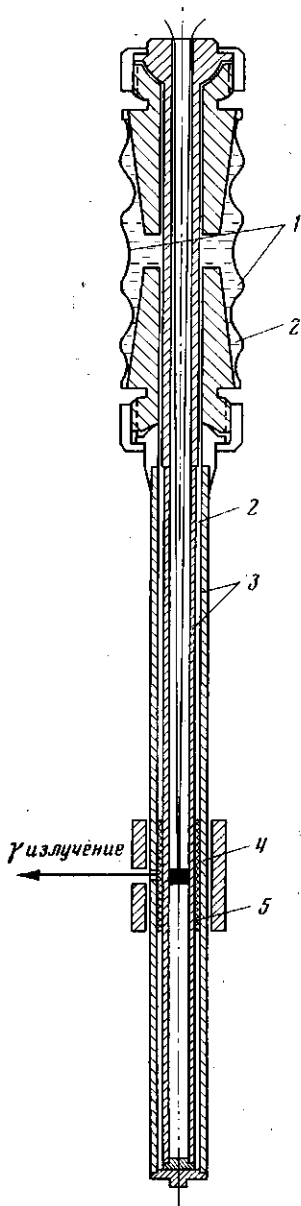


Рис. 1. Герметичная ампула:

- 1 — мембрана; 2 — цезий;
3 — трубки; 4 — термопара;
5 — коллиматор

Плотность цезия

P, ата

T, °C	P, ата													
	20	40	60	80	100	110	120	130	140	150	175	200	250	300
500	1,581	1,592	1,601	1,606	1,610	1,614	1,617	1,620	1,622	1,623	1,628	1,632	1,645	1,654
550	1,555	1,563	1,573	1,581	1,588	1,590	1,594	1,598	1,601	1,603	1,609	1,614	1,624	1,632
600	1,528	1,536	1,545	1,553	1,561	1,565	1,570	1,573	1,576	1,580	1,588	1,592	1,603	1,614
650	1,501	1,510	1,520	1,527	1,536	1,541	1,546	1,550	1,553	1,556	1,564	1,572	1,584	1,594
700	1,472	1,483	1,493	1,502	1,510	1,516	1,520	1,525	1,527	1,530	1,538	1,547	1,564	1,580
750	1,445	1,456	1,466	1,475	1,484	1,490	1,495	1,501	1,504	1,508	1,518	1,526	1,542	1,559
800	1,417	1,428	1,440	1,449	1,460	1,466	1,472	1,477	1,480	1,483	1,490	1,500	1,516	1,532
850	1,390	1,402	1,416	1,424	1,435	1,441	1,447	1,453	1,456	1,459	1,468	1,471	1,493	1,515
900	1,360	1,373	1,387	1,399	1,410	1,416	1,422	1,428	1,431	1,434	1,445	1,451	1,470	1,489
950	1,328	1,345	1,361	1,374	1,387	1,393	1,40	1,405	1,409	1,413	1,426	1,433	1,453	1,472
1000	1,296	1,313	1,332	1,348	1,361	1,369	1,375	1,381	1,387	1,392	1,405	1,414	1,433	1,452
1050	1,258	1,282	1,303	1,319	1,335	1,344	1,350	1,357	1,363	1,368	1,380	1,387	1,407	1,431
1100	1,214	1,246	1,270	1,284	1,308	1,318	1,324	1,330	1,336	1,342	1,354	1,363	1,382	1,404
1150	0,03	1,21	1,235	1,254	1,277	1,293	1,308	1,306	1,313	1,319	1,332	1,342	1,362	1,381
1200	0,028	1,174	1,20	1,225	1,244	1,260	1,267	1,280	1,287	1,293	1,307	1,318	1,339	1,358
1250	0,025	1,131	1,163	1,188	1,211	1,228	1,238	1,250	1,258	1,265	1,280	1,290	1,312	1,334
1300	0,023	1,08	1,120	1,150	1,179	1,197	1,210	1,221	1,229	1,236	1,251	1,261	1,284	1,302
1350	0,020	0,06	1,074	1,105	1,141	1,166	1,175	1,190	1,198	1,205	1,220	1,231	1,258	1,280
1400	0,017	0,053	1,02	1,061	1,097	1,120	1,135	1,152	1,162	1,171	1,184	1,203	1,228	1,255
1450	0,016	0,048	0,1	1,015	1,055	1,078	1,095	1,115	1,126	1,138	1,155	1,172	1,197	1,228
1500	0,014	0,044	0,091	0,944	1,005	1,034	1,058	1,081	1,092	1,106	1,126	1,144	1,174	1,198
1550	—	0,038	0,078	0,87	0,940	0,974	1,005	1,035	1,046	1,065	1,084	1,114	1,143	1,170
1600	—	0,034	0,068	0,134	0,860	0,905	0,938	0,975	0,984	1,008	1,040	1,069	1,109	1,142
1650	—	0,03	0,065	0,124	0,73	0,819	0,860	0,901	0,928	0,945	0,980	1,019	1,060	1,107
1700	—	0,027	0,060	0,115	0,190	0,67	0,735	0,796	0,831	0,858	0,912	0,953	1,020	1,060
1750	—	—	0,056	0,102	0,168	0,224	0,57	0,677	0,724	0,753	0,809	0,873	0,954	1,015
1800	—	—	0,050	0,095	0,148	0,198	0,33	0,570	0,620	0,654	0,717	0,806	0,880	0,956
1850	—	—	0,046	0,086	0,139	0,182	0,28	0,375	0,473	0,525	0,615	0,710	0,815	0,884
1900	—	—	0,043	0,082	0,129	0,170	0,25	0,330	0,410	0,451	0,536	0,635	0,738	0,813
1950	—	—	—	0,076	0,121	0,159	0,225	0,312	0,382	0,420	0,496	0,571	0,660	0,738
2000	—	—	—	0,069	0,115	0,153	0,217	0,292	0,341	0,384	0,449	0,508	0,602	0,672
2050	—	—	—	0,064	0,110	0,150	0,210	0,275	0,318	0,356	0,423	0,472	0,530	0,590
2100	—	—	—	0,062	0,107	0,140	0,20	0,259	0,303	0,336	0,397	0,442	0,480	0,524
2150	—	—	—	—	0,104	0,136	0,186	0,246	0,286	0,318	—	—	—	—
2200	—	—	—	—	0,10	0,130	0,181	0,241	0,270	0,296	—	—	—	—

связано с далекой экстраполяцией кривой давления насыщения в область критической точки.

Сравнение изобар цезия данной работы и ртути из [1] в соответственных координатах показывает [4] сильное отличие в термодинамическом поведении ртути от цезия в области жидкости и в закритической области.

Поведение жидкости вблизи точки плавления во многом аналогично поведению твердого тела [8]. Тепловое движение атомов в жидкости носит тот же характер, что и в кристаллах. Поэтому при изучении жидкометалличе-

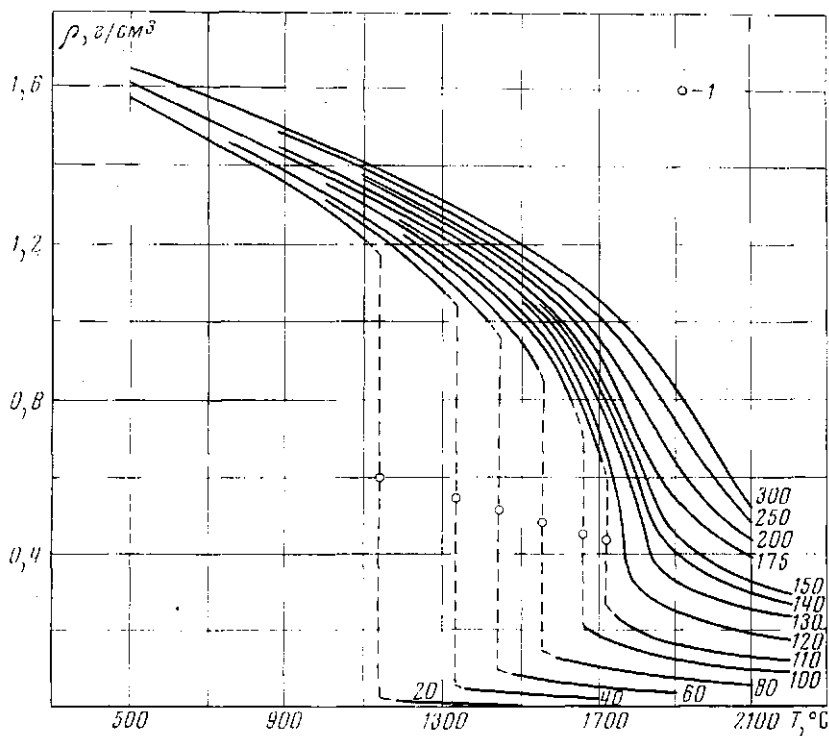


Рис. 2. Изобары цезия:

1 — точки среднего диаметра логарифмической кривой

ской области воспользуемся уравнением состояния твердого тела при температурах значительно выше дебаевской

$$P = P_0(\Omega) - \frac{N}{\Omega} c T \Gamma(\Omega). \quad (1)$$

Здесь $P_0(\Omega)$ — упругая составляющая давления, зависящая только от объема; $\Omega, \Gamma(\Omega) = -\frac{2}{3} - \frac{\Omega}{2} \frac{\partial^2 P_0}{\partial \Omega^2} / \frac{\partial P_0}{\partial \Omega}$ — коэффициент Грюнрайзена; c —

атомная теплоемкость. Предполагая, что в жидком металле при температурах, значительно ниже критической, например вблизи точки кипения при нормальном давлении, сохраняется ближний порядок, и амплитуда колебаний атомов все еще остается малой по сравнению с межатомным расстоянием, легко определить границу термодинамической устойчивости $(\partial P / \partial \Omega)_T = 0$ уравнения (1)

$$\Omega \kappa_0^{-1} = N c T \Gamma, \quad (2)$$

$\kappa_0 = (1/\Omega) (\partial \Omega / \partial P_0)$ — сжимаемость «холодного» металла; Γ — величина приблизительно постоянная для всех металлов и при выводе этого уравнения приято, что она не меняется при небольших изменениях объема.

С другой стороны, сжимаемость металла пропорциональна квадрату скорости звука u . Из критерия Линдемана следует, что $Mu^2 \approx T_m$ — температуре плавления (M — масса иона). Отсюда и из соотношения (2) следует, что для металлов отношение температуры плавления к температуре кипения должно оставаться примерно постоянным. Это подтверждается также изучением поведения структурного фактора жидких металлов [9], который, как известно, непосредственно отражает взаимодействие ионов и тесно связан с прямой корреляционной функцией. В [9] было показано, что для плотно упакованных металлов и металлов с объемноцентрированной кубической решеткой структурный фактор $S(k)$ в точке плавления, связанный с сжимаемостью в длинноволновой области соотношением $\Omega k_0^{-1} = NT_m S(0)$, остается примерно постоянным.

Из табл. 2 видно, что отношения температур и плотностей в точке плавления и кипения при нормальном давлении не сильно отличаются друг от друга. Значительное расхождение пограничных кривых двухфазной области щелочных металлов и ртути в приведенных $\rho-T$ -координатах [4] объясняется существенным различием в отношении ρ_m/ρ_c , тогда как отношение T_m/T_c остается примерно одинаковым.

При плотностях ниже критической вещество представляет собой пар и является диэлектриком. Существенное различие в отношении ρ_m/ρ_c можно, по-видимому, объяснить тем, что у двухвалентных металлов переход в диэлектрическое состояние происходит при более высокой плотности (относительно плотности в точке плавления), чем у одновалент-

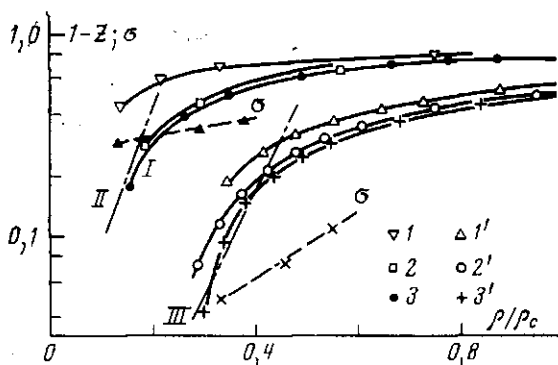


Рис. 3. Изотермы $1-Z$ (сплошные кривые) и $\sigma \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}, \text{ см}^{-1}$ (пунктирные кривые) цезия и ртути в приведенных координатах.

Сs: 1 — 2070; 2 — 2170; 3 — 2270, σ — 2270° К [17], $\rho_c = 0,44 \text{ г/см}^3$; Hg: 1' — 1800; 2' — 1900; 3' — 1950, σ — 1870° К [2], $\rho_c = 5,7 \text{ г/см}^3$. I, II, III — теоретические кривые для ртути и цезия

Таблица 2

Металлы	T_m/T_b	ρ_m/ρ_b	T_m/T_c	ρ_m/ρ_c	Литература
Li	0,28	1,33	0,14	4,3	[7]
Na	0,31	1,31	0,14	4,5	
K	0,33	1,30	0,15	4,3	
Rb	0,33	1,29	0,15	4,3	
Cs	0,32	1,29	0,15	4,3	
				3,2	[8]
Hg	0,37	1,08	0,13	2,4	[1]

ных, что связано, как показывают эксперименты по электропроводности, с возникновением энергетической «щели» при расширении двухвалентного металла [1, 2].

Для анализа экспериментальных данных в газовой области построены закритические изотермы фактора сжимаемости $Z = P/NT$ (P — давление, N — концентрация тяжелых частиц) в зависимости от плотности для ртути и цезия [10], которые представлены на рис. 3. При этом обнаруживается общая аномалия. Закритические изотермы как ртути, так и цезия при стремлении плотности к нулю не стремятся к единице и испытывают резкий излом, начиная с некоторой плотности.

Как известно, при малых плотностях, когда ионизованный газ, состоящий из электронов, ионов и атомов, является идеальным, $Z=1+\alpha$, где $\alpha=n/N$ — степень ионизации, n — концентрация электронов. Легко показать, что α стремится к единице при уменьшении плотности, т. е. Z стремится к двум. Однако это происходит при столь низких плотностях даже в случае цезия, что такое рассмотрение не объясняет поведения фактора сжимаемости. Учет ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомов и взаимодействия заряженных частиц в рамках модели Дебая также приводит к очень малым поправкам.

Зависимость фактора сжимаемости от плотности может быть представлена в виде

$$Z=1+\alpha+(\Delta P/NT),$$

ΔP — изменение давления за счет взаимодействия частиц. *

С увеличением плотности в слабоионизованном металлическом паре, когда эффекты металлизации еще отсутствуют, в первую очередь становится существенным взаимодействие заряженных частиц с нейтральными. Вследствие большой поляризуемости атомов металлов в сфере действия сил электрон — атом находится сразу несколько атомов. Последние, однако, взаимодействуют друг с другом еще очень слабо. Задача может рассматриваться как одноэлектронная при условии, что каждая заряженная частица находится в поле большого числа некоррелированных нейтральных атомов [11, 12]. В этих работах показано, что при движении электрона в хаотическом случайном поле атомов $U(\mathbf{r}) = \sum_i V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ ($V(\mathbf{r})$ — потенциал

взаимодействия электрон — атом, суммирование ведется по координатам \mathbf{R}_i всех атомов) в условиях сильного взаимодействия, когда $\beta^2 N \int V^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > 1$ ($\beta=1/T$), плазма приобретает качественно новые свойства. Кроме свободных электронов, появляется много связанных электронов в области «хвоста» плотности состояний, которые пространственно локализованы на флуктуациях плотности нейтральных частиц.

Термодинамическое поведение системы в основном определяется локализованными электронами, в то время как кинетические свойства — свободными. В работах [11, 12] делалось предположение о гауссовском распределении случайного поля $U(\mathbf{r})$. Однако для сильно локализованных электронов в области «хвоста» плотности состояний становятся существенными большие флуктуации поля $U(\mathbf{r})$, которые скорее описываются распределением Пуассона.

Воспользуемся функцией Грина, найденной для этого приближения в работе [13]

$$\langle G^R(\mathbf{p}, \omega) \rangle = i \int_0^\infty dt \exp \left[-\epsilon t + it \left(\omega - \frac{p^2}{2m} \right) + \gamma(t) \right],$$

$$\gamma(t) = N \int d\mathbf{R} (e^{iV(\mathbf{R})} - 1).$$

Усреднение $\langle \dots \rangle = \frac{1}{\Omega^N} \int (\dots) d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N$ произведено здесь по всевоз-

можным конфигурациям атомов. Функция Грина описывает классическое поведение электрона. Квантовые поправки малы и не учитываются. Через мнимую часть $\langle G^R(\mathbf{p}, \omega) \rangle$ можно обычным путем вычислить полную концентрацию электронов

$$n = 2(m/2\pi\hbar^2\beta)^{3/2} e^{\beta\mu} \exp \left[N \int d\mathbf{R} (e^{-\beta V(\mathbf{R})} - 1) \right]. \quad (3)$$

Здесь μ — химический потенциал. Учитывая далее, что ионы аналогичным образом взаимодействуют с атомами, получаем отсюда уравнение ионизационного равновесия

$$n^2 = NK(T) \exp \left[N \int dR (e^{-\beta V(R)} + e^{-\beta v(R)} - 2) \right], \quad (4)$$

$K(T)$ — константа ионизационного равновесия в идеальном газе; v — потенциал ион-атомного взаимодействия. Так как задача одноэлектронная, то, зная из (3) химический потенциал, можно найти свободную энергию и поправку к давлению ΔP . Тогда при малых степенях ионизации

$$Z = 1 + \alpha - \alpha N \int dR (e^{-\beta V(R)} + e^{-\beta v(R)} - 2). \quad (5)$$

Последний член в Z — доминирующий, когда выражение $[N \int dR (e^{-\beta V(R)} - 1) + N \int dR (e^{-\beta v(R)} - 1)] \gg 1$, т. е. когда взаимодействие заряженных частиц с нейтральными очень сильное. Начиная с этих плотностей, сжимаемость резко уменьшается с увеличением плотности.

Из (5) и (4), удерживая основной член по плотности, легко получить

$$2 \ln(1-Z) \sim -E_1 \beta + N \int dR (e^{-\beta V(R)} + e^{-\beta v(R)} - 2), \quad (6)$$

где E_1 — потенциал ионизации. Таким образом, величина $\ln(1-z)$ на начальном участке должна линейно зависеть от плотности. При таких условиях наблюдается также и линейная зависимость логарифма проводимости цезия от плотности [3]. В работе [12] вычислена электропроводность σ и проведено сопоставление теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными в закритической области для ртути; получено хорошее согласие. Изотермы фактора сжимаемости, построенные по уравнению (6), а также изотермы проводимости цезия [14] и ртути [2] представлены на рис. 3. Характерные величины потенциалов V и v и их сферы действия можно очень грубо оценить из сечений рассеяния, но так как эти сечения при низких энергиях известны недостаточно надежно, то при вычислении $(1-Z)$ брались константы, полученные из наклона $\ln \sigma$ в зависимости от плотности. Как видно из рис. 3, теоретические прямые I и II качественно верно описывают экспериментальные данные. Таким образом, наблюдается единое качественное согласие в описании термодинамических свойств плотного металлического пара и его электропроводности.

Расхождение теоретических и экспериментальных изотерм начинается при плотностях, когда силы взаимодействия между атомами обуславливают их сильную корреляцию, исключающую возможность образования слишком больших скопления атомов. Учет этих корреляций должен привести к обрыву «хвоста» плотности состояний в области больших отрицательных энергий [15]. При дальнейшем сжатии вещества в области критической плотности следует учитывать также кулоновское взаимодействие заряженных частиц между собой. Оценка области неидеальности, связанная с взаимодействием заряженных частиц может быть сделана исходя из уравнения ионизационного равновесия [10]. Изучение поведения вещества при плотностях, когда начинают сказываться эффекты металлизации (плотности порядка критической), значительно сложнее и требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Авторы выражают благодарность А. А. Веденову, Г. Э. Норману и И. Т. Якубову за ценные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. К. Кикоин, А. П. Сенченков.* Физика металлов и металловедение, *24*, 843, 1967.
2. *F. Hensel, E. V. Franck.* Rev. Mod. Phys., *40*, 697, 1968.
3. *В. А. Алексеев, А. А. Веденов.* Успехи физ. наук, *102*, 665, 1970.
4. *Ю. С. Коршунов, А. П. Сенченков, Э. И. Асиновский, А. Т. Кунавин.* Теплофизика высоких температур, *8*, 1288, 1970.
5. *И. И. Новиков, Ю. С. Трелин, Г. А. Цыганова.* Теплофизика высоких температур, *8*, 450, 1970.
6. *Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович и др.* Теплофизические свойства щелочных металлов. Изд. стандартов, 1970.
7. *J. G. Dillon, P. A. Nelson, B. S. Swanson.* J. Chem. Phys., *44*, 4229, 1966.
8. *А. И. Губанов.* Квантовая теория аморфных проводников, Изд. АН СССР, 1963.
9. *T. E. Enderby, N. H. March.* Adv. Phys., *16*, 691, 1967.
10. *С. П. Ветчинин, Ю. С. Коршунов.* Теплофизика высоких температур, *9*, 639, 1971.
11. *И. Т. Якубов.* Ж. эксперим. и теор. физ., *58*, 2075, 1970.
12. *А. Г. Храпак, И. Т. Якубов.* Теплофизика высоких температур, *9*, 1139, 1971.
13. *В. Л. Бонч-Бруевич.* Физика твердого тела, *4*, 2660, 1962.
14. *H. Renkert, F. Hensel, E. V. Franck.* Phys. Lett., *30A*, 494, 1969.
15. *В. Л. Бонч-Бруевич.* Физика твердого тела, *5*, 1853, 1963.