

при постоянной температуре, но повышающемся давлении; поэтому в качестве эталона мы должны были выбрать вещество, в котором фазовый переход протекал бы при давлении, не равном, но близком к давлению перехода церия. В качестве такого эталона мы применили ртуть. Кривая плавления ртути достаточно хорошо изучена (см., например, [9, 10]). В работе Бриджмена [9] на основании этой кривой и данных о сжимаемости твердой и жидкой ртути вычислена теплота ее плавления при давлениях до $12\ 000\ \text{кг/см}^2$ (что соответствует температуре плавления $22,2^\circ$).

Нами применялся церий 97% чистоты*. Как будет показано ниже, фазовое превращение этого церия происходило при давлениях, близких к найденным для чистого церия Бриджменом в его последних работах [4, 5]. При расчетах теплоты перехода вносилась поправка на 3% «инертных» примесей.

Опыты производились в мультипликаторе сверхвысокого давления с диаметром рабочего канала 25 мм, позволяющем создавать необходимое гидравлическое (пентан) и газовое (азот) давление. На электровводе 1 (рис. 1) монтировался медный блок 5. Исследуемые образцы церия и ртути 3 и 6 помещались в два одинаковых стаканчика из плексигласа (с толщиной стенок 1,5 мм и внутренним диаметром 6 мм), плотно вставленные в блок 5. Повышение температуры при фазовых переходах (затвердевание ртути, переход церия в более плотную модификацию) измерялось при помощи дифференциальной термопары железо-нихром 7, покрытой тонким слоем шеклака, и регистрировалось прибором П. С. Курякова. Горячие спаи термопар центрировались в стаканчиках при помощи эбонитовых втулок 8.

Скорость повышения давления была во всех опытах одинаковой. Возрастание давления от 4000 до $13\ 000\ \text{кг/см}^2$ (при опытах с гидравлическим давлением, создаваемым пентаном) достигалось за 11 мин. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления 2 с точностью $\pm 30\ \text{кг/см}^2$. Скорость повышения давления несколько возрастала в процессе сжатия вследствие уменьшения сжимаемости среды, передающей давление. Это могло обусловить погрешность при измерении тепловых эффектов за счет изменения условий теплопередачи. Для выяснения величины этой возможной погрешности мы провели опыты по затвердеванию ртути под давлением газа (азота) и пентана. Площадь дифференциальной записи термограмм для одной и той же навески ртути в этих опытах оказалась практически одинаковой (расхождение 3%). Дальнейшие опыты все проводились с заполнением канала мультипликатора пентаном.

Для выяснения точности методики было, кроме того, проведено 15 опытов, в которых в оба стаканчика заливалось одинаковое количество ртути, и повышение температуры при ее затвердевании измерялось двумя дифференциальными термопарами, присоединенными к двум зеркальным гальванометрам с фотозаписью на одном барабане. При этом каждая термопара присоединялась то к одному, то к другому гальванометру. На основании этих опытов мы оцениваем максимальную возможную погрешность при определениях теплового эффекта фазового перехода в $\pm 5\%$.

Для определения теплоты фазового перехода в церии последний предварительно расплавлялся в вакууме в кварцевой трубке и затем обтачивался точно по размеру стаканчика. Термопара плотно вставлялась в отверстие, высверленное в центре образца. Опыты проводились с одной дифференциальной термопарой, спаи которой помещались в образцы ртути и церия. Навеска ртути равнялась во всех опытах 2,00 г, церия — 1,45 г.

Типичная термограмма, снятая при повышении давления и постоянной температуре

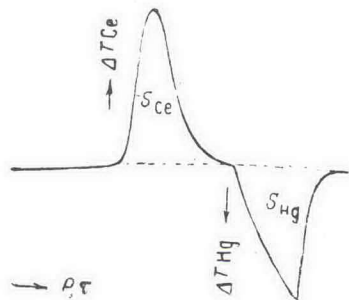


Рис. 2. Типичная термограмма, снятая при повышении давления и постоянной температуре

Для определения теплоты фазового перехода в церии последний предварительно расплавлялся в вакууме в кварцевой трубке и затем обтачивался точно по размеру стаканчика. Термопара плотно вставлялась в отверстие, высверленное в центре образца. Опыты проводились с одной дифференциальной термопарой, спаи которой помещались в образцы ртути и церия. Навеска ртути равнялась во всех опытах 2,00 г, церия — 1,45 г.

Типичная термограмма изображена на рис. 2. Первый скачок температуры (слева) отвечает фазовому переходу церия, второй (справа) — затвердеванию ртути.

* Он содержал 1,5% неодима, 1,3% празеодима, 0,1% свинца и 0,01% олова.

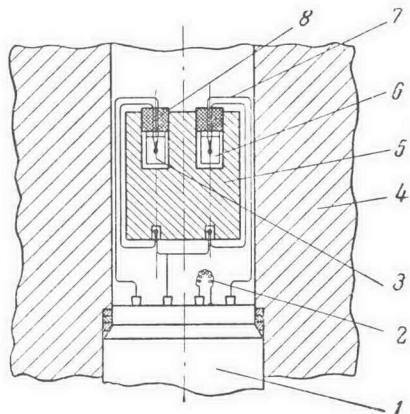


Рис. 1. Схематический разрез сосуда сверхвысокого давления. 1 — электроввод; 2 — манометр сопротивления; 3 — стаканчик с церием; 4 — корпус сосуда; 5 — медный блок; 6 — стаканчик с ртутью; 7 — термопара; 8 — эбонитовая втулка