

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

*N. J. Hall
18 Jan 1973*

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ
им. А. В. ШУБНИКОВА

СТИШОВ С. М., ФЕДОСИМОВ В. И., МАКАРЕНКО И. Н.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АРГОНА

Москва — 1972

Препринт

СТИШОВ С. М., ФЕДОСИМОВ В. И., МАКАРЕНКО И. Н.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ
И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АРГОНА

ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ АН СССР

июль 1972 — Москва

СТИШОВ С. М., ФЕДОСИМОВ В. И., МАКАРЕНКО И. Н.
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АРГОНА

Методом поршневого пьезометра проведены изотермические измерения объема аргона в жидком и твердом состояниях при температурах от 197 до 350°К и давлениях вплоть до 17000 кг/см². На основании экспериментальных данных вычислены термодинамические функции аргона. Показано, что изотермы сжатия аргона описываются уравнением, аналогичным уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Анализируется поведение термодинамических функций вдоль кривой плавления аргона и проводится сравнение экспериментальных результатов с данными «машинных» экспериментов. Проведенный анализ позволяет утверждать, что механизм плавления — кристаллизации определяется, главным образом, короткодействующим отталкивательным взаимодействием. Влияние энергии притяжения на термодинамические свойства фазового перехода может быть описано в рамках теории среднего поля.

Equation of State and Crystallization of Argon

S. M. Stishov, V. I. Fedosimov and I. N. Makarenko
Institute of Crystallography
Academy of Sciences of the USSR

Isothermal measurements of argon molar volume in liquid and solid state are performed in a temperature range 200—350°K and for pressures up to 17000 kG/cm² using the piston—cylinder piezometer technique.

Thermodynamic functions of argon are calculated from experimental P—V—T data. It is shown that isotherms of argon may be represented by Van der Waals—like equation of state.

The behavior of thermodynamic functions along melting curve is discussed. It is pointed out that $\Delta V/V_s \rightarrow \text{const}$ and $\Delta S \rightarrow \text{const}$ when $T \rightarrow \infty$.

Data obtained agreed rather well with results of computer experiments, moreover there is numerical agreement with those for the particles interacting with an inverse twelfth power potential. Low temperature behavior of ΔS and $\Delta V/V_s$ may be explained in terms of Van der Waals theory.

It is shown that the validity of Lindemann and Simon relations takes place only in the case of extremely high temperature when the attraction may be ignored. It is stated that melting-crystallization mechanism even at low temperature is determined principally by repulsive interaction.

The comparison of results obtained with literature data is done.

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что изотермическое сжатие газа приводит к двум фазовым переходам, связанным с изменением агрегатного состояния вещества. При достаточно низких температурах конденсация газа и кристаллизация жидкости являются типичными примерами фазовых переходов первого рода. При температурах выше критической переход жидкость—газ становится непрерывным, но кристаллизация как фазовый переход первого рода остается качественно неизменной даже при самых высоких температурах и давлениях, достигнутых в настоящее время.

Качественное описание явления конденсации—испарения было дано еще Ван-дер-Ваальсом. Как оказалось, уравнение Ван-дер-Ваальса, удовлетворительно описывающее сжатие и конденсацию газа, не воспроизводит уравнение состояния плотной жидкости и не содержит даже намека на существование второго фазового перехода — кристаллизации. В настоящее время мы понимаем, почему это происходит. Дело в том, что поправка к давлению, возникающая вследствие непроницаемости частиц, данная Ван-дер-Ваальсом, строго справедлива только в одномерном случае; при этом в системе может существовать не более одного фазового перехода [1]. В трехмерном случае задача о системе твердых сфер не решается точно, но в настоящее время имеются доказательства, свидетельствующие о том, что статистическая сумма системы твердых сфер «содержит в себе» фазовый переход, соответствующий плавлению.

Действительно, качественная неизменность термодинамических характеристик перехода кристалл—жидкость вплоть до температур, превышающих в несколько раз критическую, несомненно указывает, что причина кристаллизации кроется в некотором универсальном свойстве частиц не исчезающем при высоких температурах. Из таких свойств мы знаем только одно — непроницаемость частиц или возникновение мощных сил отталкивания на коротких расстояниях. Именно это свойство частиц в полной мере имитируется в модели твердых сфер.

Впервые на возможность фазового перехода в системе твердых сфер указал Кирквуд с сотр. [2]. Но первые доказательства в пользу существования фазового перехода первого рода в системе твердых сфер получены только в последние годы с помощью «машинных» экспериментов [3, 4]. К сожалению, «машинные» эксперименты проводятся в системах, содержащих весьма ограниченное число частиц ($N < 1000$). Это обстоятельство делает невозможным реализацию сосуществования фаз, и поэтому для локализации и определения термодинамических свойств фазового перехода используются искусственные приемы [5]. В этой связи могут возникнуть определенные сомнения в общности результатов, получаемых «машинными» методами. Однако информация, поставляемая «машинным» экспериментом столь значительна, что вряд ли разумно ждать, когда доказательства общности численных результатов станут безупречными.

Естественный путь «проверки» машинных результатов — сравнение «машинного» и реального экспериментов.

Ниже приводится сводка некоторых соотношений, характеризующих уравнение состояния и фазовый переход в системах «искусственных» частиц [6, 9—11].

Уравнение состояния системы твердых сфер имеет вид:

$$\frac{PV}{RT} = f(\eta), \quad \text{где } \eta = \frac{V_0}{V} \quad (1.1)$$

V — объем системы,

$$V_0 = \frac{N\pi\sigma^3}{6},$$

σ — диаметр сферы.

Точный вид функции $f(\eta)$ неизвестен, однако имеются хорошие приближения [7, 8].

Уравнение линии фазового равновесия есть:

$$P = \frac{11,7 kT}{\sigma^3}. \quad (1.2)$$

Объемы твердой и жидкой фаз в точке плавления не зависят от температуры и равны:

$$\begin{aligned} V_L &= 1,06 N\sigma^3; \\ V_S &= 0,96 N\sigma^3. \end{aligned} \quad (1.3)$$

В соответствии с (1.3) относительный скачок объема при плавлении

$$\frac{\Delta V}{V_S} = 0,103. \quad (1.4)$$

Из (1.2) и (1.3) следует, что скачок энтропии при плавлении твердых сфер также не зависит от температуры и имеет величину

$$\frac{\Delta S}{R} = 1,16. \quad (1.5)$$

Для системы частиц, потенциальная энергия взаимодействия которых есть однородная функция n -го порядка от их координат, представление о виде соответствующих зависимостей может быть получено непосредственно из статистической суммы [9—11].

Будем считать, что потенциал межчастичного взаимодействия имеет вид:

$$\Phi(r) = \epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^n. \quad (1.6)$$

Введем безразмерную плотность $\rho = \frac{Nr_0^3}{V}$ и безразмерную длину $s = r \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}$. Тогда для статистической суммы имеем

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \int_{\vec{s}_1} \dots \int_{\vec{s}_N} \exp \left(- \frac{\rho^{n/3} \epsilon \sum_{i < j} s_{ij}^{-n}}{kT} \right) d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N. \quad (1.7)$$

Таким образом, неидеальная часть статистической суммы является функцией единственной комбинированной переменной $\rho \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/n}$ и не зависит отдельно от V и T . Для уравнения состояния из (1.7) следует

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \varphi \left[\rho \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/n} \right]. \quad (1.8)$$

Фазовый переход в системе, описываемый уравнением состояния (1.8) характеризуется двумя универсальными значениями переменной $\rho \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/n}$, соответствующими началу и концу кристаллизации. Плотности жидкой и твердой фаз вдоль кривой плавления равны

$$\begin{aligned} \rho_L &= C_L \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{3/n}, \\ \rho_S &= C_S \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{3/n}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

где C_L и C_S — константы.

Из (1.8) и (1.9) для уравнения кривой плавления, относительно скачка объема и скачка энтропии имеем

$$P \sim \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{1+3/n}; \quad (1.10)$$

$$\frac{\Delta V}{V_S} = \text{const.} \quad (1.11)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \text{const.} \quad (1.12)$$

Отметим, что аналогичные результаты можно получить, если ввести эффективный диаметр частицы σ из условия [12, 13]

$$\varepsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \sim kT. \quad (1.13)$$

Подстановка эффективного диаметра $\sigma_{\text{эф}} \sim r_0 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{1/n}$ в (1.2—1.5) медленно приведет к соотношениям, аналогичным (1.10—1.12). Численные значения констант в (1.9—1.12) получены в «машинных» экспериментах [10, 11].

Следует подчеркнуть, что ни одно из выписанных соотношений не выполняется для реального вещества. Одной из причин этого несоответствия может являться возмущающее влияние сил притяжения. Но если нам удастся показать, что эти соотношения будут верны асимптотически, в пределе высоких температур, то справедливость «машинных» результатов и тем самым доминирующая роль отталкивательного взаимодействия при кристаллизации будет доказана, по крайней мере, для области высоких температур. Однако это только наполовину решает поставленный вопрос, так как роль сил притяжения остается неясной. Не исключено, что механизм низкотемпературной кристаллизации существенным образом определяется дальними межчастичными корреляциями. С другой стороны, может оказаться, что роль сил притяжения сведется

просто к вандерваальсовой поправке в уравнение состояния и сдвигу кривой равновесия. Таким образом, круг вопросов, подлежащих выяснению, достаточно обширен, и мы сделаем попытку ответить на некоторые из них при анализе экспериментальных данных.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная задача настоящего экспериментального исследования заключалась в определении термодинамических характеристик аргона в широком диапазоне температур и давлений с особым вниманием к окрестности кривой плавления.

Существует весьма ограниченное число работ, посвященных исследованию уравнения состояния и тепловых свойств аргона при давлениях выше 2000 кг/см^2 . Среди них мы должны упомянуть серию превосходных работ Михельса с сотр. [14—17], работу Робертсона, Бэбба и Скотта [18] и исследования Циклиса и Полякова [19, 20]. Особый интерес представляют работы [21—23], в которых дается практически полная информация о термодинамике плавления аргона вплоть до 200°K . Результаты первых исследований уравнения состояния и плавления аргона при высоких давлениях [24, 25] оказались во многом ошибочными и далее обсуждаться не будут.

Учитывая имеющийся экспериментальный материал, мы сочли целесообразным сосредоточить усилия на области температур, превышающих 200°K .

Избранный нами метод для получения термодинамической информации состоял в изучении $P-V-T$ соотношений с помощью поршневого пьезометра.

§ 1. Техника эксперимента

Поршневой пьезометр (рис. 1) представляет собой цилиндрический сосуд, снабженный поршнем и устройствами, необходимыми для заполнения пьезометра исследуемым газом и измерения перемещений поршня. Для сжатия содержащегося в пьезометре газа пьезометр помещается в камеру высокого давления, соединенную с жидкостным мультипликатором (рис. 3); при этом поршень пьезометра отделяет исследуемый газ от жидкости, передающей давление, и служит указателем уровня сжатого газа. В общих чертах пьезометр (рис. 1) аналогичен соответствующему устройству Бриджмена [26], но отличается от него способом заполнения и возможностью непосредственной регистрации положения поршня.

Пьезометр (рис. 1) состоит из корпуса 6, содержащего игольчатый вентиль 7—9, поршня 5, уплотнительного узла 3, 4, 11, 12 и электрического микрометра 1, 2, 13—16. Все детали собственно пьезометра, исключая 4 и 11, изготовлены из стали 45ХНМФА и подвергнуты термообработке до твердости $HR_c 46 \div 48$. Детали датчика перемещений изготовлены из сырой стали той же марки. Уплотнительное кольцо 4 выполнено из фторсиликоновой резины, сохраняющей эластичность при низких температурах и высоких давлениях.

Канал корпуса пьезометра 6 и поршень 5 доводятся до окончательных размеров с помощью алмазной притирки таким образом, чтобы зазор между ними не превышал $1,5\text{—}2 \text{ мк}$, а чистота поверхностей соответствовала 12 классу. Во избежание слипания и холодной сварки деталей поршневой пары 5 и 6 поршень 5 покрывается слоем сульфида

толщиной менее микрона путем обработки в сероводородном растворе.

Детали уплотнительного узла 3, 4, 11, 12 образуют в совокупности затвор типа «нескомпенсированной площади», препятствующий утечке газа во время подготовительных стадий эксперимента.

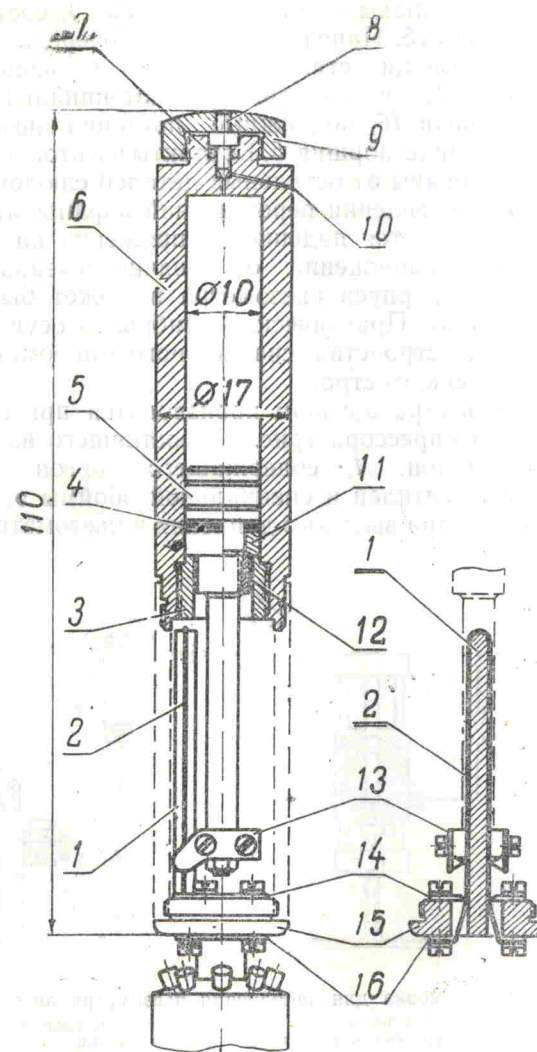


Рис. 1. Поршневой пьезометр (3-12) и датчик перемещений (1, 2, 13-16);

5-поршень; 6-корпус; 4-прокладка из фторсиликоновой резины; 3, 12, 11-детали уплотнительного узла; 8-игла вентиля; 7-уплотнительное резиновое кольцо; 9-гайка; 10-канал для заполнения пьезометра; 1-стойка датчика перемещений; 2-константановая проволока; 13-подвижные потенциальные контакты; 14-неподвижные потенциальные контакты; 15-панель; 16-токовые контакты

Малый зазор и низкое трение в поршневой паре позволяют практически полностью исключить проникновение жидкости в полость пьезометра; однако с помощью только этих средств невозможно предотвратить утечку газа при понижении давления в области низких давлений (< 4 тыс. $\text{кг}/\text{см}^2$). Этой цели служат резиновое кольцо 4 и втулка 11, образующие подвижное уплотнение с малым трением.

Электрический микрометр (рис. 1; 1, 2, 13—16) принципиально не отличается от аналогичных устройств, описанных в [27, 28], и представляет собой реостатный датчик перемещений. Основным элементом датчика является константановая проволока 2 диаметром 0,15 мм, натянутая поверх тонкого слоя слюды на стальной стойке 1, составляющей единое целое с панелью 15. Панель 15, в свою очередь, жестко связана с корпусом 6 при помощи стальной втулки, показанной на рисунке пунктиром. Токовые 16 и неподвижные потенциальные 14 контакты расположены на панели 15, подвижные потенциальные контакты 13 укреплены на хвостовике поршня 5. Контакты изготовлены из бериллиевой бронзы и изолированы от остальных деталей слюдой и керамическими втулками. При определении перемещений поршня микрометром данной конструкции измеряется падение напряжения на контактах 13 и 14. Отношение двух напряжений однозначно связано с положением поршня относительно корпуса пьезометра и может быть проградуировано в единицах длины. Практически калибровка осуществляется с помощью специального устройства, снабженного микрометрической головкой от стандартного микрометра.

Заполнение пьезометра аргоном производится при помощи двухступенчатого ручного компрессора (рис. 2), состоящего из двух винтовых прессов 2, 3, баллона 1, содержащего аргон под давлением 150 кг/см², системы вентилялей и специальной обоймы 6, служащей для присоединения капилляра высокого давления к пьезометру.

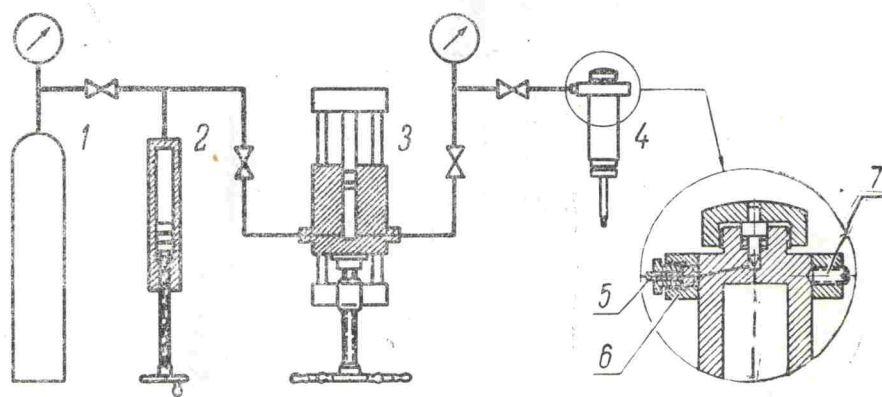


Рис. 2. Установка для заполнения пьезометра аргоном.

1—баллон с аргоном, сжатым до 150 кг/см²; 2, 3—устройства для сжатия аргона на базе винтовых прессов; 4—пьезометр; 5—наконечник капилляра; 6—обойма; 7—фиксирующий винт

Для создания гидростатического давления используется установка, общая схема которой дана на рис. 3. Главными элементами установки высокого давления являются мультипликатор 1, гидравлический вентиль 2, бомба, содержащая манганиновый манометр 3 и камера 5, соединенная с мультипликатором тонким капилляром из нержавеющей стали и предназначенная для размещения пьезометра. Бензин, служащий средой, передающей давление, нагнетается в систему насосом 6. Подача масла в приводные цилиндры мультипликатора 1 и вентиля 2 осуществляется насосом 7.

Давление измеряется манганиновым манометром, представляющим собой спираль из манганиновой проволоки марки ПЭМС диаметром 0,15 мм с общим сопротивлением 75 ом. Спираль свободно закреплена на стеатитовом каркасе и имеет четыре вывода для измерения сопротив-

ления потенциометрическим методом. Калибровка манганинового манометра производится с помощью абсолютного грузопоршневого манометра. В процессе измерений температура манганинового манометра стабилизируется термостатом 4.

Необходимый температурный режим пьезометра осуществляется погружением камеры в жидкостный термостат 8, теплоносящей жидкостью в котором служит пропиловый спирт. Термостат оснащен мешалкой, холодильником 11 и нагревателем 9. Мощность, выделяющаяся на нагревателе, регулируется с помощью автоматической системы, датчиком которой является термометр сопротивления 10. В качестве хладагента используется жидкий азот, регулируемый поток которого пропускается через змеевик 11. Температура камеры 5 поддерживается постоянной с точностью $0,01^\circ$ в диапазоне температур от 190 до 550°K . Температура пьезометра, находящегося в камере 5, измеряется медь-константановой термопарой, градуированной по образцовому платиновому термометру сопротивления.

§ 2. Методика проведения эксперимента

Подготовленный к работе пьезометр помещается в обойму 6 (рис. 2) и фиксируется винтом 7. В обойму вворачивается наконечник капилляра 5, соединенного с газовым компрессором. Компрессор и пьезометр промываются спектрально-чистым аргоном, содержащимся в баллоне 1. Далее с помощью винтовых прессов 2 и 3 в пьезометр нагнетается аргон. По достижении необходимого давления, обычно составляющего $1500\text{--}2000 \text{ кг/см}^2$, игла вентиля 8 (рис. 1) прижимается к седлу с помощью гайки 9 и пьезометр извлекается из обоймы. Количество аргона, находящегося в пьезометре, определяется взвешиванием и составляет величину порядка трех граммов. После проверки на утечку газа пьезометр снабжается датчиком перемещений и монтируется на пробке камеры 5 (рис. 3), содержащей достаточное количество электрически изолированных вводов.

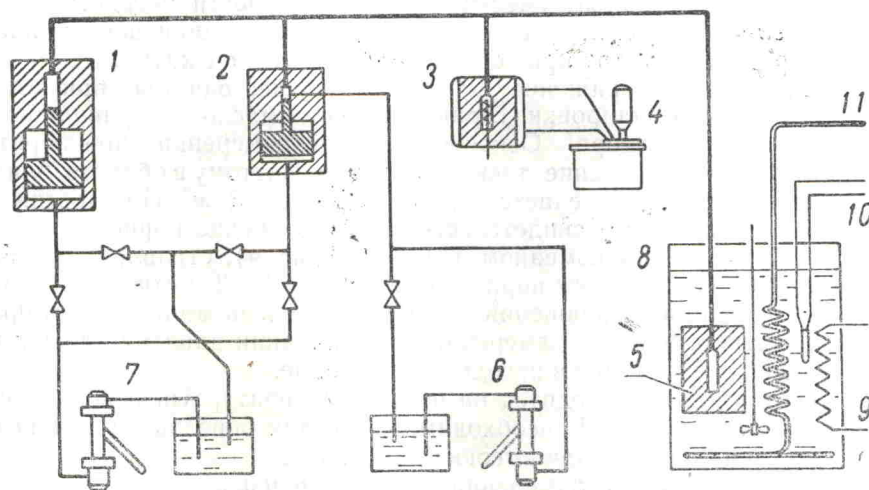


Рис. 3. Установка высокого давления.

1—мультипликатор; 2—вентиль предварительного давления; 3—манганиновая бомба; 4—термостат для стабилизации температуры манганинового манометра; 5—камера, предназначенная для размещения пьезометра; 6—насос для подачи сжатого бензина в систему высокого давления; 7—масляный насос для питания гидроцилиндров мультипликатора и вентиля; 8—термостат; 9—нагреватель; 11—холодильник; 10—термометр сопротивления

Далее пьезометр вставляется в камеру, камера опускается в термостат и включается терморегулирующая система. После выхода температуры на заданный режим начинается цикл сжатия. Для этого насосом 6 (рис. 3) в системе, предварительно заполненной бензином, создается давление от 1000 до 2000 кг/см^2 , закрывается вентиль 2 и приводится в действие мультипликатор 1. По достижении давления, близкого к давлению аргона в пьезометре, поршень пьезометра 5 (рис. 1) сдвигается из первоначального положения, что регистрируется по показаниям потенциометра, измеряющего напряжение на подвижных потенциальных контактах. С этого момента при каждом заданном давлении измеряется сопротивление манганинового манометра, термоэдс медь-константановой термодпары и напряжения на подвижных и неподвижных потенциальных контактах. Измерения проводятся с помощью потенциометров постоянного тока Р-348. Кроме того, сигналы с подвижных потенциальных контактов и манганинового манометра могут быть выведены на клеммы двухкоординатного самописца.

Интервал давлений ΔP между двумя последовательными измерениями не превышает 1000 кг/см^2 . В области малых давлений, характеризующейся наиболее высокой сжимаемостью аргона, интервал ΔP составляет 200—500 кг/см^2 . При приближении к кривой плавления шаг ΔP сокращается вплоть до 20 кг/см^2 . После каждого изменения давления в связи с возникновением тепловых возмущений соответствующие измерения могут быть проведены не ранее, чем через 15—20 минут.

Начало кристаллизации отмечается самопроизвольным перемещением поршня пьезометра, сопровождающимся уменьшением давления в системе (рис. 4). Обычно самопроизвольное движение поршня и соответствующее изменение давления продолжается 1,5—2 часа, в течение которых происходит полная кристаллизация аргона. Дальнейшее смещение поршня при повышении давления означает сжатие твердой фазы, что отмечается уменьшением наклона кривой сжатия (рис. 4). Продвижение в область стабильности твердого аргона сознательно ограничивается интервалом давлений, не превышающим 1200—1500 кг/см^2 . Это ограничение связано с быстрым уменьшением пластичности твердого аргона при удалении от кривой плавления, что грозит проникновением жидкости в полость пьезометра при попытках дальнейшего сжатия.

Обратный ход (понижение давления) осуществляется при помощи вентиля тонкой регулировки, стравливающего масло из приводного цилиндра мультипликатора. Основной задачей измерений при обратном ходе является определение точки плавления. Поэтому в области, близкой к плавлению, шаг ΔP делается равным 5—10 кг/см^2 . По достижении точки плавления, о чем свидетельствует перемещение поршня пьезометра при практически неизменном давлении (рис. 4), стравливание масла производится небольшими порциями в течение 2—3 часов. После окончания плавления и возвращения поршня на уровень жидкой фазы производятся соответствующие измерения при снижении давления до тех пор, пока поршень не вернется в исходное положение.

Затем термостат выводится на новый температурный режим, и цикл измерений повторяется. В необходимых случаях переход на новую изотеру осуществляется и при высоких давлениях.

По окончании серии измерений пьезометр извлекается из камеры, тщательно промывается, высушивается и взвешивается. После стравливания газа производится повторное взвешивание. Если разность этих двух результатов взвешивания совпадает с первоначальной массой газа в пределах точности аналитических весов, то результаты измерений признаются пригодными для обработки.

При неблагоприятном стечении обстоятельств (особенно часто это бывает при больших переохлаждениях) спонтанная кристаллизация аргона не приводит к полной кристаллизации всей массы вещества, и при дальнейшем повышении давления наблюдается аномально высокая сжимаемость, свидетельствующая о продолжении кристаллизации. Весьма вероятно, что причина этого явления заключается в чрезвычайно большой скорости кристаллизации аргона при больших переохлаждениях,

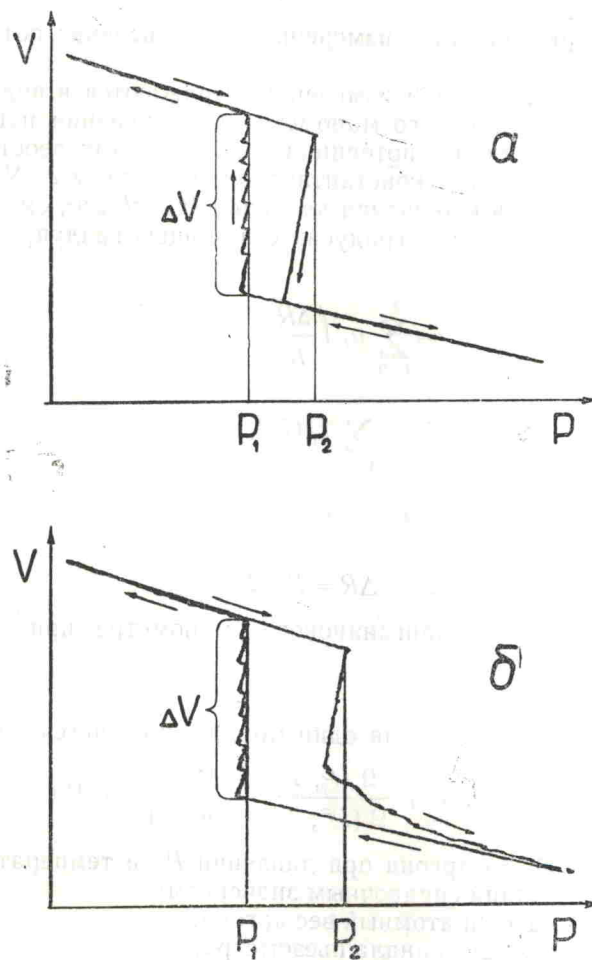


Рис. 4. Зависимость объема аргона от давления в области фазового перехода (примеры записи на двухкоординатном самописце). Объем и давление выражены в условных единицах.

P_2 — точка начала кристаллизации;
 P_1 — точка плавления;
 $P_1 P_2$ — область переохлаждения.

приводящей к захвату многочисленных включений жидкости твердым аргоном. Как видно из рис. 4 б, в подобной ситуации трудно рассчитывать на корректное определение скачка объема при плавлении и объема твердой фазы вследствие несовпадения прямого и обратного хода при сжатии твердого аргона.

Еще одно неприятное явление связано с утечкой аргона, происходящей в процессе плавления. При этом по окончании плавления поршень не достигает уровня, соответствующего жидкой фазе, и при дальнейшем понижении давления кривая расширения не совпадает с кривой сжатия. Утечку в момент плавления можно объяснить различными причинами, одной из которых может явиться неравномерное плавление аргона, находящегося в зазоре между поршнем и цилиндром пьезометра.

§ 3. Обработка результатов измерений и вычисление объема аргона

Результаты каждой серии измерений выражаются в виде значений: сопротивления манганинового манометра R , отношения напряжений на подвижных и неподвижных потенциальных контактах реостатного датчика u_1/u_2 и термоэдс медь-константановой термопары E . Указанные величины преобразуются в значения давления P в кг/см^2 , смещения поршня Δl в см и температуры в градусах с помощью градуировочных зависимостей:

$$P = \sum_{i=0}^3 p_i \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)^i, \quad (2.1)$$

$$T = \sum_{i=0}^3 t_i (E)^i, \quad (2.2)$$

$$\Delta l = K \Delta \frac{u_1}{u_2}, \quad (2.3)$$

$$\Delta R = R - R_0,$$

где R_0 —сопротивление манганинового манометра при атмосферном давлении;
 K —константа.

Объем аргона (в расчете на один моль) вычисляется по формуле:

$$V(P, T) = V(P^*, T^*) \frac{\Omega(P, T)}{\Omega(P^*, T^*)} - \frac{M}{\mu} \frac{\pi D^2}{4} \Delta l \Omega(P, T), \quad (2.4)$$

где $V(P^*, T^*)$ —объем аргона при давлении P^* и температуре T^* , служащий справочным значением;

M, μ —масса и атомный вес аргона;

D —диаметр канала пьезометра;

$$\Delta l = K \left[\left(\frac{u_1}{u_2} \right)_{P^*, T^*} - \left(\frac{u_1}{u_2} \right)_{P, T} \right];$$

$\Omega(P, T)$ —поправка на объемную деформацию пьезометра;

$$\Omega(P, T) = \frac{V(P, T)}{V(P^0, T^0)} \simeq \frac{V(P)}{V(P^0)} \frac{V(T)}{V(T^0)}, \quad (2.5)$$

$V(P, T)$ —удельный объем материала (стали), из которого изготовлен пьезометр;

P^0, T^0 —давление (1 атм) и температура (20°C), соответствующие условиям калибровки датчика перемещений и измерения диаметра канала.

Таблица 1

Объем аргона при различных давлениях и температурах (экспериментальные данные)

$P-10^3 \text{ кг/см}^2, V-\text{см}^3/\text{моль}$									
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
197,78°K		247,93°K		273,12°K		298,00°K		322,83°K	
0,570	37,561	1,016	36,900	1,061	38,358	2,036	32,906	1,805	35,349
0,681	35,928	1,196	35,259	1,230	36,723	2,346	31,685	2,044	33,968
0,785	34,686	1,428	33,534	1,379	35,495	3,917	27,769	2,259	32,962
0,914	32,956	1,574	32,645	1,728	33,188	7,937	23,524	2,489	32,033
1,231	31,385	2,124	30,348	2,178	31,220	9,371	22,677	2,702	31,282
1,606	29,721	4,356	25,847	3,310	28,183	10,587	22,075	2,905	30,657
2,695	26,913	5,557	24,544	4,432	26,339	11,769	21,575	3,266	29,689
3,829	25,193	7,131	23,277	5,570	25,028	12,859	21,105	3,587	28,980
4,951	23,979	8,230	22,582	7,028	23,766	13,138	21,067	4,755	26,984
5,514	23,511	8,766	22,289	8,166	22,991	13,409	20,976	6,109	25,360
5,846	23,248	9,044	22,146	9,314	22,342	13,632	20,895	7,125	24,444
6,063	23,105	9,247	22,042	10,488	21,776	13,763	20,858	8,192	23,704
6,260	22,958	9,493	21,923	11,070	21,527	13,888	19,726	9,316	23,028
6,471	22,810	9,762	21,799	11,329	21,420	14,322	19,603	10,360	22,479
6,360	21,457	9,909	21,731	11,538	21,340	14,546	19,540	11,477	21,939
6,542	21,342	9,918	20,483	11,742	21,258	14,790	19,477	12,500	21,512
6,755	21,230	10,133	20,401	11,749	20,173	14,537	19,529	12,340	21,571
6,977	21,123	10,353	20,316	11,982	20,020	14,190	19,627	14,039	20,961
7,132	21,027	10,608	20,226	12,202	19,925	14,041	19,664	15,162	20,610
6,965	21,090	10,374	20,304	12,406	19,870	13,865	19,717	15,703	20,448
6,805	21,178	10,115	20,403	12,614	19,802	13,579	19,786	15,881	20,396
6,616	21,281	9,865	20,506	12,414	19,863	13,489	20,931	16,256	19,263
6,372	21,410	9,792	20,551	12,181	19,933	13,292	21,001	16,567	19,192
6,289	21,478	9,718	21,806	11,972	20,007	12,919	21,132	16,464	19,207
6,248	22,979	9,504	21,904	11,755	20,135	12,581	21,262	16,290	19,246
6,066	23,110	9,268	22,020	11,618	21,295			16,104	19,293
5,752	23,357	8,698	22,315	11,398	21,382	298,16°K		15,862	19,357
5,153	23,857	7,563	22,970	11,060	21,519	1,708	34,555	15,721	19,401
		6,415	23,768	10,503	21,757	1,920	33,436		
		5,287	24,759	9,355	22,309	2,129	32,507		
		4,149	26,078	7,063	23,723	2,461	31,253	348,16°K	
		2,994	28,018	4,788	25,880	2,811	30,224	2,696	32,216
0,786	37,425	1,889	31,377	2,533	30,067	3,133	29,418	3,125	30,897
0,944	35,597	1,119	35,782	1,981	32,072	3,741	28,100	3,365	30,256
1,336	32,603	0,904	38,063	1,434	35,078	4,863	26,356	3,581	29,737
2,452	28,371			1,234	36,705	6,028	25,066	4,034	28,777
3,582	26,230					7,121	24,102	6,050	25,837
4,789	24,737					8,204	23,347	7,120	24,861
6,415	23,321	273,00°K		297,93°K		9,374	22,664	8,402	23,960
6,992	22,920	1,721	33,288	1,784	34,137	10,641	22,043	9,536	23,224
7,584	22,541	2,365	30,588	1,914	33,446	11,668	21,600	10,450	22,704
7,975	22,318	3,001	28,781	2,139	32,423	12,570	21,258		
8,071	20,922	3,576	27,643	2,374	31,511	13,103	21,067		
8,257	20,839	4,361	26,394	2,888	29,894	13,308	20,999		
8,495	20,731	6,368	24,278	4,000	27,540	13,475	20,945		
8,800	20,608	7,767	23,263	5,096	26,000	13,699	20,872		
9,012	20,516	9,681	22,172	6,437	24,628	13,747	19,776		
8,798	20,607	10,525	21,786	7,381	23,885	13,963	19,712		
8,567	20,700	10,991	21,594	8,884	22,904	14,215	19,646		
8,345	20,801	11,377	21,435	9,926	21,353	14,466	19,573		
8,017	20,920	11,572	21,365	11,026	21,849	14,143	19,645		
8,134	22,230	11,692	21,317	12,185	21,377	13,949	19,694		
7,974	22,312	11,807	21,275	13,222	21,003	13,600	19,786		
7,924	22,342	12,433	19,908	13,322	20,970	13,569	20,891		
7,799	22,412	12,627	19,847	13,410	20,941				
7,643	22,506	12,361	19,910	13,546	20,895				
7,489	22,589	12,150	19,976	13,705	20,838				
7,010	22,906	11,552	21,342						
5,870	23,733	11,404	21,409						
5,310	24,227	11,186	21,480						
		10,948	21,584						
		10,581	21,738						

В настоящей работе для всех связанных между собой изотерм справочным значением объема служит величина

$$V(P^*, T^*) = 36,640 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P^* = 1042 \text{ кг/см}^2$$

$$T^* = -25^\circ\text{C},$$

заимствованная из данных [16].

Поправка $\Omega(P, T)$ на деформацию пьезометра вычисляется по данным [29] для сжимаемости армко-железа в предположении, что сжимаемость не зависит от температуры, а значение коэффициента объемного расширения во всем исследованном диапазоне давлений и температур равно $(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Для атомного веса аргона принято значение 39,948.

Чистота исследуемого аргона составляет не менее 99,99% по весу. Основными примесями являются азот ($<0,005\%$) и кислород ($<0,001\%$).

Вычисленные значения объема аргона приведены в табл. 1 (см. также рис. 5).

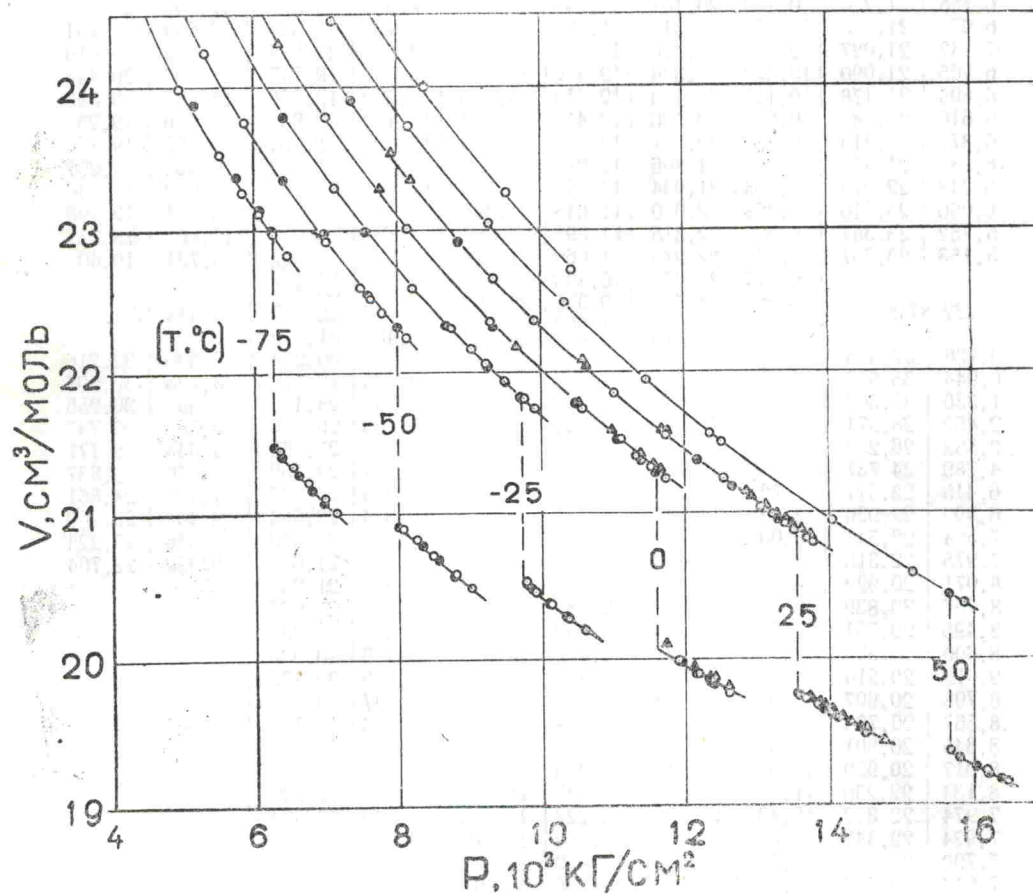


Рис. 5. Зависимость объема аргона от давления в области фазового перехода (по данным табл. 1); черные точки соответствуют обратному ходу.

§ 4. Оценка точности результатов измерений объема аргона

Для оценки точности значений объема аргона, приведенных в табл.1, необходимо учесть погрешности определения величин M , D , Δl и Ω , входящих в расчетное соотношение (2.4), и ошибки измерения давления и температуры.

Ниже приводится краткая сводка данных, характеризующих погрешности указанных величин.

Масса M . Определяется с помощью аналитических весов, относительная ошибка определения составляет $\pm 2 \cdot 10^{-3}\%$ и является систематической.

Диаметр канала пьезометра D . Измеряется инструментальным микроскопом с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ мм. Относительная погрешность определения равна $\pm 1 \cdot 10^{-2}\%$ и носит систематический характер.

Смещение поршня Δl . Ошибка измерения величины Δl включает случайную погрешность калибровки датчика перемещений с предельным значением $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мм, систематическую погрешность шага микрометрического винта, составляющую $\pm 2 \cdot 10^{-2}\%$, и систематическую ошибку, связанную с неоднородными деформациями электрического микрометра, равную $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Величина последней ошибки определяется в специальных опытах при фиксированном положении поршня пьезометра и обусловлена, в основном, различиями в сжимаемости стали и изолирующих втулок и прокладок.

Суммарная максимальная погрешность определения Δl (для $\Delta l \approx 20$ мм) при давлении 10000 кг/см² составляет $\pm 7 \cdot 10^{-2}\%$.

Поправка на деформацию пьезометра $\Omega(P, T)$ в виде (2.5)

Неопределенность в значении коэффициента теплового расширения приводит к систематической погрешности $\pm 3 \cdot 10^{-2}\%$.

Пренебрежение зависимостью коэффициента теплового расширения стали от давления дает еще одну составляющую систематической погрешности, равную $\pm (0 \div 2 \cdot 10^{-2})\%$. Эта оценка дана на основании данных [29] для сжимаемости армко-железа при температурах 35 и 75°C.

Систематическая погрешность, возникающая вследствие различия в сжимаемости армко-железа и стали, используемой для изготовления пьезометра, составляет $\pm (0 \div 2 \cdot 10^{-3})\%$. Последняя оценка сделана на основании измерений модуля объемной упругости используемых нами сталей и армко-железа при атмосферном давлении*.

Суммарная относительная погрешность определения поправки $\Omega(P, T)$ равна $\pm (3 \div 5) \cdot 10^{-2}\%$.

Давление P . Ошибка измерения складывается из следующих составляющих: систематической погрешности градуировки манганинового манометра, определяемой классом грузопоршневого манометра, и равной 0,1% при $P < 10^4$ кг/см², 0,2% при $P > 10^4$ кг/см²; случайной погрешности градуировки, величину которой можно оценить по среднеквадратичному отклонению аппроксимации (2.1), равной ± 5 кг/см²; погрешности, обусловленной трением в поршневой паре пьезометра, мерой которой может служить величина гистерезиса при прямом и обратном ходе поршня пьезометра и характеризующейся величиной ± 5 кг/см².

Суммарная погрешность измерения давления составляет величину порядка ± 20 кг/см² при $P < 10^4$ кг/см², ± 40 кг/см² при $P > 10^4$ кг/см².

Температура T . Измеряется с ошибкой не более $\pm 0,01$ °C. Величина этой погрешности определяется точностью эталонного термометра.

* По нашей просьбе измерения были любезно произведены С. С. Секяном (ВНИИФТРИ).

В итоге, предельная ошибка значений объема, вычисленных по формуле (2.4), равна:

$$\pm 0,02 \div 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}$$

или

$$\pm (0,05 \div 0,2) \%$$

Учет ошибок измерения давления и температуры в совокупности с экспериментальными значениями сжимаемости (табл. 3 и 4) приводит к окончательной максимальной ошибке измерения объема, равной:

$$\pm (0,15 \div 0,10) \text{ см}^3/\text{моль}$$

или

$$\pm (0,4 \div 0,5) \%$$

Из этой величины на долю случайной погрешности приходится

$$\pm (0,03 \div 0,04) \text{ см}^3/\text{моль}$$

или

$$\pm (0,08 \div 0,2) \%$$

Приведенные значения ошибок измерения объема не включают погрешности значения $V(P^*, T^*)$ (см. 2.4), заимствованного из данных [16]. На основании работы [30] погрешность определения величины $V(P^*, T^*)$ можно принять равной 0,05%.

III. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АРГОНА

При вычислении термодинамических функций и их производных из экспериментальных $P-V-T$ данных удобно выразить последние в аналитическом виде. В настоящей работе используется представление объема в виде полинома по степеням давления и температуры. Система базисных степенных функций не может быть априорно определена и выбирается методом «проб и ошибок».

Как выяснилось в результате пробных расчетов, каждая из экспериментальных изотерм (табл. 1), характеризующих жидкое состояние аргона, представляется наилучшим образом полиномом

$$V = \sum_{i=-2}^5 a_i P^i. \quad (3.1)$$

Среднеквадратичное отклонение приближения (3.1) не превышает 0,01 $\text{см}^3/\text{моль}$. Здесь и далее коэффициенты полиномов вычисляются методом наименьших квадратов.

Близкие результаты получаются также при использовании полинома

$$V = \sum_{i=-3}^4 a_i P^i. \quad (3.2)$$

Вся совокупность экспериментальных значений объемов (табл. 1) выражается полиномом вида

$$V = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=-2}^5 a_{ij} T^i P^j. \quad (3.3)$$

Среднеквадратичное отклонение аппроксимации (3.3) равно 0,02 $\text{см}^3/\text{моль}$. Численные значения коэффициентов a_{ij} даны в табл. 2. Представление (3.3) используется для вычисления значений объема, коэффициента теплового расширения и сжимаемости в эквидистантных точках (см. табл. 4—6 и рис. 6, 7).

Таблица 2

Матрица a_{ij} коэффициентов полинома $V = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=-2}^5 a_{ij} T^i P_j$ ($P - 10^8$ кл/см², $T - 10^3$ °К)

-6,1731018	-13,934517	36,432709	-5,5878765	0,6756732	-0,021995792	-1,4693225 · 10 ⁻³	8,1689795 · 10 ⁻⁵
77,636564	73,515073	-45,898780	25,146619	-3,4904474	0,096346343	0,010920216	-5,4740180 · 10 ⁻⁴
-248,40226	164,80210	10,250968	-23,512065	3,2796737	0,0325668541	-0,0256658270	1,0219005 · 10 ⁻³

Таблица 3

Матрица b_{ij} коэффициентов полинома $Z = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=-2}^5 b_{ij} T^i P_j$ ($P - 10^8$ кл/см², $T - 10^3$ °К)

567,72527	-2382,4954	241,04105	-336,73967	126,06673	-9,8132546	0,35009692	-0,0041250566
-4181,4040	19173,231	3512,5254	8380,3713	-1301,5481	106,46935	-4,3211794	0,066557585
7656,2876	-40749,312	26676,876	-15134,917	2567,4270	-222,88112	9,6459433	-0,16189139

Таблица 4

ОБЪЕМ АРГОНА ($\text{см}^3/\text{моль}$)

P кг/см ²	T °К						
	198,15	223,15	248,15	273,15	298,15	323,15	348,15
1000	32,834	35,023					
1500	30,156	31,661	33,143	34,603			
2000	28,509	29,660	30,807	31,950	33,089	34,223	
2500	27,323	28,271	29,216	30,158	31,097	32,034	32,968
3000	26,396	27,215	28,028	28,837	29,639	30,436	31,228
3500	25,635	26,366	27,088	27,802	28,507	29,233	29,890
4000	24,991	25,657	26,312	26,956	27,588	28,208	28,818
4500	24,437	25,051	25,653	26,242	26,838	27,380	27,930
5000	23,951	24,523	25,081	25,626	26,156	26,673	27,176
5500	23,523	24,057	24,578	25,085	25,578	26,057	26,523
6000	23,140	23,641	24,128	24,603	25,065	25,513	25,949
6500		23,266	23,724	24,171	24,615	25,028	25,439
7000		22,925	23,317	23,779	24,190	24,590	24,980
7500		22,614	23,022	23,421	23,812	24,193	24,565
8000			22,714	23,094	23,466	23,831	24,187
8500			22,429	22,792	23,148	23,498	23,841
9000			22,165	22,513	22,855	23,191	23,522
9500			21,918	22,253	22,583	22,907	23,226
10000				22,011	22,330	22,643	22,950
10500				21,784	22,094	22,396	22,692
11000				21,571	21,872	22,164	22,449
11500				21,369	21,662	21,945	22,219
12000					21,464	21,738	22,001
12500					21,275	21,540	21,792
13000					21,095	21,351	21,592
13500					20,923	21,169	21,401
14000						20,995	21,217
14500						20,827	21,041
15000						20,665	20,875
15500						20,511	20,718
16000							20,573
16500							20,443
17000							20,329

Таблица 5

СЖИМАЕМОСТЬ АРГОНА $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (10^{-3} см³/кг)

P кг/см ²	T °K						
	198,15	223,15	243,15	273,15	293,15	323,15	348,15
1000	0,2216	0,2631					
1500	0,1332	0,1568	0,1761	0,1917			
2000	0,0959	0,1097	0,1222	0,1333	0,1433	0,1513	
2500	0,0758	0,0844	0,0927	0,1005	0,1079	0,1150	0,1219
3000	0,0632	0,0689	0,0746	0,0802	0,0858	0,0912	0,0967
3500	0,0543	0,0585	0,0626	0,0668	0,0710	0,0752	0,0795
4000	0,0476	0,0508	0,0541	0,0573	0,0606	0,0640	0,0673
4500	0,0423	0,0450	0,0477	0,0503	0,0530	0,0557	0,0583
5000	0,0380	0,0404	0,0427	0,0449	0,0471	0,0493	0,0514
5500	0,0344	0,0366	0,0386	0,0406	0,0425	0,0443	0,0460
6000	0,0313	0,0334	0,0353	0,0370	0,0387	0,0402	0,0416
6500		0,0307	0,0324	0,0340	0,0355	0,0368	0,0380
7000		0,0284	0,0300	0,0314	0,0327	0,0339	0,0349
7500		0,0264	0,0279	0,0292	0,0303	0,0313	0,0322
8000			0,0260	0,0272	0,0282	0,0291	0,0299
8500			0,0244	0,0254	0,0263	0,0272	0,0279
9000			0,0230	0,0239	0,0247	0,0254	0,0261
9500			0,0218	0,0225	0,0232	0,0239	0,0246
10000				0,0213	0,0219	0,0225	0,0232
10500				0,0202	0,0207	0,0213	0,0220
11000				0,0192	0,0197	0,0203	0,0210
11500				0,0183	0,0188	0,0194	0,0202
12000					0,0180	0,0186	0,0194
12500					0,0173	0,0179	0,0187
13000					0,0167	0,0174	0,0181
13500					0,0161	0,0168	0,0175
14000						0,0163	0,0169
14500						0,0153	0,0163
15000						0,0153	0,0155
15500						0,0147	0,0146
16000							0,0134
16500							0,0120
17000							0,0102

Таблица 6

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ АРГОНА $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, ($10^{-3}/град$)

P кг/см ²	T °K						
	198,15	223,15	248,15	273,15	298,15	323,15	348,15
1000	2,7390	2,4342					
1500	2,0113	1,8870	1,7752	1,6740			
2000	1,6189	1,5502	1,4568	1,4282	1,3738	1,3232	
2500	1,3896	1,3390	1,2919	1,2478	1,2065	1,1677	1,1312
3000	1,2454	1,1999	1,1572	1,1172	1,0795	1,0441	1,0106
3500	1,1475	1,1025	1,0602	1,0205	0,9830	0,9476	0,9142
4000	1,0753	1,0296	0,9866	0,9464	0,9082	0,8721	0,8379
4500	1,0171	0,9713	0,9282	0,8874	0,8489	0,8124	0,7777
5000	0,9667	0,9216	0,8790	0,8388	0,8006	0,7644	0,7299
5500	0,9206	0,8772	0,8362	0,7974	0,7604	0,7253	0,6918
6000	0,8771	0,8364	0,7978	0,7612	0,7263	0,6930	0,6612
6500		0,7984	0,7629	0,7290	0,6968	0,6660	0,6365
7000		0,7630	0,7309	0,7003	0,6710	0,6429	0,6160
7500		0,7306	0,7019	0,6744	0,6482	0,6230	0,5983
8000			0,6758	0,6514	0,6279	0,6054	0,5837
8500			0,6530	0,6310	0,6098	0,5895	0,5699
9000			0,6334	0,6132	0,5937	0,5749	0,5568
9500			0,6173	0,5979	0,5791	0,5611	0,5446
10000				0,5849	0,5660	0,5477	0,5301
10500				0,5741	0,5559	0,5385	0,5217
11000				0,5650	0,5477	0,5312	0,5150
11500				0,5571	0,5402	0,5247	0,5092
12000					0,5214	0,4999	0,4873
12500					0,5136	0,4938	0,4800
13000					0,4991	0,4856	0,4731
13500					0,4867	0,4815	0,4714
14000						0,4739	0,4643
14500						0,4625	0,4553
15000						0,4510	0,4452
15500						0,4404	0,4362
16000							0,4314
16500							0,4273
17000							0,4236

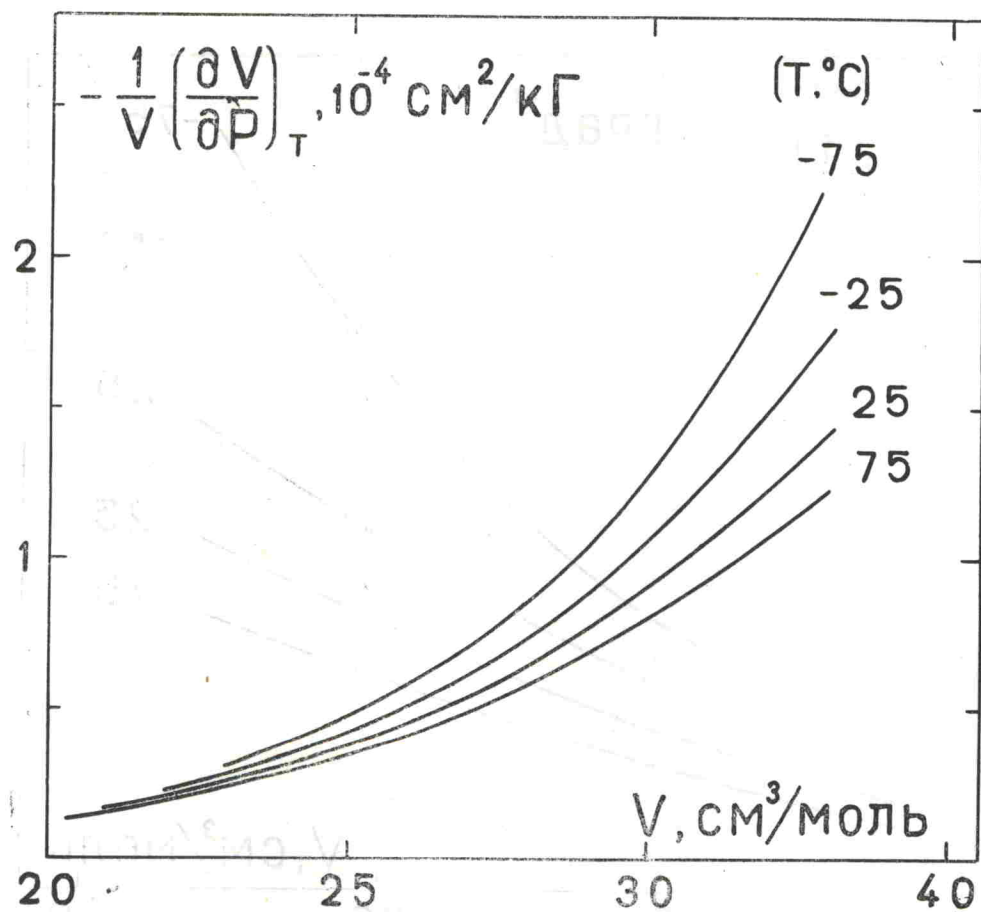


Рис. 6. Коэффициент сжимаемости жидкого аргона как функция объема при различных температурах.

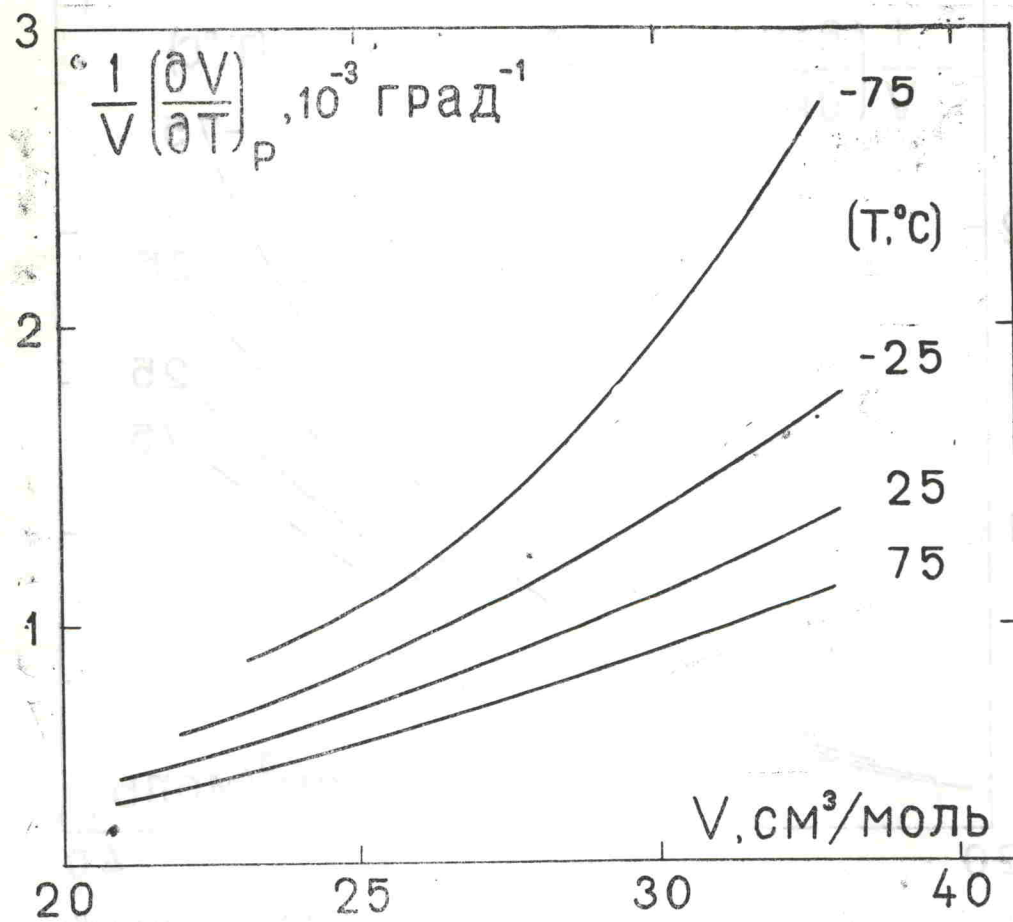


Рис. 7. Коэффициент теплового расширения жидкого аргона как функция объема при различных температурах.

Уравнение состояния аргона и соотношение

$$Z(P, T) = Z(P^{\circ}, T) + \int_{P^{\circ}}^P V dP, \quad (3.4)$$

позволяет получить термодинамический потенциал $Z(P, T)$, если известны величины $Z(P^{\circ}, T)$.

С помощью (3.1) и (3.4) при использовании в качестве $Z(P^{\circ}, T)$ величин, данных Михельсом и сотр. [15, 17], вычисляются значения $Z(P, T)$ вдоль отдельных изотерм.

Полученные таким образом значения термодинамического потенциала приближаются полиномом

$$Z(P, T) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=-2}^5 b_{ij} T^i P^j. \quad (3.5)$$

Среднеквадратичная ошибка приближения (3.5) равна 3 кал/моль, что составляет 0,1%. Значения коэффициентов b_{ij} приведены в табл. 3.

Необходимо иметь в виду, что величины потенциалов, данные в [15, 17] и впредь обозначаемые как $Z^*(P, T)$, связаны с абсолютными значениями соотношением

$$Z = Z^* + H_0 - TS_0, \quad (3.6)$$

где H_0 и S_0 — энтальпия и энтропия аргона при $P = 1,0332 \text{ кг/см}^2$ и $T = 0^{\circ}\text{C}$.

Значения энтропии S и внутренней энергии U вычисляются с использованием (3.5) при помощи термодинамических соотношений

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P, \quad (3.7)$$

$$U = Z - PV + TS.$$

Здесь следует подчеркнуть, что полиномы вида (3.1), (3.2), (3.3), (3.5) нельзя экстраполировать за пределы экспериментального поля. Это обстоятельство создает очевидные трудности при вычислении температурных производных в области, примыкающей к кривой плавления. Удовлетворительные результаты достигаются, если при расчете коэффициентов a_{ij} и b_{ij} использовать наряду с экспериментальными величинами «искусственные» значения объема, полученные путем графической экстраполяции жидкостных изотерм в область стабильности твердой фазы. Этот прием, не ухудшая качества аппроксимации в пределах экспериментального поля, позволяет получить значения энтропии и коэффициента теплового расширения вдоль кривой плавления, согласующиеся с соответствующими значениями внутри экспериментальной P — T области.

В табл. 7—9 приведены значения $Z(P, T)$, $S(P, T)$ и $U(P, T)$ в абсолютных единицах, вычисленные в эквидистантных точках с помощью (3.5), (3.6), (3.7). При вычислениях наряду с данными [15, 17] используются следующие значения термодинамических величин при атмосферном давлении:

$$\text{внутренняя энергия} \quad U_{0^{\circ}\text{K}} = -1846 \text{ кал/моль} \quad [31],$$

изменение энтальпии

$$\Delta H = H_{273,15^{\circ}\text{K}} - H_{0^{\circ}\text{K}} = 3199,3 \text{ кал/моль} \quad [32],$$

$$\text{энтропия} \quad S_{273,15^{\circ}\text{K}} = 36,448 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad [32]$$

Таблица 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА ДЛЯ АРГОНА (кал/моль)

P кг/см ²	T °K						
	108,15	223,15	248,15	273,15	298,15	323,15	348,15
1000	-3327	-3798					
1500	-2957	-3413	-3887	-4379			
2000	-2613	-3056	-3515	-3991	-4484	-4994	
2500	-2287	-2717	-3165	-3629	-4109	-4606	-5120
3000	-1973	-2393	-2829	-3283	-3754	-4241	-4746
3500	-1669	-2079	-2506	-2951	-3413	-3893	-4390
4000	-1374	-1774	-2193	-2630	-3084	-3557	-4046
4500	-1085	-1478	-1888	-2318	-2766	-3232	-3716
5000	-802	-1187	-1591	-2014	-2455	-2915	-3394
5500	-524	-903	-1300	-1717	-2152	-2606	-3080
6000	-251	-624	-1015	-1426	-1856	-2305	-2772
6500		-349	-735	-1141	-1565	-2009	-2471
7000		-78	-460	-860	-1280	-1718	-2175
7500		189	-188	-584	-999	-1433	-1885
8000			80	-312	-722	-1151	-1599
8500			345	-43	-450	-875	-1318
9000			606	222	-180	-601	-1041
9500			864	484	85	-332	-767
10000				743	348	-65	-496
10500				1000	608	199	-229
11000				1254	865	459	35
11500				1505	1120	718	297
12000					1373	973	556
12500					1623	1227	813
13000					1871	1478	1068
13500					2116	1727	1320
14000						1974	1571
14500						2219	1819
15000						2462	2064
15500						2703	2308
16000							2549
16500							2787
17000							3022

Таблица 8.

ЭНТРОПИЯ АРГОНА (кал/моль·град)

P кг/см ²	$T^{\circ} K$						
	198,15	223,15	248,15	273,15	298,15	323,15	348,15
1000	13,37	19,33					
1500	17,86	18,60	19,34	20,07			
2000	17,37	18,04	18,71	19,39	20,06	20,73	
2500	16,89	17,56	18,22	18,89	19,55	20,22	20,89
3000	16,44	17,12	17,81	18,49	19,17	19,85	20,53
3500	16,03	16,73	17,44	18,14	18,84	19,54	20,25
4000	15,66	16,38	17,10	17,83	18,55	19,27	20,00
4500	15,33	16,07	16,80	17,54	18,28	19,02	19,76
5000	15,03	15,78	16,53	17,28	18,03	18,78	19,53
5500	14,77	15,52	16,28	17,04	17,79	18,55	19,31
6000	14,53	15,29	16,05	16,81	17,57	18,33	19,09
6500		15,08	15,84	16,60	17,36	18,12	18,88
7000		14,89	15,65	16,40	17,16	17,92	18,67
7500		14,71	15,47	16,22	16,97	17,72	18,48
8000			15,30	16,05	16,79	17,54	18,29
8500			15,14	15,88	16,63	17,37	18,11
9000			14,99	15,73	16,47	17,20	17,94
9500			14,85	15,58	16,31	17,05	17,78
10000				15,44	16,17	16,89	17,62
10500				15,30	16,03	16,75	17,47
11000				15,17	15,89	16,60	17,32
11500				15,05	15,75	16,46	17,17
12000					15,62	16,32	17,02
12500					15,50	16,19	16,88
13000					15,37	16,05	16,73
13500					15,26	15,92	16,59
14000						15,80	16,45
14500						15,68	16,31
15000						15,58	16,19
15500						15,50	16,09
16000							16,00
16500							15,96
17000							15,95

Таблица 9

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ АРГОНА (кал/моль)

P кг/см ²	T °K						
	198,15	223,15	248,15	273,15	298,15	323,15	348,15
1000	-456,2	-305,3					
1500	-476,5	-374,3	-253,0	-112,5			
2000	-506,2	-418,8	-314,5	-193,1	-54,8	100,4	
2500	-539,4	-454,8	-353,3	-235,0	-99,9	52,0	220,7
3000	-569,9	-483,9	-380,5	-259,7	-121,4	34,3	207,4
3500	-594,6	-506,5	-400,1	-275,4	-132,5	28,8	208,3
4000	-612,6	-522,8	-413,8	-285,7	-138,5	27,8	213,3
4500	-623,8	-533,1	-422,5	-292,0	-141,7	28,4	218,4
5000	-628,9	-537,9	-426,6	-295,0	-143,0	29,4	222,2
5500	-628,4	-537,9	-426,7	-294,9	-142,4	30,8	224,7
6000	-623,1	-533,6	-423,2	-292,0	-140,0	32,8	226,4
6500		-525,5	-416,4	-286,5	-135,8	35,6	227,9
7000		-514,3	-406,8	-278,6	-129,8	39,7	229,8
7500		-500,3	-394,6	-268,5	-121,9	45,1	232,5
8000			-380,3	-256,4	-112,3	51,9	236,3
8500			-364,3	-242,8	-101,3	60,0	241,3
9000			-346,8	-227,8	-89,1	69,3	247,4
9500			-328,0	-211,7	-75,9	79,6	254,6
10000				-194,9	-61,9	90,6	262,8
10500				-177,4	-47,5	102,1	271,3
11000				-159,3	-32,7	113,8	280,3
11500				-140,8	-17,6	125,8	289,5
12000					-2,1	138,0	298,7
12500					13,9	150,5	308,1
13000					31,0	163,6	317,6
13500					49,6	177,8	327,6
14000						194,0	338,7
14500						212,9	351,5
15000						235,9	366,7
15500						264,4	386,1
16000							410,5
16500							441,8
17000							481,9

Согласно произведенным оценкам максимальная неопределенность термодинамических величин, табулированных в табл. 4—9, заключена в следующих пределах:

объем V	$\pm (0,10 \div 0,15) \text{ см}^3/\text{моль}$
сжимаемость $-(1/V) (\partial V/\partial P)_T$	$\pm (0,015 \div 0,003) \text{ см}^2/\text{кг}$
тепловое расширение $(1/V) (\partial V/\partial T)_P$	$\pm (4 \div 6) \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$
энтропия S	$\pm (0,17 \div 0,3) \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
термодинамический потенциал Z	$\pm (6 \div 30) \text{ кал/моль}$
внутренняя энергия U	$\pm (35 \div 100) \text{ кал/моль}$

На рис. 8 результаты настоящих измерений, представленные полиномом (3.3), сравниваются с литературными данными. Как видно из рисунка, наши результаты согласуются с данными работ [14, 16, 18] в пределах 0,2%. Более значительное отклонение результатов настоящих измерений от данных [23], в общем, соответствует объявленной точности измерений.

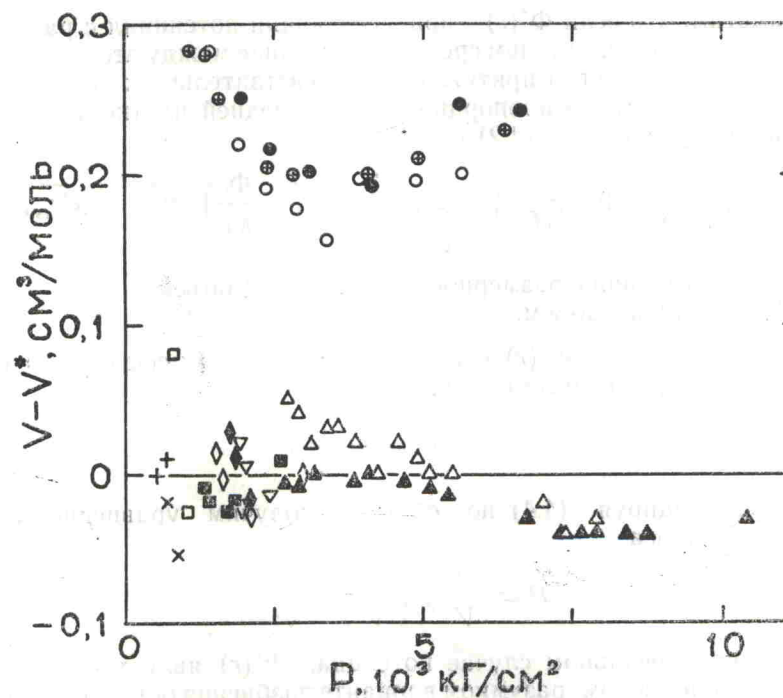


Рис. 8. Отклонение значений объема аргона V^* , вычисленных с помощью полинома (3.3), от литературных данных V .

$T, ^\circ\text{K}$	$T, ^\circ\text{K}$	$T, ^\circ\text{K}$
○ 190,73	▽ 348,15	△ 327,98
⊕ 201,29	◆ 323,15	} [18]
● 210,16	◇ 298,15	
	■ 273,15	
	× 198,15	
	+ 178,15	▲ 308,15

IV. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АРГОНА

Для анализа экспериментальных данных, характеризующих уравнение состояния аргона, воспользуемся термодинамической теорией возмущений [9].

Запишем межатомный потенциал взаимодействия как

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \Phi'(r), \quad (4.1)$$

где $\Phi'(r)$ — возмущающий потенциал.

Статистическая сумма системы с потенциалом (4.1) имеет вид

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \dots \int_V \exp\left(\frac{\Phi_0 + \Phi'}{kT}\right) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N, \quad (4.2)$$

где

$$\Phi_0 = \sum_{i < j} \Phi_0(r_{ij}); \quad \Phi' = \sum_{i < j} \Phi'(r_{ij}).$$

Заметим, что если $\Phi'(r)$ — притягивающий потенциал с радиусом действия много большим, чем среднее расстояние между атомами, то полная потенциальная энергия притяжения не чувствительна к конкретным конфигурациям частиц и пропорциональна средней плотности [1]. В этом случае можно записать (4.2) в виде

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \exp \frac{a}{VkT} \int \dots \int_V \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N, \quad (4.3)$$

где a — постоянная с размерностью энергия \times объем,
 V — молярный объем.

Если, к тому же, $\Phi_0(r)$ есть потенциал твердых сфер, то из (4.3) для свободной энергии системы следует

$$F = F_{\text{т.сф.}} - \frac{a}{V}. \quad (4.4)$$

Дифференцируя (4.4) по объему, получим уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V} f\left(\frac{V_0}{V}\right) - \frac{a}{V^2}. \quad (4.5)$$

Однако в реальном случае потенциал $\Phi'(r)$ является короткодействующим при любом разумном варианте разбиения общего потенциала на невозмущенную и возмущающую части. Разлагая возмущающую часть экспоненты в (4.2) в ряд по степеням отношения $\frac{\Phi'}{kT}$ и ограничиваясь членами второго порядка, получим свободную энергию системы с короткодействующим потенциалом $\Phi'(r)$ в виде

$$F = F_0 + \langle \Phi' \rangle - \frac{\langle (\Phi' - \langle \Phi' \rangle)^2 \rangle}{2kT} \quad (4.6)$$

или, если пренебречь флуктуационным членом в (4.6),

$$F = F_0 + \frac{N^2}{2V} \int \Phi'(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr. \quad (4.7)$$

Здесь F_0 — свободная энергия невозмущенной системы, а интегральный член в правой части — среднее значение возмущающей энергии, выраженное с помощью функции радиального распределения $g_0(r)$ невозмущенной системы [33].

Будем считать, что свободная энергия F_0 равна свободной энергии твердых сфер при надлежащем выборе эффективного диаметра [34, 35]. Это означает, что реальный потенциал взаимодействия заменяется взаимодействием твердых сфер при некотором граничном расстоянии σ , зависящем от температуры.

Используя определение $g(r) = h(r) + 1$ [33], перепишем (4.7) следующим образом

$$F = F_{\text{т.сф.}} + \frac{N^2}{2V} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) h(r) 4\pi r^2 dr + \frac{N^2}{2V} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr. \quad (4.8)$$

Известно, что функция $h(r)$ для жидкости существенно отлична от нуля фактически только в пределах первой координационной сферы. Это дает нам основание заменить первый интегральный член в правой части (4.8) приближенным выражением:

$$\begin{aligned} \frac{N^2}{2V} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) h(r) 4\pi r^2 dr &\simeq \frac{N^2}{2V} \epsilon \int_{\sigma}^{\infty} h_1(r) 4\pi r^2 dr \simeq \\ &\simeq \epsilon \frac{N}{2} [S(0) - 1] = \epsilon \frac{N}{2} \left[\frac{\beta RT}{V} - 1 \right], \end{aligned} \quad (4.9)$$

где ϵ — энергетическая постоянная,

$$S(0) = \frac{\beta RT}{V}, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Пользуясь табл. 4, 5 или рис. 9 и выражением (4.9), нетрудно убедиться, что вклад в давление системы, вносимый флуктуациями плотности, является незначительным. Если считать, что энергетическая постоянная $\epsilon = 120^\circ\text{K}$, что является разумным значением для аргона, то соответствующий вклад в давление не превышает 100 кГ/см^2 в исследованном диапазоне температур и давлений. Таким образом, дифференцируя (4.8) по объему и пренебрегая влиянием флуктуаций плотности, получим уравнение состояния для жидкого аргона в виде

$$P = \frac{RT}{V} f \left(\frac{V_0}{V} \right) + \frac{N^2}{2V^2} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.10)$$

или, используя формулу Карнагана и Старлинга [8],

$$P = \frac{RT}{V} \left[\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right] - \frac{a}{V^2},$$

где

$$\eta = \frac{V_0}{V}, \quad V_0 = \frac{N\pi\sigma^3}{6}, \quad (4.11)$$

$$a = -\frac{N^2}{2} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr.$$

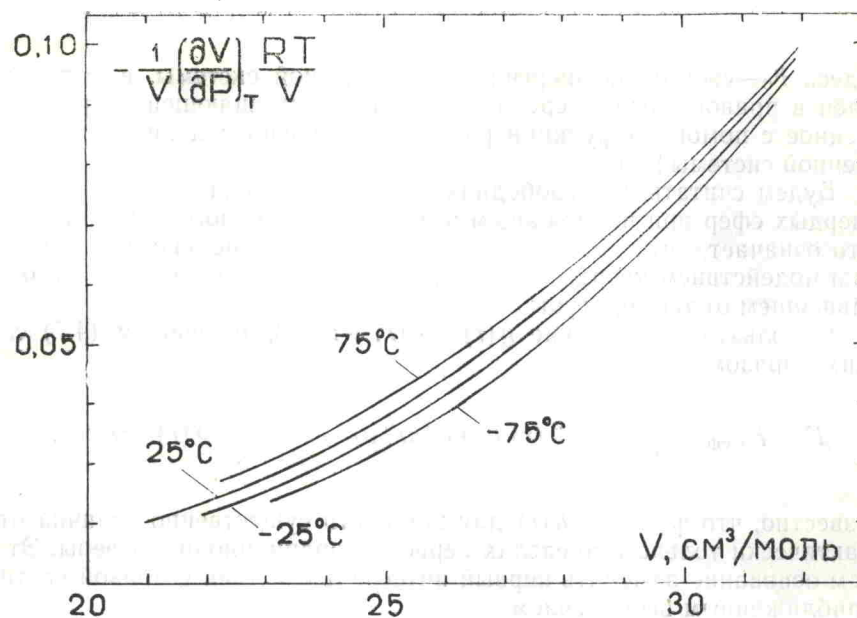


Рис. 9. Зависимость $S(0) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{RT}{V}$ от объема при различных температурах.

Уравнение (4.11) имеет вид, полностью аналогичный уравнению Ван-дер-Ваальса, но отличается от последнего температурной зависимостью величин V_0 и a .

Для уравнения состояния твердого аргона при температурах и объемах, близких к плавлению, также можно написать формулу вида (4.10)

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{3}{\alpha} + 2,56 + 0,56\alpha \right) + \frac{N^2}{2V^2} \int_0^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.12)$$

где

$$\alpha = \frac{V - V_{п.у.}}{V_{п.у.}},$$

$V_{п.у.} = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{6}}$ — объем плотнейшей упаковки из сфер диаметром σ . В формуле (4.12) уравнение состояния невозмущенной системы аппроксимируется выражением, данным в [7].

Основанием для записи уравнения состояния твердого аргона в виде (4.12) и, следовательно, для пренебрежения регулярной структурой кристалла служит сама регулярность. Действительно, коль скоро структура кристалла задана, то число частиц, находящихся в эффективной сфере действия возмущающего потенциала, остается практически постоянным в пределах тех объемов, где применима «твердосферная» модель и, следовательно, можно надеяться, что вклад в давление, вносимый регулярными флуктуациями плотности, будет мал.

Для проверки полученных соотношений (4.11) и (4.12) в качестве характеристики возмущающей части потенциала (4.1) ниже используется потенциал 6—12 Леннард-Джонса [36], удовлетворительно опи-

сывающий термодинамические свойства аргона в широком диапазоне температур и объемов [37]. Итак, полный потенциал взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned}\Phi(r) &= \Phi_0(r) + \Phi'(r) \\ \Phi_0(r) &= \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \\ \Phi(r) &= \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 4\epsilon [(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6] & r > \sigma. \end{cases}\end{aligned}\quad (4.13)$$

В соответствии с результатами работы [38] для ϵ и r_0 приняты значения 119,5°К и 3,409 Å.

Процедура проверки соотношений (4.11) и (4.12) состоит в подборе наилучшего значения эффективного диаметра σ для каждой экспериментальной изотермы с помощью метода наименьших квадратов. Среднеквадратичная ошибка аппроксимации экспериментальных $P-V$ зависимостей формулами (4.11) и (4.12) не превышает 150 кг/см² для жидкой фазы и 40 кг/см² для твердой фазы. В последнем случае ошибка приближения определяется, в основном, разбросом экспериментальных точек. Следует подчеркнуть, что величина ошибки аппроксимации экспериментальных $P-V$ данных для жидкого аргона формулой (4.11) соответствует нашей априорной оценке.

На рис. 10 представлена зависимость эффективных диаметров σ и значений $a = \frac{N^2}{2} \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr$ для различных изотерм от температуры.

Примечательно, что расчеты, проведенные независимо для различных изотерм, привели к согласованной системе эффективных диаметров. Как следует из рис. 10, для жидкого и твердого состояния аргона получены две различные системы эффективных диаметров частиц. Этот результат, несомненно, означает, что полученные величины не могут быть прямо сопоставлены с величинами «кинетических» диаметров, следующих из опытов по рассеянию в молекулярных пучках.

Соотношения (4.11) и (4.12) позволяют представить уравнение состояния аргона в приведенном виде. На рис. 11 изображена зависимость приведенного фактора сжимаемости $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \frac{V}{RT}$ от приведенной плотности $\frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}V}$. Видно, что в области малых плотностей жидкост-

ные изотермы одинаковым образом отклоняются от «идеального» поведения, соответствующего точному выполнению (4.11), что находится в согласии с нашими ожиданиями. Отметим, что координаты фазового перехода не могут быть выражены в приведенном виде с помощью параметров приведения, следующих из (4.11) и (4.12).

В заключение настоящего раздела следует подчеркнуть, что пригодность уравнения состояния вида (4.11) для описания $P-V$ соотношений в аргоне, очевидно, свидетельствует в пользу представления о том, что средняя конфигурация частиц в одноатомной жидкости с радиально-симметричным потенциалом взаимодействия определяется, в основном, силами отталкивания и может быть описана «твердосферной» функцией радиального распределения при соответствующем выборе эффективного диаметра частиц.

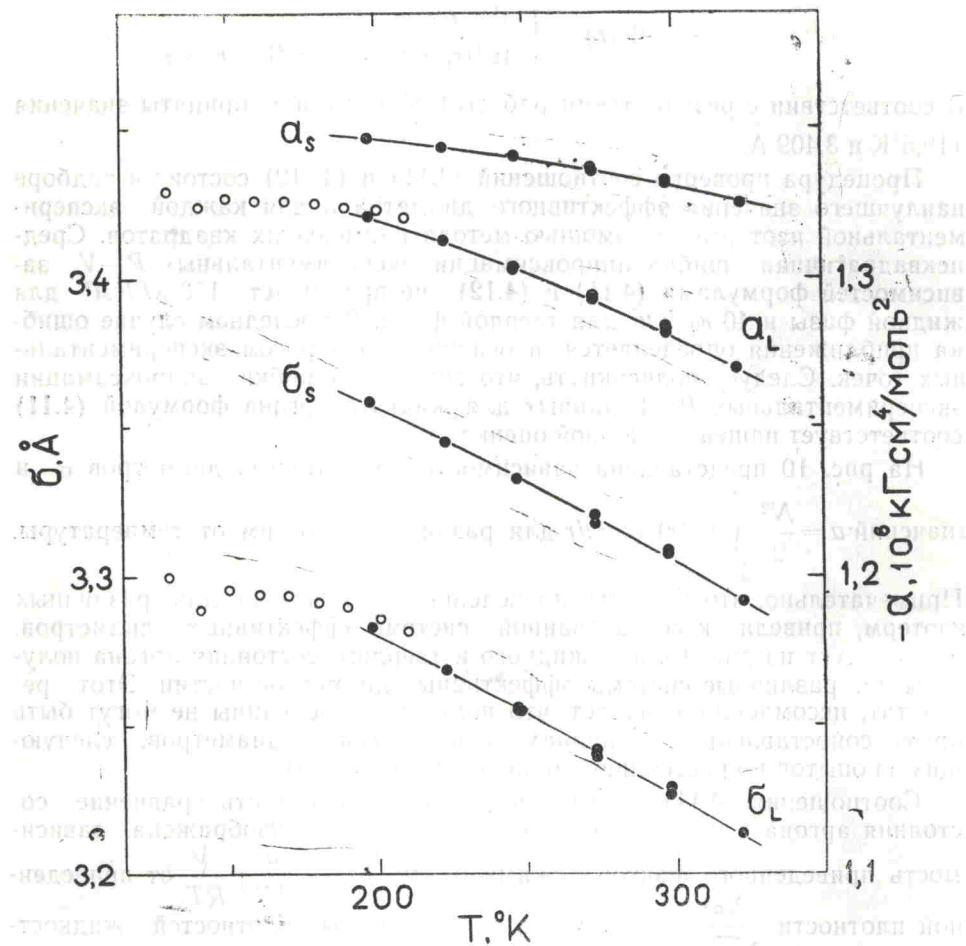


Рис. 10. Зависимость эффективного диаметра σ атомов аргона и величины

$a = \frac{N^2}{2V} \int_0^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr$ от температуры. Индексы L и S соответствуют жидкому и твердому состоянию (см. раздел IV),

● — рассчитано по данным табл. 1.

○ — рассчитано по данным [23].

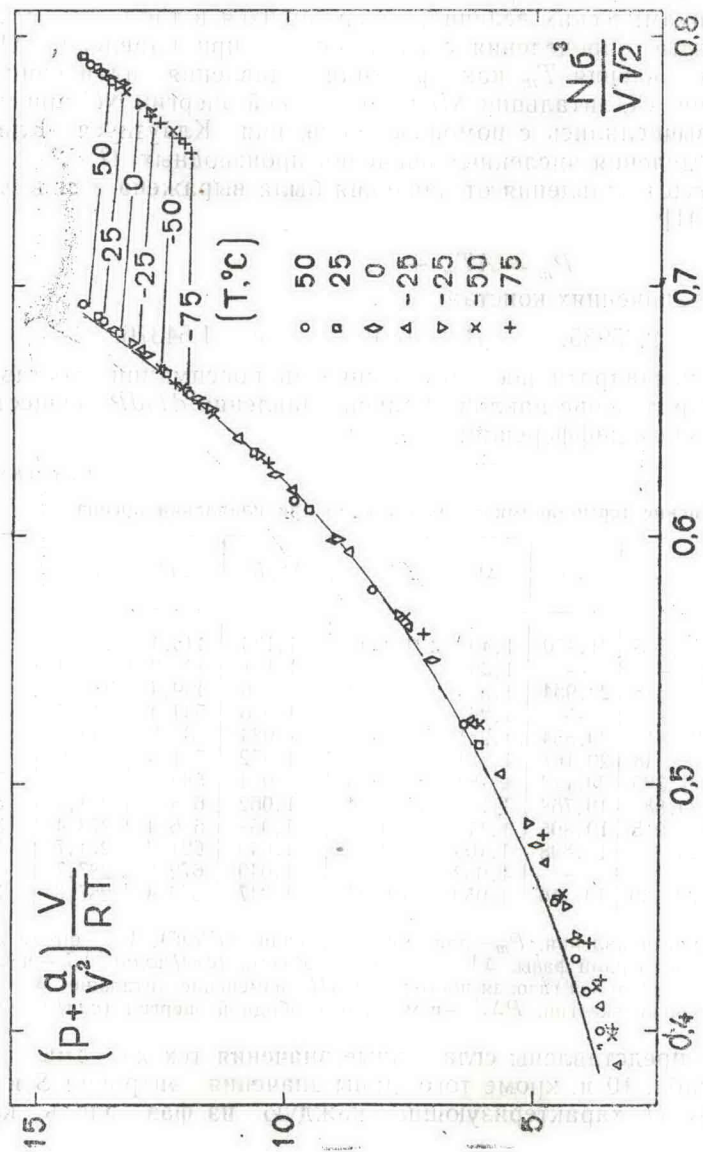


Рис. 11. Приведенное уравнение состояния аргона. . . Линия соответствует строгому выполнению уравнения (4.11).

V. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ АРГОНА *

§ 1. Экспериментальные результаты

В табл. 10 и 11 (см. рис. 12—16) приведены значения термодинамических величин, характеризующих фазовый переход жидкость-кристалл в аргоне при высоких температурах и давлениях. Основой для вычисления термодинамических величин, содержащихся в табл. 10, служат экспериментальные определения скачка объема при плавлении ΔV и температуры плавления T_m как функции давления плавления P_m . Скачки энтропии ΔS , энтальпии ΔH и внутренней энергии ΔU при плавлении аргона вычислялись с помощью уравнения Клаузиуса—Клапейрона. Для определения численных значений производных dT/dP зависимость температуры плавления от давления была выражена в виде уравнения Симона [41]:

$$P_m = AT_m^c + B, \quad (5.1)$$

при следующих значениях констант:

$$A = 2,35935; \quad B = 2001,5; \quad c = 1,54376.$$

При этом среднеквадратичное отклонение аппроксимации составляло $\pm 11 \text{ кГ/см}^2$. Определение наклона кривой плавления dT/dP осуществлялось аналитическим дифференцированием.

Таблица 10

Изменение термодинамических функций при плавлении аргона

T_m	P_m	V_L	V_S	ΔV	$\Delta V/V_S$	$\Delta S/R$	ΔH	ΔU	$P\Delta V$
197,78	6261	22,965	21,470	1,495	0,0696	1,133	445,1	223,9	219,3
222,61	7929	—	—	1,360	—	1,101	486,9	234,3	252,6
222,87	7947	22,328	20,964	1,364	0,0650	1,106	489,4	235,5	253,9
247,77	9727	—	—	1,263	—	1,086	534,4	246,7	287,8
247,93	9734	21,815	20,554	1,261	0,0614	1,084	531,6	246,6	287,5
273,00	11594	21,48	20,167	1,181	0,0584	1,072	581,3	260,6	320,7
273,12	11601	21,305	20,122	1,183	0,0538	1,074	582,5	261,0	321,5
297,93	13573	20,881	19,768	1,114	0,0564	1,062	628,4	274,3	354,2
298,00	13579	20,915	19,805	1,110	0,0561	1,058	626,4	273,4	353,0
298,16	13569	20,905	19,808	1,100	0,0555	1,049	621,3	271,7	349,6
322,83	15630	—	—	1,052	—	1,049	672,8	287,7	385,1
323,15	15657	20,460	19,410	1,050	0,0541	1,047	672,4	287,3	385,1

T_m °К—температура плавления, P_m —давление плавления (кГ/см^2), V_L —объем жидкой фазы, V_S —объем твердой фазы, ΔV —изменение объема ($\text{см}^3/\text{моль}$), ΔS —изменение энтропии, R —универсальная газовая постоянная, ΔH —изменение энтальпии, ΔU —изменение внутренней энергии, $P\Delta V$ —изменение свободной энергии (кал/моль).

В табл. 11 представлены сглаженные значения тех же самых величин, что и в табл. 10 и, кроме того, даны значения энтропии S и внутренней энергии U , характеризующие каждую из фаз вдоль кривой плавления.

Процедура вычисления сглаженных значений величин, приведенных в табл. 11, состояла в следующем. Величины объемов жидкой фазы V_L в точках плавления вычислялись с помощью полинома $V(P, T) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=-2}^5 a_{ij} T^i P^j$ (см. раздел III). Экспериментальные величины

* Материал настоящего раздела частично опубликован в [39]. Предварительные результаты даны в [40].

Таблица 11

Термодинамические функции аргона вдоль кривой плавления (сглаженные значения)

T_m	P_m	V_L	V_S	ΔV	$\Delta V/V_S$	S_L	S_S	$\Delta S/R$	U_L	U_S	ΔU
198,15	6293	22,93	21,440	1,494	0,0697	14,243	11,982	1,138	-642,2	-869,9	227,62
223,15	7963	22,347	20,985	1,362	0,0649	14,537	12,338	1,107	-480,5	-717,2	236,67
248,15	9738	21,806	20,545	1,261	0,0614	14,798	12,641	1,186	-307,7	-555,5	247,75
273,15	11613	21,325	20,144	1,181	0,0586	15,042	12,913	1,072	-121,7	-381,9	260,21
298,15	13584	20,895	19,784	1,111	0,0562	15,277	13,177	1,057	76,0	-196,6	272,60
323,15	15647	20,467	19,415	1,052	0,0542	15,485	13,408	1,046	252,4	6,7	285,59
348,15	17799	20,193	19,191	1,002	0,0522	15,705	13,644	1,037	461,7	162,4	299,27

S_S — энтропия твердой фазы, S_L — энтропия жидкой фазы ($\text{кал/моль}\cdot\text{град}$), U_L — внутренняя энергия жидкой фазы, U_S — внутренняя энергия твердой фазы (кал/моль). Соответствующие обозначения в таблице 10.

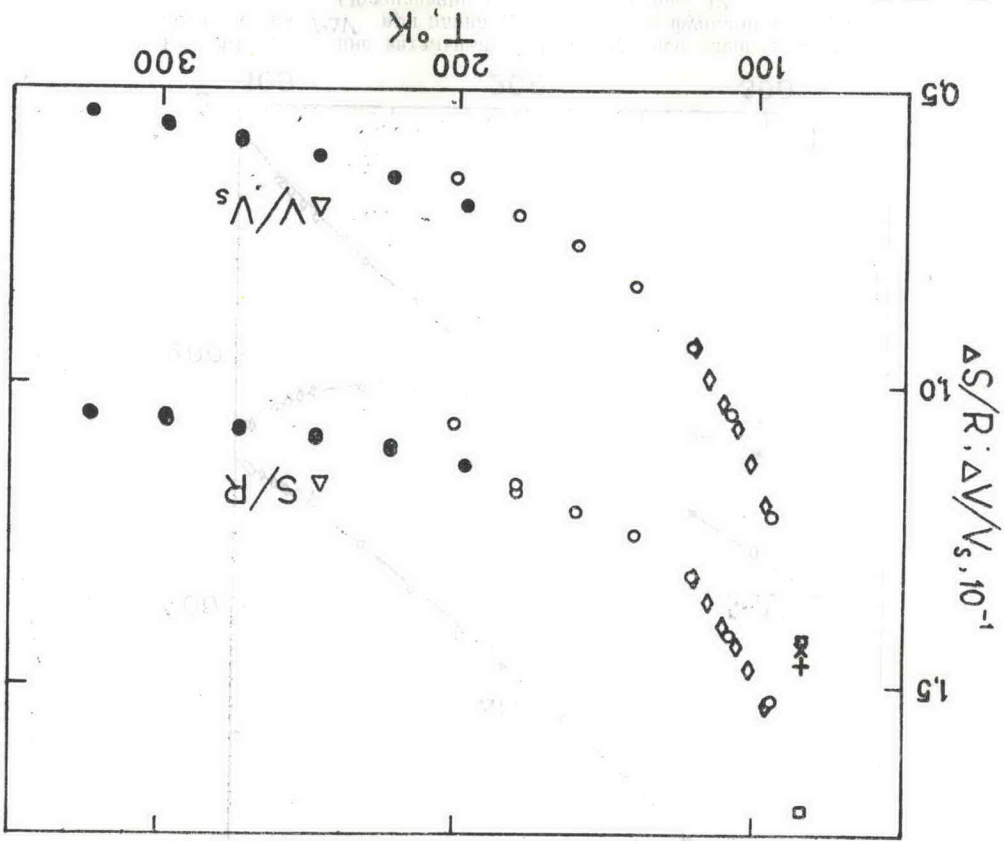


Рис. 12. Зависимость относительного скачка объема $\Delta V/V_S$ и скачка энтропии $\Delta S/R$ при плавлении аргона от температуры.

● — настоящие измерения (табл. 10);

○ — [22, 23]; ◇ — [21]; □ — [42];

+ — [32];

× — вычислено по данным [43, 44, 50].

скачков объема ΔV сглаживались графически, и рассчитывались значения объемов твердой фазы. Далее по описанной выше схеме с помощью сглаженных величин были вычислены скачки энтропии ΔS , которые использовались затем для расчета энтропии твердой фазы S_S . Энтропия

жидкой фазы вдоль кривой плавления вычислялась, как и ранее, дифференцированием полинома $Z(P, T) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=-2}^5 b_{ij} T^i P^j$. Полученные таким образом значения S_L сглаживались графически с учетом низкотемпературных данных [23]. Фактически процедура сглаживания значений S_L приводит к их изменению только в граничных точках изученного участка кривой плавления при -75° и $+75^\circ\text{C}$ на $-0,15 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. и $-0,12 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ соответственно. Внутренняя энергия U_L и U_S вдоль кривой плавления вычислялась с помощью термодинамического соотношения $Z = U + PV - TS$.

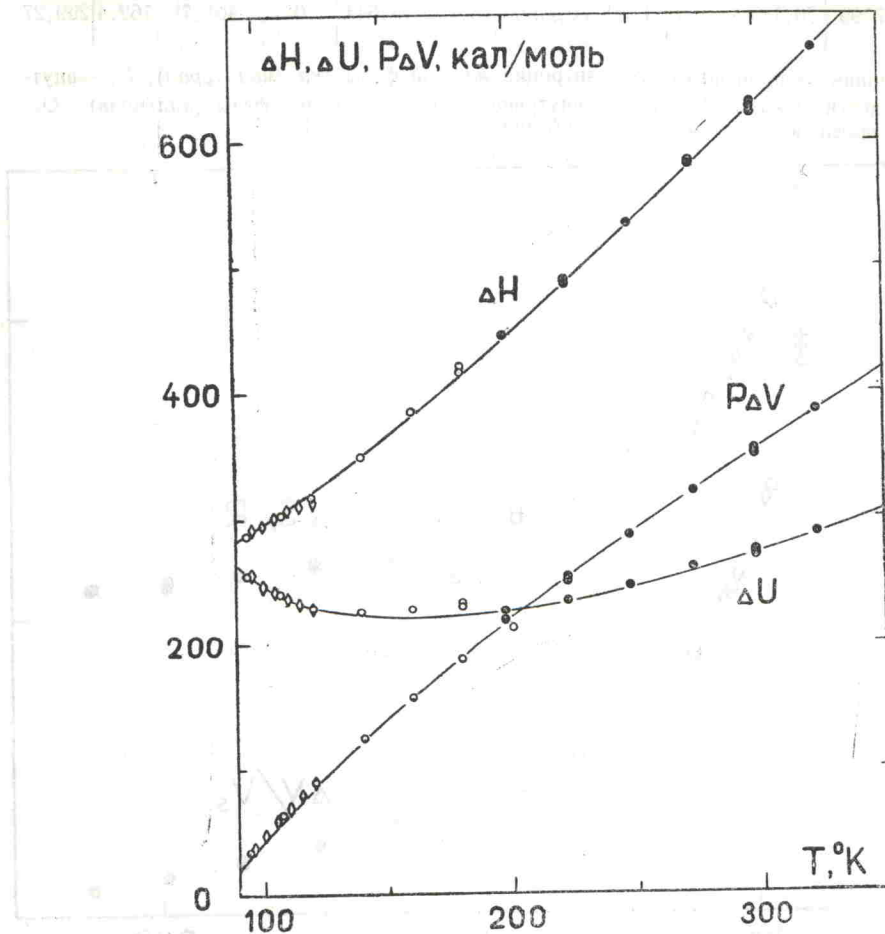


Рис. 13. Изменение энтальпии ΔH , внутренней энергии ΔU и работа сжатия $P\Delta V$ при плавлении аргона как функции температуры. Обозначения соответствуют рис. 12.

Оценки, проведенные на основании данных § 4 раздела II, показывают, что максимальные относительные погрешности δ величин ΔV , ΔS , ΔU и $P\Delta V$, содержащихся в табл. 10 и 11, составляют:

$$\delta_{\Delta V} \sim 0,8 - 1,0\%; \quad \delta_{\Delta S} \sim 1,6 - 2,6\%; \quad \delta_{\Delta H} \sim 1,7 - 2,6\%; \quad \delta_{P\Delta V} \sim 2,6 - 4,6\%; \\ \delta_{\Delta U} \sim 4,5 - 7,7\%.$$

Погрешности определения объема V , энтропии S и энергии U приведены в разделе III.

§ 2. Анализ температурной зависимости относительного скачка объема $\Delta V/V_S$ и скачка энтропии ΔS при плавлении аргона

Вопрос о характере температурной зависимости скачка энтропии ΔS и относительного скачка объема $\Delta V/V_S$ при плавлении вещества является одним из центральных в физике плавления и неоднократно обсуждался в литературе (см., например, [13]). Однако на настоящем этапе исследований по причинам, изложенным во введении, нам представляется наиболее актуальным только один из аспектов этого вопроса, а именно — установление соотношений между данными «машинных» и реальных экспериментов. Очевидно, что любые попытки эмпирического решения этой задачи должны опираться на экспериментальные данные, характеризующие поведение $\Delta V/V_S$ и ΔS в широком диапазоне температур и, что особенно важно, при температурах, превышающих критическую для данного вещества.

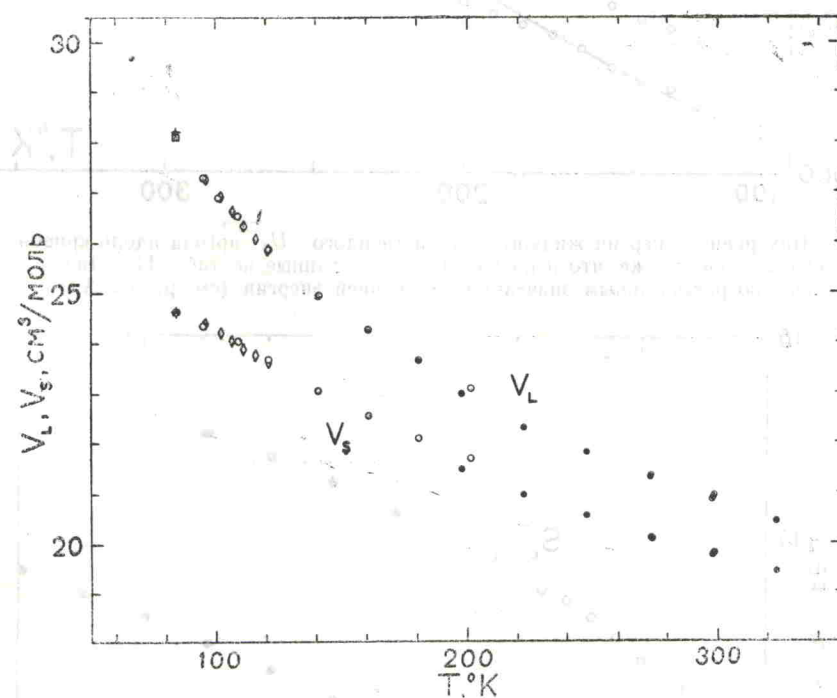


Рис. 14. Объем жидкого V_L и твердого V_S аргона вдоль кривой плавления. Обозначения соответствуют рис. 12.

Результаты настоящих измерений (см. табл. 10 и 11 и рис. 12—16) и данные работ [21—23, 42] (см. рис. 12—16) содержат полную термодинамическую информацию о плавлении аргона в диапазоне температур от тройной точки до 348°K. Напомним, что критическая температура аргона, величина которой может служить мерой глубины потенциала взаимодействия, составляет 151°K.

Рассмотрим рис. 12, где демонстрируется зависимость скачка энтропии $\Delta S/R$ и относительного скачка объема $\Delta V/V_S$ от температуры. На рис. 12 видно, что величины $\Delta V/V_S$ и ΔS , быстро убывая в области низких температур, становятся практически постоянными при температурах, превышающих 200°K.

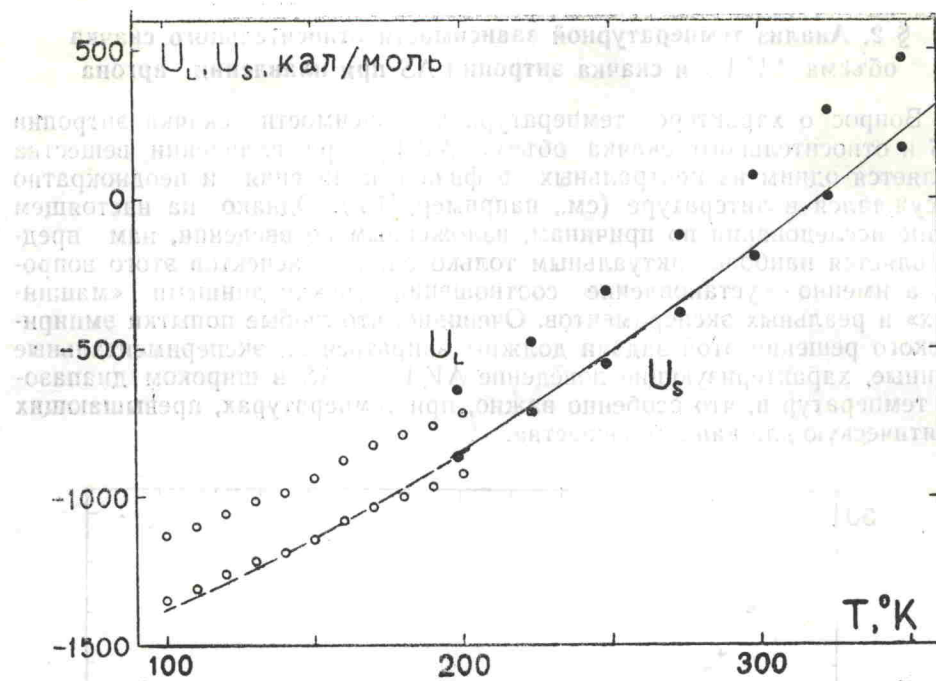


Рис. 15. Внутренняя энергия жидкого U_L и твердого U_S аргона вдоль кривой плавления. Обозначения те же, что и на рис. 12 (наши данные по табл. 11). Линия проведена по рассчитанным значениям внутренней энергии (см. раздел VI).

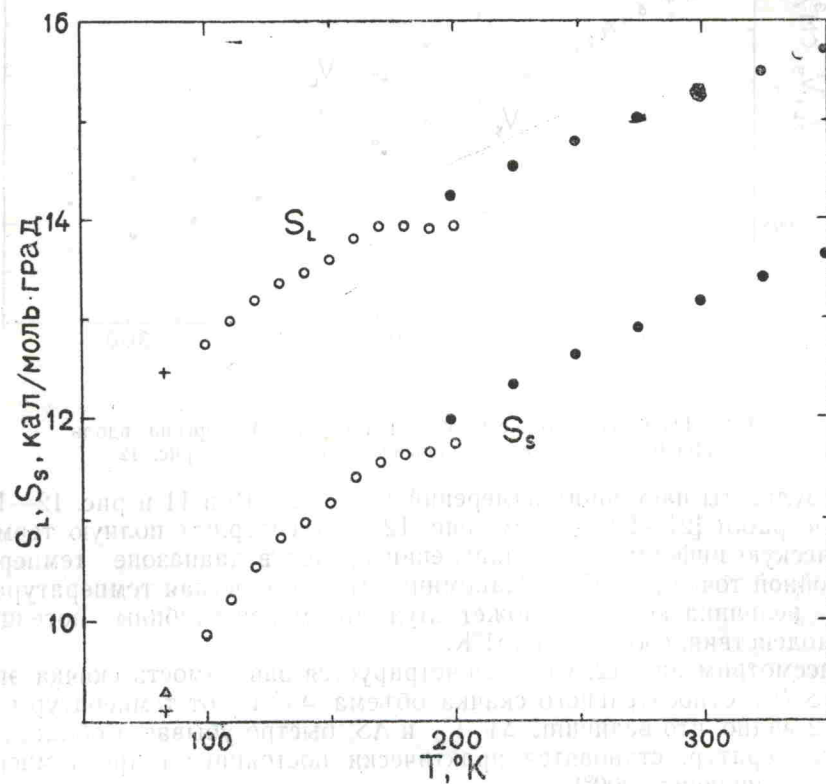


Рис. 16. Энтропия жидкого S_L и твердого S_S аргона вдоль кривой плавления. Δ — по данным [61]. Остальные обозначения см. рис. 12 (наши данные по табл. 11).

Более информативным является рис. 17, где $\Delta V/V_s$ и ΔS изображены как функции скачка объема ΔV . Как следует из рис. 17, при стремлении ΔV к нулю, что эквивалентно стремлению температуры к бесконечности, $\Delta V/V_s$ и ΔS стремятся к постоянному значению. Графическая экстраполяция приводит к следующим асимптотическим значениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta S}{R} &\rightarrow \sim 0,9 \\ \frac{\Delta V}{V_s} &\rightarrow \sim 0,03 \end{aligned} \right\} T \rightarrow \infty. \quad (5.2)$$

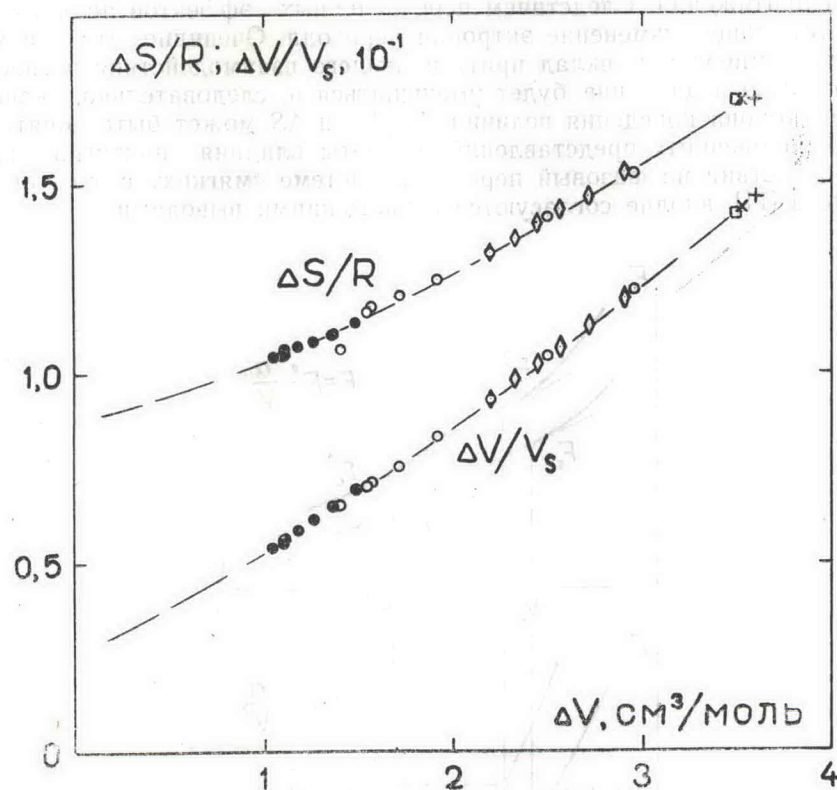


Рис. 17. Относительный скачок объема $\Delta V/V_s$ и скачок энтропии $\Delta S/R$ как функции скачка объема ΔV при плавлении аргона. Обозначения соответствуют рис. 12.

По данным «машинных» экспериментов [10, 11] при плавлении модельной системы частиц, взаимодействующих по закону $\Phi(r) = e^{-\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}}$, имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{R} &= 0,89 \\ \frac{\Delta V}{V_s} &= 0,038. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Сравнение данных (5.2) и (5.3) заставляет нас признать весьма близкое соответствие результатов «машинного» и реального экспериментов и заключить, что короткодействующее отталкивающее взаимо-

действие является доминирующим фактором, определяющим механизм плавления — кристаллизации при высоких температурах.

Низкотемпературное поведение величин $\Delta V/V_S$ с качественной точки зрения можно объяснить в рамках теории Ван-дер-Ваальса [22, 45]. Действительно, рис. 18 убеждает, что вандерваальсовские по-

правки в свободную энергию $-\frac{a}{V}$ и давление $-\frac{a}{V^2}$ приводят при определенных условиях к уменьшению давления перехода, увеличению скачка объема и уменьшению объема сосуществующих фаз по сравнению с соответствующими характеристиками фазового перехода в системе без притяжения. Следствием перечисленных эффектов является и соответствующее изменение энтропии перехода. Очевидно, что при увеличении температуры вклад притягивающего взаимодействия в свободную энергию и давление будет уменьшаться и, следовательно, качественная сторона поведения величин $\Delta V/V_S$ и ΔS может быть понята на основе изложенных представлений. Расчеты влияния притягивающего взаимодействия на фазовый переход в системе «мягких» сфер, проведенные в [11], вполне согласуются с настоящими выводами.

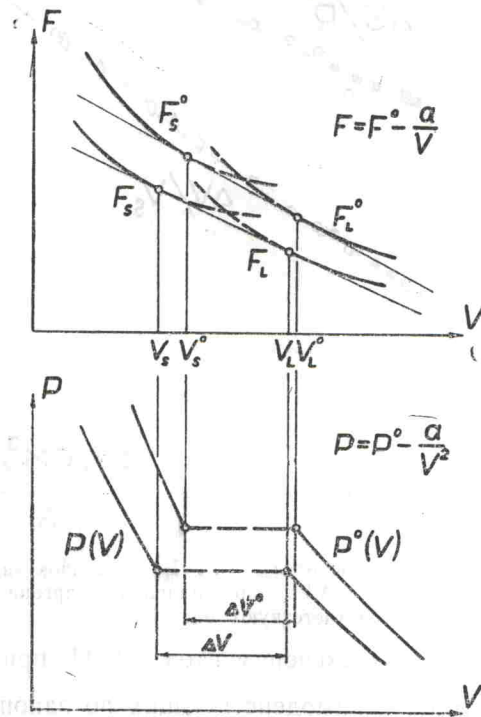


Рис. 18. Влияние притягивающего взаимодействия на параметры фазового перехода.

Опираясь на приведенные качественные соображения, попытаемся получить аналитические соотношения, характеризующие поведение относительного скачка объема $\Delta V/V_S$ и скачка энтропии ΔS вдоль кривой плавления.

Рассмотрим систему отталкивающихся частиц при температуре плавления T . Введем притягивающее взаимодействие, которое будем

характеризовать некоторым параметром, принимающим значения от 0 до ϵ . Очевидно, этот параметр следует рассматривать в качестве меры глубины потенциала взаимодействия.

В соответствии с приближением Ван-дер-Ваальса (см. рис. 18) влияние притягивающего взаимодействия на скачок плотности $\Delta\rho$ при плавлении системы будем характеризовать соотношением

$$d\Delta\rho \approx \Delta\rho f(T) d\epsilon. \quad (5.4)$$

Перепишем (5.4) в виде

$$d \frac{V_L - V_S}{V_L V_S} \approx \frac{V_L - V_S}{V_L V_S} f(T) d\epsilon. \quad (5.5)$$

Учитывая, что объем фаз V_L и V_S слабо зависит от ϵ [11], из (5.5) получим

$$d \frac{\Delta V}{V_S} \approx \frac{\Delta V}{V_S} f(T) d\epsilon. \quad (5.6)$$

Основываясь на физических и размерных соображениях, можно заключить, что

$$f(T) = \frac{\gamma}{T}, \quad (5.7)$$

где γ — безразмерная постоянная.

Из (5.6) и (5.7) следует

$$\frac{\Delta V}{V_S} \approx \left(\frac{\Delta V}{V_S} \right)_0 \exp \gamma \frac{\epsilon}{T}, \quad (5.8)$$

где $\left(\frac{\Delta V}{V_S} \right)_0$ — относительный скачок объема при плавлении в системе без притяжения.

Расчеты показывают, что совокупность экспериментальных данных, характеризующих поведение относительного скачка объема как функции температуры (рис. 12), описывается формулой (5.8) со среднеквадратичным отклонением 0,0015 при следующих значениях параметров

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta V}{V_S} \right)_0 &= 0,0385, \\ \gamma\epsilon &= 109,33^\circ\text{K}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Заметим, что численное значение величины $\left(\frac{\Delta V}{V_S} \right)_0$, равное асимптотическому значению $\frac{\Delta V}{V_S}$ при $T \rightarrow \infty$, хорошо согласуется с предварительной оценкой (5.2) и удивительно близко совпадает с соответствующей величиной (5.3), полученной в «машинном» эксперименте для потенциала взаимодействия

$$\Phi(r) = \epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12}.$$

Результаты настоящего параграфа, как и данные раздела II, определенно указывают, что притягивающее взаимодействие не вносит качественных изменений в характер межчастичных корреляций, и, следова-

тельно, для скачка энтропии в приближении «свободного» объема можно записать [33]:

$$\frac{\Delta S}{R} = \left(\frac{\Delta S}{R} \right)_0 - \ln \frac{V_L^0 - V_L^*}{V_S^0 - V_S^*} + \ln \frac{V_L - V_L^*}{V_S - V_S^*}$$

или

$$(4.8) \quad \frac{\Delta S}{R} = C + \ln \frac{V_L - V_L^*}{V_S - V_S^*}, \quad (5.10)$$

где C — постоянная,

$V^* = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}}$ — объем плотнейшей упаковки из сфер диаметром σ ,

σ — эффективный диаметр частиц,

V_L и V_S^0 — объем фаз в точке плавления невозмущенной системы.

В данном случае не следует прямо отождествлять диаметры сфер, входящих в (5.10), с эффективными диаметрами, вычисленными с помощью уравнения состояния. Однако величины последних могут использоваться для качественных оценок (см. табл. 12).

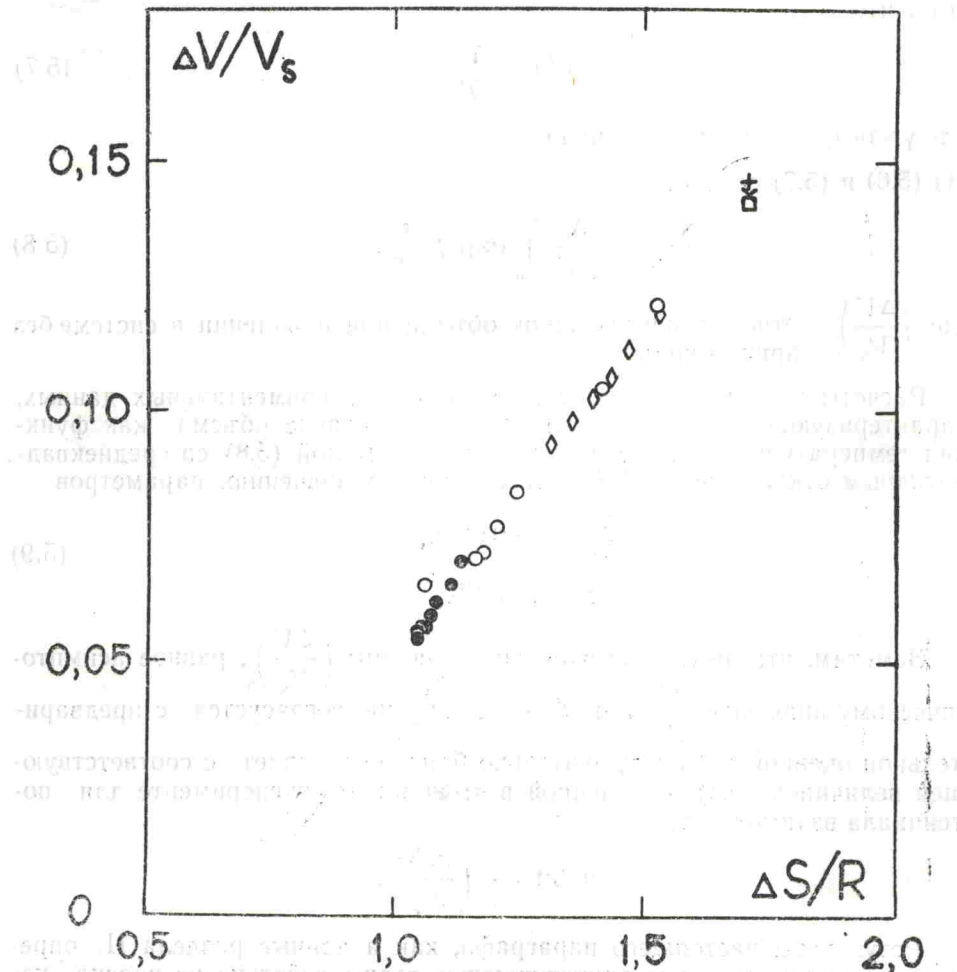


Рис. 19. Взаимосвязь между относительным скачком объема $\Delta V/V_S$ и скачком энтропии $\Delta S/R$ при плавлении аргона. Обозначения см. рис. 12.

Полагая, что $V_L^* \simeq V_s^*$ из (5.10), получим

$$\frac{\Delta S}{R} = C + \ln \left(1 + m \frac{\Delta V}{V_s} \right)$$

или

$$\frac{\Delta S}{R} \simeq C + m \frac{\Delta V}{V_s}, \quad (5.11)$$

где $m = \frac{1}{1 - \frac{V^*}{V_s}}$; $\frac{V^*}{V_s} \approx 0,75$.

Из (5.11) следует приблизительно линейная зависимость между величинами $\Delta V/V_s$ и ΔS , что и подтверждается рис. 19.

§ 3. Изменение внутренней энергии при плавлении аргона

На рис. 13 демонстрируется зависимость скачка энтальпии ΔH , работы сжатия $P\Delta V$ и внутренней энергии ΔU от температуры при плавлении аргона. Особый интерес вызывает поведение кривой $\Delta U(T)$, обладающей отчетливым минимумом при температуре 200°K. Напомним, что аналогичный характер зависимости обнаруживает также кривая $\Delta U(T)$ в случае плавления натрия [46].

При обсуждении этого явления, очевидно, следует считать, что изменение тепловой части внутренней энергии при плавлении равно нулю, т. е. $\Delta U_{\text{тепл}} = 0$ и, следовательно, поведение $\Delta U(T)$ определяется разностью статических энергий жидкости и кристалла. Удобно представить изменение статической энергии при плавлении как сумму двух частей, соответствующих притяжению и отталкиванию. Разумно предположить, что при низких температурах и давлениях повышение внутренней энергии при плавлении обусловлено дефицитом энергии притяжения в жидкости по сравнению с кристаллом. При повышении температуры, по мере уменьшения разности объемов жидкой и твердой фаз ΔV следует ожидать уменьшения разности энергий притяжения в жидком и твердом состоянии, что, по всей вероятности, и отражается на поведении нисходящей ветви кривой $\Delta U(T)$ (рис. 13). В этой связи последующий подъем $\Delta U(T)$ можно объяснить только увеличением роли отталкивательной части статической энергии в жидком состоянии. Заметим, что положительный наклон зависимости $\Delta U(T)$ следует также из результатов «машинных» экспериментов в системе «мягких» сфер [10, 11]. Эти данные, несомненно, свидетельствуют в пользу приведенной интерпретации природы минимума на кривой $\Delta U(T)$. Однако сам факт увеличения внутренней энергии при плавлении аргона в области высоких температур и при плавлении «мягких» сфер заслуживает внимания.

Рассмотрим этот вопрос со следующих позиций. На кривой плавления имеют место равенства:

$$\begin{aligned} Z_L &= Z_s, \\ \Delta U + P\Delta V &= T\Delta S \end{aligned} \quad (5.12)$$

Не подлежит сомнению, что специфическим свойством жидкости является характер расположения частиц, определяющий конфигурационную энтропию. В свете данных предыдущего параграфа очевидно, что скачок энтропии при плавлении ограничен снизу, и, следовательно, конфигурационный беспорядок в жидкости не может быть меньше заданно-

го. При плавлении системы твердых сфер $\Delta U=0$, и единственный способ повышения конфигурационной энтропии состоит в увеличении объема. В системе частиц, обладающих потенциальной энергией, изменение энтропии при плавлении может компенсироваться как увеличением объема, так и изменением внутренней энергии.

Таблица 12

Эффективные диаметры атомов и плотность упаковки вдоль кривой плавления аргона

T_m	σ_L	σ_S	$\left(\frac{V_0}{V}\right)_L$	$\left(\frac{V_0}{V}\right)_S$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left(\frac{V_0}{V}\right)_L$	$\frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left(\frac{V_0}{V}\right)_S$	$\Delta\left(\frac{V_0}{V}\right)$	$\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)_L}{\left(\frac{V_0}{V}\right)_S}$	$\frac{\Delta V}{V_S}$
198,15	3,284	3,359	0,6576	0,7536	0,4869	0,5580	0,0711	0,1274	0,0697
223,15	3,269	3,346	0,6659	0,7602	0,4931	0,5629	0,0698	0,1240	0,0649
248,15	3,256	3,333	0,6743	0,7677	0,4998	0,5635	0,0692	0,1217	0,0614
273,15	3,241	3,319	0,6807	0,7741	0,5041	0,5732	0,0691	0,1201	0,0586
298,15	3,227	3,306	0,6866	0,7794	0,5084	0,5771	0,0687	0,1190	0,0562
323,15	3,218	3,292	0,6908	0,7830	0,5115	0,5795	0,0683	0,1178	0,0542

T_m — температура плавления, σ_L — эффективный диаметр атома в жидкой фазе, σ_S — эффективный диаметр атома в твердой фазе, V_0 — объем плотнейшей упаковки, $\Delta\left(\frac{V_0}{V}\right)/\left(\frac{V_0}{V}\right)_S$ — относительное изменение плотности упаковки при плавлении, ΔV — изменение объема при плавлении, V_S — объем твердой фазы при плавлении.

В этой связи не удивительно, что относительный скачок объема при плавлении твердых сфер, составляющий 10,3% [6], существенно превышает значения соответствующих величин, характеризующих плавление в системах частиц с более мягким потенциалом отталкивания [47].

Таким образом, увеличение отталкивательной части внутренней энергии при плавлении и положительный наклон зависимости $\Delta U(T)$ может означать лишь существование в жидкости специфических конфигураций атомов, при которых последние проникают друг в друга в гораздо большей степени, чем это имеет место в твердом состоянии. Если сформулировать высказанное положение на языке эффективных диаметров атомов, то это означает, что эффективные диаметры атомов зависят от агрегатного состояния вещества. Это заключение подтверждается расчетами, проведенными в разделе IV (см. рис. 10 и табл. 12). Следует отметить, что относительное изменение плотности упаковки при плавлении аргона численно соответствует относительному скачку объема при плавлении твердых сфер (табл. 12).

§ 4. Уравнение Симона

Эмпирическое уравнение, предложенное Симоном в 1927 году [41] в качестве уравнения кривой плавления, имеет вид:

$$\frac{P - P_0}{a} + 1 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^c$$

или

$$P = AT^c + B. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) с хорошей точностью описывает экспериментальные кривые плавления и широко используется для интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных [13, 48].

Многочисленные попытки теоретического вывода уравнения (5.13) не дали удовлетворительных результатов (литературу по этому вопросу см. в [13, 48]), и в настоящее время следует считать, что уравнение Симона может быть обосновано только в предельном случае высоких температур или для системы без притяжения [49]. Действительно, из свойств статистической суммы системы частиц, отталкивающихся друг от друга по степенному закону (см. введение), следует уравнение кривой плавления в виде:

$$P \sim T^{1+3/n}, \quad (5.14)$$

где n — показатель степени потенциала $\Phi(r) = \epsilon \left(\frac{r_0}{r}\right)^n$.

Сопоставление (5.13) и (5.14) и выводы предыдущего раздела позволяют заключить, что в случае реальной системы показатель c в уравнении Симона является функцией температуры и должен удовлетворять соотношениям

$$c > 1 + \frac{3}{n},$$

$$c \rightarrow 1 + \frac{3}{n} \quad \text{при } T \rightarrow \infty. \quad (5.15)$$

Таким образом, величина c , вычисленная при аппроксимации реальной кривой плавления уравнением (5.13), является псевдоконстантой и должна зависеть от температуры в соответствии с соотношением (5.15). В подтверждение сказанному можно привести следующие аргументы. Ранее мы уже упоминали, что уравнение Симона, рассчитанное с помощью данных настоящей работы, записывается как

$$P = 2,35935 T^{1,54376} - 2001,5.$$

Однако, если константы уравнения выбрать так, чтобы рассчитанная кривая прошла через тройную точку, то уравнение кривой плавления аргона приобретает следующий вид

$$P = 3,15742 T^{1,49694} - 2390. \quad (5.16)$$

Далее, если сравнить параметры уравнения Симона, рассчитанные для различных интервалов температур, то можно убедиться, что результаты этого сравнения соответствуют нашим ожиданиям (см. табл. 13).

Таблица 13
Параметры уравнения Симона $P = AT^c + B$ для аргона P — кг/см², T — °К

T	A	B	c
83,8—117,6 ¹	1,87462	—2158,882	1,591781
97,8—272,9 ²	2,72620	—2338,475	1,52299
197,8—322,8 ³	3,157419	—2390,0	1,49694

1. A. Michels, C. Prins, Physica, 28, 101, (1962)
2. W. H. Hardy, R. K. Crawford, W. B. Daniels, J. Chem. Phys. 54, 1005, (1971)
3. Наши данные.

§ 5. Уравнение Линдемана

Критерий плавления Линдемана утверждает, что отношение средней амплитуды колебаний атомов к межатомному расстоянию в твердом теле при температуре плавления есть величина постоянная [50, 13], то есть

$$\gamma = \frac{\langle \Delta R^2 \rangle^{1/2}}{R} = \text{const.} \quad (5.17)$$

Обычно соотношение (5.17) записывается как

$$\frac{mV^{1/3}\Theta^2}{T} = C^2, \quad (5.18)$$

где m —атомный вес,
 V —молекулярный объем,
 Θ —температура Дебая,
 C —константа ($C \sim 1/\gamma$).

Для системы с чисто отталкивательным степенным взаимодействием из вида статистической суммы (см. введение) следует, что соотношение (5.17) является точным вдоль кривой плавления [10, 11].

Формула (5.18) для системы отталкивающихся частиц может быть получена непосредственно из условия постоянства комбинированной переменной $\rho_s \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{3/n}$ вдоль кривой плавления

$$\rho_s \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{3/n} = \text{const.}, \quad (5.19)$$

где ρ_s —плотность твердого тела вдоль кривой плавления,
 T —температура плавления.

В приближении Ми-Грюнайзена для дебаевской температуры имеем [51]

$$\Theta \sim V^{-\frac{(n+2)}{6}}. \quad (5.20)$$

С помощью (5.19) и (5.20) легко убедиться в справедливости выражения (5.18).

Введение притягивающего взаимодействия нарушает соотношения (5.19) и (5.20), однако мы можем быть уверены, что показатель степени в зависимости квадрата дебаевской температуры от объема в любом случае больше, чем 2/3. Поэтому уменьшение объема твердой фазы при введении притяжения [11] приведет к увеличению постоянной C в формуле (5.18) и, следовательно, к уменьшению относительной амплитуды колебаний атомов γ по сравнению с соответствующими значениями в системе «мягких» сфер.

В этой связи можно ожидать, что в реальном случае относительная амплитуда колебаний атомов увеличивается вдоль кривой плавления, стремясь к постоянному значению. Ранее это было показано в [52] с помощью прямых расчетов. В табл. 14 приведены результаты вычислений значений величин C и γ вдоль кривой плавления аргона, полученные на основе данных табл. 9 и работы [23]. Необходимые для вычислений значения дебаевской температуры определены из соответствующих значе-

ний энтропии с помощью таблиц дебаевских функций [53]. Средний квадрат амплитуды колебаний атомов рассчитывался из выражения:

$$\langle \Delta R^2 \rangle = m \omega_E^2 = 3kT,$$

где $\omega_E^2 \approx \frac{3}{5} \omega_D^2$,

ω_D — дебаевская частота.

Таблица 14

Дебаевская температура и соотношение Линдемана для аргона

T_m	V_s	θ	θ/T_m	C	γ
100*	24,22	73,5	0,735	134,4	0,0872
110*	23,96	76,03	0,693	132,4	0,0885
120*	23,66	78,60	0,655	130,2	0,0900
130*	23,38	81,25	0,625	128,8	0,0910
140*	23,07	85,12	0,608	129,4	0,0905
150*	22,80	88,20	0,588	129,1	0,0908
160*	22,54	90,08	0,563	127,1	0,0922
170*	22,31	93,50	0,550	127,6	0,0918
180*	22,10	97,74	0,543	129,2	0,0907
190*	21,90	102,79	0,541	131,6	0,0889
200*	21,01	106,6	0,533	132,9	0,0882
198,15	21,44	101,5	0,512	126,5	0,0926
223,15	20,985	107,6	0,482	125,5	0,0934
248,15	20,545	113,6	0,458	124,8	0,0939
273,15	20,144	119,4	0,437	124,2	0,0943
298,15	19,784	124,6	0,418	123,4	0,0959
323,15	19,415	129,9	0,402	122,8	0,0955
348,15	19,191	134,5	0,386	121,9	0,0961

T_m — температура плавления, V_s — объем твердой фазы в точке плавления, θ — температура Дебая, $C = [(mV_s^{1/3} \theta^3)/T]^{1/2}$ — постоянная Линдемана, $\gamma = [\langle \Delta R^2 \rangle / R^2]^{1/2}$ — относительная амплитуда колебаний атомов.

* Рассчитано по данным R. K. Crawford, W. B. Daniels, J. Chem. Phys. 50 3171. (1969).

Как видно из табл. 14, общее изменение величин C и γ не превышает 10% в рассматриваемом диапазоне температур. Очевидно, что столь малое изменение C и γ не позволяет сделать определенных заключений*; тем не менее наблюдаемая тенденция в изменении этих величин соответствует нашим ожиданиям.

§ 6. Заключительные замечания к проблеме плавления

Современные взгляды на плавление формируются в значительной степени под влиянием успехов, достигнутых с помощью численных методов [49, 62]. Наиболее важным результатом численных исследований следует считать выявление короткодействующего отталкивательного взаимодействия как главного фактора, ответственного за фазовый переход кристалл-жидкость.

В то же самое время следует подчеркнуть, что численные результаты ни в коей мере не заменяют отсутствующую теорию плавления и, более того, рассматриваемые изолированно, не могут служить строгим доказательством существования фазового перехода в той или иной системе.

* Здесь следует иметь в виду также и неопределенность понятия дебаевской температуры.

Только рассматривая в совокупности результаты «машинных» и реальных экспериментов (см. раздел V), можно утверждать, что в системе частиц, отталкивающихся по закону $\Phi(r) \sim 1/r^n$, где $n \approx 12$, имеет место фазовый переход.

С другой стороны, совпадение в высокотемпературном пределе термодинамических соотношений, характеризующих плавление аргона и плавление системы «мягких» сфер, и возможность объяснения низкотемпературного поведения термодинамических величин при плавлении аргона в рамках представлений Ван-дер-Ваальса позволяют сформулировать и обратное утверждение о преобладающей роли короткодействующего отталкивательного взаимодействия в механизме плавления-кристаллизации.

Прямым доказательством этого утверждения может служить рис. 20, где демонстрируется отчетливая корреляция между отталкивательной частью энергии взаимодействия двух атомов аргона, находящихся на кратчайшем расстоянии в решеточных положениях, и температурой плавления.

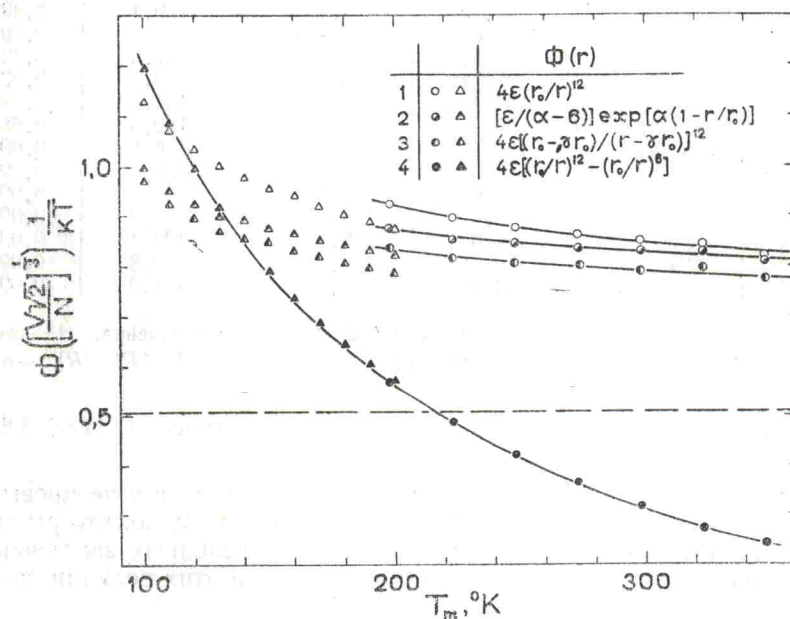


Рис. 20. Отношение полной (4) и отталкивательной (1—3) статической энергии взаимодействия двух атомов аргона, находящихся на кратчайшем расстоянии в решеточных положениях, к температуре вдоль кривой плавления. Значения объема твердого аргона, необходимые для вычисления кратчайшего расстояния, равного $(\frac{V\sqrt{2}}{N})^{1/3}$ взяты из табл. 9 (○) и работы [23] (△). Для параметров потенциалов приняты следующие значения:

	$\epsilon, ^\circ\text{K}$	$r_0, \text{Å}$		
1)	119,5	3,409		[38]
2)	123,2	3,866	$\alpha = 14$	[64]
3)	142,9	3,363	$\gamma = 0,1$	[63]
4)	119,5	3,409		[38]

Точки, соответствующие расчету с помощью потенциала 4, нанесены с обратным знаком.

Линия — — — проведена по данным «машинных» экспериментов для потенциала $\Phi(r) = \epsilon \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}$ [10, 11].

Но в заключение следует указать, что ряд существующих явлений (например, максимумы на кривых плавления [13]) не могут быть объяснены с изложенных позиций, и можно надеяться, что тщательное исследование этих явлений приведет к более глубокому пониманию природы фазового перехода кристалл-жидкость.

VI. «ЭФФЕКТИВНЫЙ» ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ; ЭНЕРГИЯ И СЖИМАЕМОСТЬ ТВЕРДОГО АРГОНА

В настоящее время в связи с развитием прямых численных методов решение многих задач статистической физики может быть сведено к нахождению удовлетворительного потенциала взаимодействия.

Как показано в работе [54], корректный учет парного и многочастичного взаимодействия между атомами аргона в соединении с методами Монте-Карло и молекулярной динамики приводит к удивительно точному описанию свойств жидкого аргона. Вместе с тем, имеются доказательства, что эмпирический модельный потенциал вида

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_*}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (6.1)$$

широко используемый для расчета различных свойств аргона и других благородных газов, дает достаточно удовлетворительные результаты [37]. Простая форма представления межмолекулярного взаимодействия создает потенциалу (6.1) несомненные преимущества по сравнению с более изощренными формами при проведении различных расчетов, не претендующих на абсолютное согласие с экспериментом.

Однако следует иметь в виду, что многочастичное взаимодействие в благородных газах и, в частности, в аргоне играет существенную роль. Поэтому успешное применение потенциала (6.1) для описания ряда свойств упомянутых веществ заставляет рассматривать его как «эффективный» парный потенциал, учитывающий вклад многочастичных сил [55, 56]. К сожалению, эмпирическая основа потенциала (6.1) не позволяет провести априорную оценку пределов его применимости, и этот вопрос должен решаться также эмпирически.

В нашем распоряжении имеются численные значения объема V и внутренней энергии U кристаллического аргона вдоль кривой плавления (см. табл. 11 и рис. 14, 15). При температурах выше дебаевской внутренняя энергия кристалла может быть представлена в виде

$$U = U_0(V) + 3RT, \quad (6.2)$$

где $U_0(V)$ — статическая энергия кристалла.

Для парного потенциала вида (6.1) статическая энергия $U_0(V)$ записывается следующим образом [57]:

$$U_0(V) = 2N\epsilon \left[12,132 \left(\frac{V_0}{V} \right)^4 - 14,454 \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 \right], \quad (6.3)$$

где

$$V_0 = \frac{Nr_0^3}{\sqrt{2}},$$

V — объем кристалла.

Результаты расчетов внутренней энергии U кристаллического аргона с помощью (6.2) и (6.3) демонстрируются на рис. 15.

Численные значения объема V кристаллического аргона взяты из табл. 11 и из работы [23]. Для параметров потенциала (6.1) приняты значения $r_0 = 3,409 \text{ \AA}$; $\epsilon = 119,5^\circ\text{K}$ [38].

Как видно из рис. 15, рассчитанные значения внутренней энергии хорошо согласуются с соответствующими термодинамическими значениями. Различие между ними не превышает точности термодинамических вычислений.

Таким образом, потенциал вида (6.1) является достаточно хорошим эффективным потенциалом, учитывающим вклады многочастичных сил и нулевой энергии.

Представляется заманчивым с помощью потенциала (6.1) попытаться выявить температурный вклад в сжимаемость твердого аргона, поскольку в этом вопросе до сих пор нет необходимой ясности [58]. На рис. 21 сравниваются значения сжимаемости твердого аргона в точках

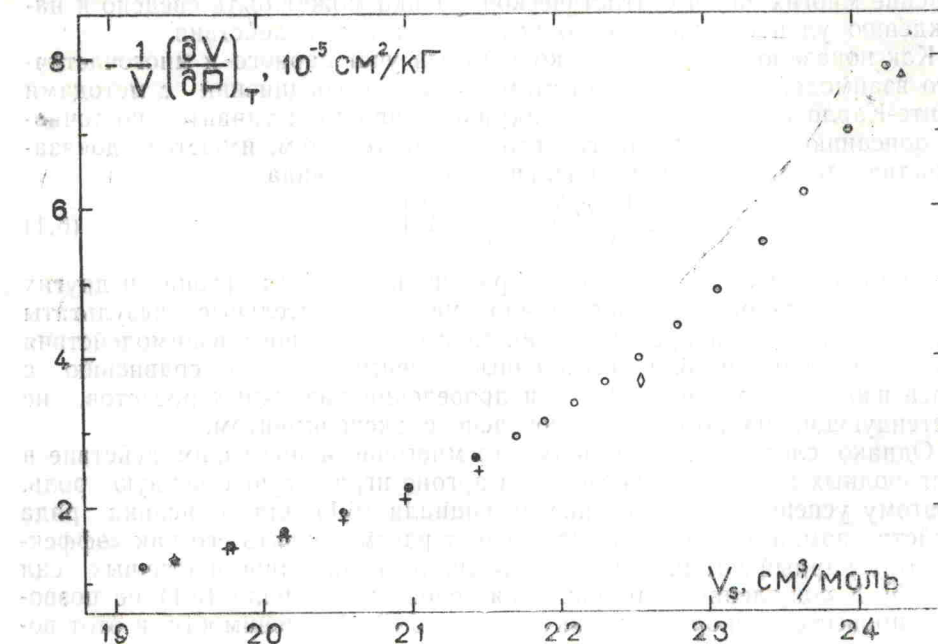


Рис. 21. Сжимаемость твердого аргона как функция объема.

- + — экспериментальные определения сжимаемости твердого аргона в точках, расположенных на кривой плавления (по $P-V-T$ данным табл. 1);
- Δ — сжимаемость аргона при $77,7^\circ\text{K}$ и атмосферном давлении [60];
- \blacklozenge — сжимаемость аргона при $4,2^\circ\text{K}$ и атмосферном давлении [59];
- \circ, \bullet — рассчитанные значения статической сжимаемости (см. раздел VI).

плавления, вычисленные из $P-V-T$ данных настоящей работы (табл. 1), и результаты определений сжимаемости аргона при $4,2^\circ\text{K}$ [59] и $77,7^\circ\text{K}$ [60] и атмосферном давлении со значениями «статической» сжимаемости. «Статическая» сжимаемость представляет собой величину

$$\left[V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T \right]^{-1},$$

вычисленную с помощью (6.3) в точках, соответствующих

экспериментальным значениям объема, данным в табл. 11 и работе [22]. Рис. 21 демонстрирует очень хорошее согласие вычисленных и экспериментальных значений. Максимальное расхождение не превышает 10%. Более того, если исправить параметры потенциала с тем, чтобы совместить вычисленные и экспериментальные значения сжимаемости, соответствующие объему при 0°K , то совпадение будет еще более удивительным. Таким образом, можно заключить, что температурный вклад в сжимаемость твердого аргона весьма мал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кас М., Uhlenbeck G. E., Hemmer P. C., J. Mathematical Phys., 4, 216, 1963.
2. Kirkwood J. G., Maun E. K., Alder B. J., J. Chem. Phys., 18, 1040, 1950.
3. Alder B. J., Wainwright T., J. Chem. Phys., 27, 1208, 1957.
4. Wood W. W., Jacobson J. D., J. Chem. Phys., 27, 1207, 1957.
5. Hoover W. G., Ree F. H., J. Chem. Phys., 47, 4873, 1967.
6. Hoover W. G., Ree F. H., J. Chem. Phys., 49, 3609, 1968.
7. Alder B. J., Hoover W. G., Young D. A., J. Chem. Phys., 49, 3688, 1968.
8. Carnahan N. F., Starling K. E., J. Chem. Phys., 51, 635, 1969.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Изд. «Наука», М., 1964.
10. Hoover W. G., Ross M., Johnson K. W., Henderson D., Barker J. A. and Brown B. C., J. Chem. Phys., 52, 4931, 1970.
11. Hansen J. P. Phys. Rev., A2, 221, 1970.
12. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. ГИФМЛ, М., 1961.
13. Стишов С. М., УФН, 96, 467, 1968.
14. Michels A., Wijker H., Physica, 15, 627, 1949.
15. Michels A., Lunbeck R. Y., Wolkers G. J., Physica, 15, 689, 1949.
16. Michels A., Levelt J. M., de Graaf W., Physica, 24, 659, 1958.
17. Michels A., Levelt J. M., Wolkers G. J., Physica, 24, 769, 1958.
18. Robertson S. L., Babb S. E., Scott G. J., J. Chem. Phys., 50, 2160, 1967.
19. Циклис Д. С., Поляков Е. В., ДАН., 176, 2, 1967.
20. Поляков Е. В., Циклис Д. С., ЖФХ, 41, 2370, 1967.
21. Van Witzenburg W., Stryland J. L., Can. J. Phys. 46, 811, 1968.
22. Crawford R. K., Daniels W. B., Phys. Rev. Lett., 21, 367, 1968.
23. Crawford R. K., Daniels W. B., J. Chem. Phys., 50, 3171, 1969.
24. Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., 70, 1, 1935.
25. Lahr P. H., Eversole W. G., J. Chem. Eng. Data, 7, 42, 1962.
26. Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., 59, 173, 1924.
27. Макаренко И. Н., Иванов В. А., Стишов С. М., ДАН, 188, 564, 1969.
28. Стишов С. М., Иванов В. А., Макаренко И. Н., ЖЭТФ, 60, 665, 1971.
29. Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Art. Sci., 74, 11, 1940.
30. Levelt Sengers J. M. H., «Physics of High Pressures and the Condensed Phase» ed. Van Itterbeek A., North-Holland Publ. Company, Amsterdam., p. 60.

31. Beaumont R. H., Chihara H., Morrison J. A., Proc. Phys. Soc., 78, 388, 1961.
32. Din F., «Thermodynamic Functions of Gases», Butterworths Scientific Publications Ltd. London, 1962, v. 2.
33. Хилл Т., Статистическая механика, ИИЛ, М., 1960.
34. Barker J. A., Henderson D., J. Chem. Phys. 47, 4714, 1967.
35. Mansoori G. A., Canfield F. V., J. Chem. Phys., 51, 4958, 1969.
36. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р., «Молекулярная теория газов и жидкостей», ИИЛ, М., 1961.
37. McDonald J. R., Singer K., Discuss. Faraday Soc., No. 43, 40, 1967.
38. Whalley E., Schneider W. G., J. Chem., Phys. 23, 1644, 1955.
39. Стишов С. М., Федосимов В. И., «Письма ЖЭТФ», 14, 326, 1971.
40. Стишов С. М., Макаренко И. Н., Иванов В. А., Федосимов В. И., «Письма ЖЭТФ», 11, 22, 1970.
41. Simon F. E., Glatzel G., Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 178, 309, 1929.
42. Clusius K., Weigand K., Z. Physik Chem., B. 46, 1, 1940.
43. Flubacher D., Leadbetter A. J., Morrison J. A., Proc. Phys. Soc., 78, 375, 1961.
44. Michels A., Prins C., Physica 28, 101, 1962.
45. Longuet-Higgins H. C., Widom B., Mol. Phys. 8, 549, 1964.
46. Иванов В. А., Макаренко И. Н., Стишов С. М., «Письма ЖЭТФ», 12, 12, 1970.
47. Hoover W. G., Gray S. G., Johnson K. W., J. Chem. Phys. 55, 1128, 1971.
48. Babb S. E., Rev. Mod. Phys. 35, 400, 1963.
49. Hoover W. G., Ross M., Contemporary Phys., 12, 339, 1971.
50. Lindemann F. A., Z. Physik 11, 609, 1910.
51. Grüneisen E., Handbuch der Physik, 10, 1—52, 1926.
52. Goldman V., J. Phys. Chem. Solids, 30, 1019, 1969.
53. Справочник химика, ГХИ. Л.—М., 1963, т. I.
54. Barker J. A., Fisher R. A., Watts R. O., Mol. Phys., 21, 657, 1971.
55. Rossi J. C., Danon F., Discuss. Faraday Soc., 40, 97, 1965.
56. McDonald R., Woodcock L. V., J. Phys., C, 3, 722, 1970.
57. Лейбфрид Г., «Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов», ГИФМЛ. М.—Л., 1963.
58. С. А. Swenson «Les Proprietes Physiques des Solids sous Pression», Paris, CNRS, 1970, p. 27.
59. Peterson O. G., Batchelder D. N., Simmons R. O., Phys. Rev., 150, 703, 1966.
60. Urvas A. O., Loses D. L., Simmons R. O., J. Phys. Chem. Solids., 28, 2269, 1967.
61. Kuebler J., Tosi M. P., Phys. Rev., 137, 1617, 1965.
62. Alder B. J., Hoover W. G., «Physics of Simple Liquids», Ed. N. N. V. Temperley., J. S. Rowlinson., G. S. Rushbrooke North-Holland Pub. Company, 1968, p. 79.
63. Barker J. A., Fock W., Smith F., Phys. Fluids F., 897, 1964.
64. Mason E. A., Rice W. E., J. Chem. Phys., 22, 843, 1954.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
I. Введение	5
II. Экспериментальная часть	8
§ 1. Техника эксперимента	8
§ 2. Методика проведения эксперимента	11
§ 3. Обработка результатов измерений и вычисление объема аргона	14
§ 4. Оценка точности результатов измерений объема аргона	17
III. Вычисление термодинамических функций аргона	18
IV. Уравнение состояния аргона	30
V. Термодинамика плавления аргона	36
§ 1. Экспериментальные результаты	36
§ 2. Анализ температурной зависимости относительного скачка объема $\Delta V/V_S$ и скачка энтропии ΔS при плавлении аргона	39
§ 3. Изменение внутренней энергии при плавлении аргона	45
§ 4. Уравнение Симона	46
§ 5. Уравнение Линдемана	48
§ 6. Заключительные замечания к проблеме плавления	49
VI. «Эффективный» потенциал взаимодействия; энергия и сжимаемость твердого аргона	51
Литература	54