

19,01

Совместный анализ теплоемкости и теплового расширения твердой ртути

© В.Ю. Бодряков, Ю.Н. Бабинцев

Уральский государственный педагогический университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Bodryakov_VYu@e1.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2014 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2014 г.)

Проведено детальное совместное (корреляционное) рассмотрение объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ и теплоемкости $C(T)$ твердой ртути. Показано, что четкая корреляция зависимости $\alpha(C)$ имеет место не только в области низких температур, где она линейна и известна как закон Грюнайзена, но и вплоть до точки плавления металла. Значимое отклонение от низкотемпературного линейного поведения зависимости $\alpha(C)$ происходит по достижении теплоемкостью классического предела $3R$ Дюлонга и Пти.

1. Введение

Ртуть (молярная масса $\mu = 0.20059 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, температура плавления $T_m = 234.32 \text{ K}$ или $t_m = -38.83^\circ\text{C}$) является одним из давно известных и широко применяемых на практике металлов. Вместе с тем в некоторых отношениях свойства ртути все еще остаются малоизученными и теоретически труднообъяснимыми [1,2]. Именно охлаждение ртути до гелиевых температур позволило в 1911 г. Камерлинг-Оннесу открыть новое физическое явление — сверхпроводимость. Температура сверхпроводящего перехода в ртути $T_c = 4.15 \text{ K}$ является одной из самых высоких среди чистых металлов. При этом ниже T_c значения теплоемкости ртути в сверхпроводящем и нормальном (в магнитном поле) состояниях практически совпадают, что свидетельствует о малости электрон-фононного взаимодействия в Hg, хотя, как считается, именно оно ответственно за возникновение состояния сверхпроводимости. Уникальность ртути как объекта исследований состоит и в том, что она единственный металл, жидкий при нормальных условиях, хотя ее соседи по Периодической таблице являются твердыми телами с температурами плавления заметно выше комнатной. Исчерпывающего и подтвержденного экспериментально объяснения такого необычного поведения физических свойств ртути до сих пор не найдено (см. в этой связи [3]).

Явно недостаточно изучен ряд базовых теплофизических свойств твердой ртути. Так, отсутствует ясное понимание характера аллотропного превращения в ртути при $T_{\alpha\beta} \approx 75 \text{ K}$; рядом авторов само его наличие ставилось под сомнение (история вопроса подробно обсуждена в [4]). Во всяком случае α (ромбоэдрическая фаза) \leftrightarrow β (объемно центрированная тетраэдрическая) трансформация кристаллической структуры ртути в отличие от других металлов не сопровождается сколько-нибудь выраженными особенностями на кривых температурных зависимостей теплофизических свойств Hg. Хотя ртуть может быть тщательно очищена от примесей простой дистилляцией и сравнительно легко

могут быть получены высокочистые образцы для измерений, существуют заметные расхождения в данных разных авторов по некоторым теплофизическим свойствам элемента. Отмеченное, в частности, справедливо в отношении исследований температурных зависимостей параметров кристаллической решетки, упругих модулей, плотности, коэффициента теплового расширения и др. [1,2]. Тепловое расширение Hg значительно превышает таковое у других металлов, что должно было бы привести к ярко выраженным ангармоническим эффектам (например, в виде характерного ускоренного роста теплоемкости с повышением температуры выше точки достижения теплоемкостью классического предела Дюлонга и Пти $C_{D-P} = 3R$). Однако в случае ртути нелинейный ангармонический рост теплоемкости выражен слабо; вакансионный вклад в теплоемкость Hg в области предплавления мал. Колебательный спектр кристаллической решетки ртути, рассчитанный в [5], значительно отличается от фононных спектров, наблюдаемых в других металлах. Это делает простую модель Дебая–Зоммерфельда с постоянными (или слабо зависящими от температуры) температурой Дебая θ и коэффициентом электронной теплоемкости ξ неприменимой к твердой ртути в сколько-нибудь широком температурном интервале. Формальное применение модели к теплоемкости ртути в нормальном состоянии при очень низких температурах (ниже $\sim 0.7 \text{ K}$; при более высоких температурах зависимость C/T от T^2 нелинейна) дает оценку $\xi \approx 1.8 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ и приводит к аномально сильной температурной зависимости температуры Дебая $\theta(T)$. Последняя от $\theta_0 = \theta(T \rightarrow 0) \approx 70 \text{ K}$ резко уменьшается к минимуму в точке $\theta_{\min} \approx 50 \text{ K}$ при $T = 3 \text{ K}$, затем возрастает более чем вдвое, проходя через пологий максимум в точке $\theta_{\max} \approx 112 \text{ K}$ при $T = 65 \text{ K}$, после чего слабо монотонно убывает с температурой [1]. Попытки теоретического описания наблюдаемой температурной зависимости $C(T)$ металла с использованием нескольких дебаевских функций со своими характеристическими температурами, как это сделано в [6], физически не обоснованы и беспер-

спективны. Кусочно-полиномиальное описание зависимости $C(T)$ [1] также малоудовлетворительно, поскольку требует „привлечения“ многочленов высоких степеней по температуре T ; их коэффициенты не имеют ясной физической интерпретации.

Если теплоемкость $C(T)$ твердой ртути экспериментально исследована довольно подробно [1,2,6–14], то эмпирических данных по коэффициенту теплового расширения (ОКТР) $\alpha(T) = (1/V) (\frac{\partial V}{\partial T})_P$ недостаточно, особенно в области низких температур (см. [1,2,12,15–19]). Это справедливо и по отношению к молярному объему $V(T)$ (плотности $\rho(T) = \mu/V(T)$) твердой ртути [1,2,11,12,17,18,20–24]. Вероятно, такое положение дел объясняется значительно более жесткими требованиями, предъявляемыми к качеству приготовления образцов и проведению дилатометрических измерений по сравнению с калориметрическими.

Цель настоящей работы — обобщение идей ранее опубликованных работ (в частности, [25–28]) на такой сложный для изучения и интерпретации объект, каким является твердая ртуть. В частности, решается актуальная задача обоснованного надежного „восстановления“ недостающих дилатометрических свойств металла. В работе представлены результаты комплексного изучения совместной (корреляционной) зависимости ОКТР α и теплоемкости C твердой ртути, которые далеко выходят за известные пределы применимости закона Грюнайзена. Как и ранее, корреляционную зависимость $\alpha(C)$ назовем диаграммой Грюнайзена (Grüneisen plot — GP), а проведенный совместный (корреляционный) анализ — GP-анализом.

2. GP-анализ калориметрических и дилатометрических данных

Температурная зависимость молярной теплоемкости $C(T)$ твердой ртути представлена на рис. 1. В целом данные работ [1,2,6–14] по теплоемкости Hg (всего 11 наборов данных, более 420 точек) хорошо согласуются между собой во всей области твердого состояния металла. Сплошная (трендовая) линия на рис. 1 — результат статистического усреднения и сглаживания данных $C(T)$ разных авторов. Как видно из этого рисунка, сглаженная температурная зависимость теплоемкости хорошо представляет эмпирические данные $C(T)$ во всей области твердого состояния ртути. Особенности, соответствующей $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращению при $T_{\alpha\beta} \approx 75$ K, на кривой $C(T)$ нет. Сглаженные значения теплоемкости $C(T)$ наряду с ОКТР $\alpha(T)$ и плотностью $\rho(T)$ приведены в таблице.

Температурная зависимость ОКТР твердой ртути $\alpha(T)$ представлена на рис. 2. В целом данные работ [1,2,12,15–19] по ОКТР Hg (всего 8 наборов данных, более 100 точек) разумно согласуются между собой во всей области твердого состояния ртути, хотя

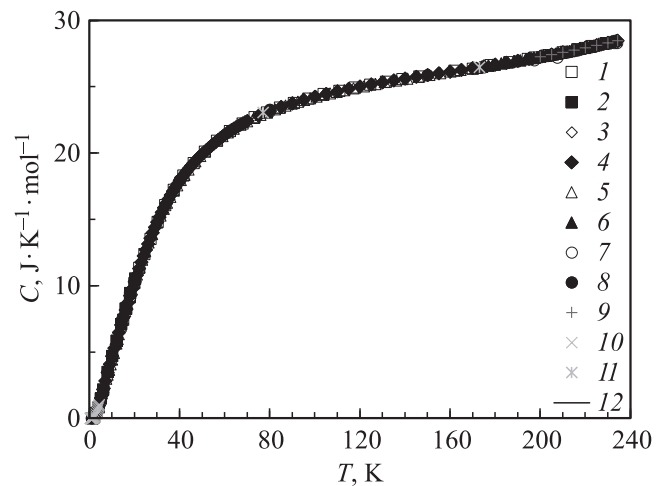


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ ртути в твердом состоянии. Точки — табличные данные: 1 — [7], 2 — [8], 3 — [9], 4 — [1], 5 — [6], 6 — [10], 7 — [11], 8 — [12], 9 — [13], 10 — [2], 11 — [14]; 12 (сплошная линия) — тренд.

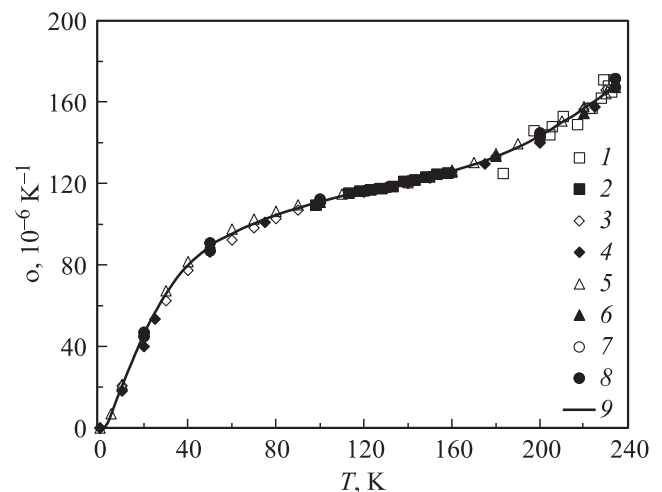


Рис. 2. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ ртути в твердом состоянии. Точки — табличные данные: 1 — [15], 2 — [16], 3 — [17], 4 — [18], 5 — [1], 6 — [19], 7 — [12], 8 — [2]; 9 (сплошная линия) — тренд.

и в заметно меньшей степени, чем данные по теплоемкости. Сплошная (трендовая) линия на рис. 2 — результат статистического усреднения и сглаживания данных $\alpha(T)$ разных авторов. Сглаженная температурная зависимость коэффициента расширения хорошо представляет эмпирические данные $\alpha(T)$ во всей области твердого состояния Hg. Как и для теплоемкости, на кривой $\alpha(T)$ отсутствуют особенности, соответствующие $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращению в ртути.

Для дополнительной проверки корректности расчета трендовых значений $\alpha(T)$ во всем диапазоне твердого состояния ртути путем численного интегрирования [29] были найдены температурные зависимости молярного

Теплоемкость C ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), ОКТР o (10^{-6}K^{-1}) и плотность ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) твердой ртути

T, K	C	o	ρ	T, K	C	o	ρ	T, K	C	o	ρ
1	0.006	0.09	14534	30	14.78	65.89	14520	120	25.02	116.4	14391
2	0.094	0.38		32	15.52	69.16		125	25.17	117.6	
3	0.38	1.71		34	16.22	72.29		130	25.34	118.7	14374
4	0.83	3.71		36	16.87	75.19		135	25.46	119.8	
5	1.47	6.54	14534	38	17.44	77.74		140	25.61	120.9	14357
6	2.12	9.45		40	17.93	79.96	14509	145	25/73	122.1	
7	2.78	12.42		42	18.42	82.11		150	25.87	123.3	14339
8	3.43	15.24		44	18.83	83.96		155	25.99	124.7	
9	4.06	18.11		46	19.21	85.79		160	26.13	126.1	14321
10	4.66	20.78	14533	48	19.59	87.54		165	26.25	127.8	
11	5.24	23.36		50	20.12	89.76	14497	170	26.38	129.4	14303
12	5.83	25.98		55	20.68	92.72		175	26.53	131.2	
13	6.43	28.64		60	21.34	95.36	14484	180	26.66	133.3	14284
14	6.99	31.17		65	21.92	98.13		185	26.81	135.5	
15	7.57	33.75	14531	70	22.42	100.3	14469	190	26.96	137.9	14264
16	8.17	36.41		75	22.82	102.6		195	27.11	140.5	
17	8.71	38.81		80	23.19	104.5	14455	200	27.27	143.6	14244
18	9.26	41.42		85	23.50	106.4		205	27.44	146.6	
19	9.85	43.74		90	23.78	107.9	14439	210	27.61	150.2	14223
20	10.52	46.78	14528	95	24.02	109.6		215	27.78	153.2	
22	11.34	50.72		100	24.25	111.0	14424	220	27.97	157.1	14202
24	12.27	54.93		105	24.46	112.5		225	28.15	160.6	
26	13.15	58.59		110	24.66	113.9	14407	230	28.36	164.7	14179
28	14.02	62.48		115	24.84	115.2		T_m	28.56*	169.1*	14169*

*Экстраполяция.

объема $V(T) = V_0 \exp\left(\int_0^T o(T) dT\right)$ и плотности $\rho(T)$.

Методом наименьших квадратов получена оценка $V_0 = V(t \rightarrow 0) = 13.802 \pm 0.012 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, что соответствует плотности $\rho_0 = \rho(T \rightarrow 0) = 14534 \pm 14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Расчетная плотность $\rho(T)$ вполне удовлетворительно соответствует табличным данным [1,2,11,12,17,18,20–24].

Как и в работах [25–28], точность приведенных на рис. 1, 2 и в таблице сглаживающих значений $C(T)$, $o(T)$, $V(T)$ и $\rho(T)$ может быть охарактеризована визуально — по степени соответствия расчетных линий эмпирическим точкам, а также по величине среднеквадратических отклонений (СКО) термодинамических функций относительно трендовых значений. Добавим, что трендовые значения $o(T)$, а также $V(T)$ были получены путем нескольких последовательных приближений, качество которых контролировалось визуально и по величине СКО. Описание технических подробностей расчетов для краткости опускаем.

На рис. 3 представлена GP-диаграмма — корреляционная зависимость $o(C)$, где усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости твердой ртути берутся в соответствующих температурных точках. Значения СКО для ОКТР и теплоемкости показаны на рис. 3 вертикальными и горизонтальными планками погрешностей соответственно. В области температур $0 < T \leq T_{\text{сф}} = 75 \text{ K}$, для которой теплоемкость ртути $0 < C \leq 22.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, а ОКТР $0 < o \leq 102.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, зависимость $o(C)$ линейна с

весьма высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0.9999$)

$$o_{\text{linear}}(C) = (4.467 \pm 0.002)C, \quad (1)$$

где ОКТР выражен в единицах 10^{-6} K^{-1} , а теплоемкость — в $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Стандартное отклонение точек $o(C)$ от регрессионной прямой (1) со-

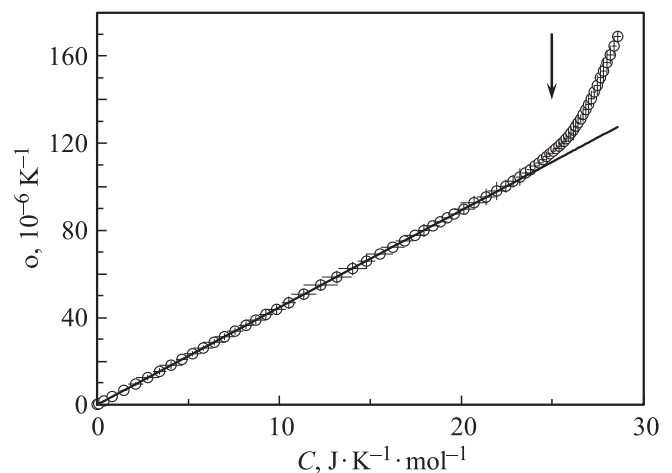


Рис. 3. GP-диаграмма — корреляционная зависимость $o(C)$ для Hg. Точки — усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости; прямая — линейная регрессия $o_{\text{linear}}(C)$ для низкотемпературных значений $o(C)$. Стрелка показывает классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоемкости.

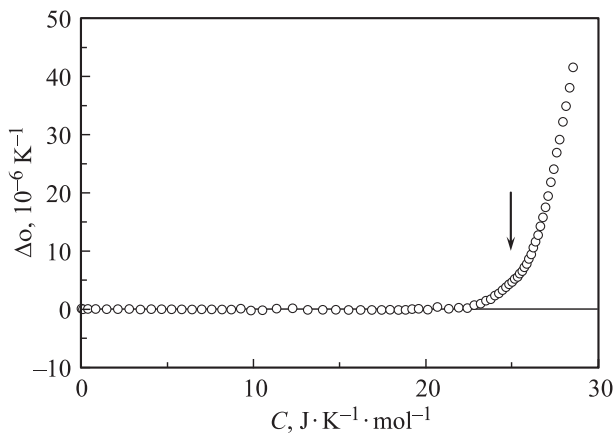


Рис. 4. Разностная GP-диаграмма — зависимость $\Delta o(C) = o(C) - o_{\text{linear}}(C)$ для Hg. Точки — усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости. Стрелка показывает классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоемкости.

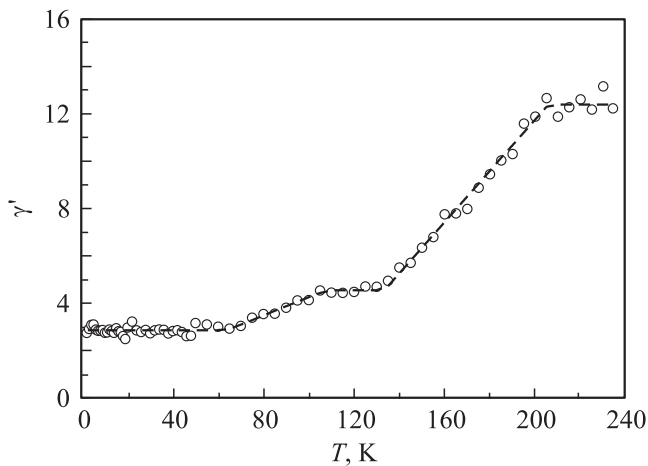


Рис. 5. Температурная зависимость дифференциального параметра Грюнайзена для ртути в твердом состоянии: $\gamma' = V_0 K_0 \left(\frac{\partial o}{\partial C} \right)$.

ставляет в „линейном“ диапазоне малую величину $\sigma \approx 0.165 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при числе точек $n = 40$. Выше точки $T_{\alpha\beta}$ аллотропного превращения в твердой ртути зависимость $o(C)$ отклоняется вверх от прямой (1). Темп роста кривой $o(C)$ еще более возрастает по достижении теплоемкостью классического предела Дюлонга и Пти $C_{D-P} = 3R \approx 24.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, что соответствует температуре $T_{D-P} \approx 115 \text{ K}$ и величине температуры Дебая θ для этой температуры. Наконец, выше $\sim 200 \text{ K}$ точки $o(C)$ хорошо ложатся на линию, близкую к прямой. Разностная GP-диаграмма (рис. 4)

$$\Delta o(C) = o(C) - o_{\text{linear}}(C) \quad (2)$$

делает особенности описанного поведения GP-зависимости $o(C)$ еще более наглядными.

Представленные на рис. 3, 4 результаты удобно интерпретировать в терминах дифференциального параметра

Грюнайзена (рис. 5)

$$\gamma' = V_0 K_0 \left(\frac{\partial o}{\partial C} \right), \quad (3)$$

где $V_0 = V(0) = 13.802 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ и $K_0 = K(0) \approx 46 \text{ GPa}$ — низкотемпературная величина модуля всестороннего сжатия. Оценка модуля основана на единственных данных барических измерений сжимаемости Hg [22]: $\kappa(4.2 \text{ K}) = 2.19 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Отметим, что упругие свойства твердой ртути нуждаются в современной обстоятельной экспериментальной верификации. Для нахождения дифференциального параметра Грюнайзена γ' согласно (3) применено численное дифференцирование GP-зависимости $o(C)$ (рис. 3). Несмотря на повышенную дисперсию точек, что характерно для процедуры численного дифференцирования [29], видно, что температурная зависимость $\gamma'(T)$ „распадается“ на три горизонтальных участка, соединенных переходными областями. Наблюдаемое сложное поведение этой зависимости вполне соответствует поведению кристаллической структуры металла. Для удобства интерпретации зависимость $\gamma'(T)$ методом наименьших квадратов аппроксимирована непрерывной кусочно-линейной зависимостью (штриховая линия на рис. 5). Левый горизонтальный участок ($0 < T < 63 \text{ K}$ и $\gamma' = 2.86$) соответствует низкотемпературной объемно центрированной тетраэдрической β -фазе Hg. Выше $T_{\alpha\beta} = 75 \text{ K}$ дифференциальный параметр Грюнайзена $\gamma'(T)$ переходит на средний горизонтальный участок ($108 < T < 133 \text{ K}$ и $\gamma' = 4.57$), который соответствует ромбоэдрической α -фазе ртути. Наконец, выше $T_{D-P} = 115 \text{ K}$ параметр Грюнайзена $\gamma'(T)$ переходит на правый горизонтальный участок ($206 < T < T_m$ и $\gamma' = 12.39$).

Наблюдаемое поведение изученных свойств ртути с учетом ранее опубликованных авторских результатов (см. например, [25–28]) дает основания для следующих суждений.

1. В области низких температур между теплоемкостью $C(T)$ и объемным коэффициентом теплового расширения $o(T)$ существует столь тесная корреляционная связь, что ее можно интерпретировать как функциональную. Физические основания для такой связи нуждаются в отдельном теоретическом изучении, однако модельные расчеты, проведенные одним из авторов (Б.В.Ю.) в рамках созданной им ранее самосогласованной термодинамической модели твердого тела [30], также хорошо воспроизводят наблюдаемое поведение $o(C)$. Иными словами, корреляционное поведение зависимости $o(C)$ отражает взаимосогласованную связь различных термодинамических свойств твердого тела, более сильную, чем это считалось до сих пор. Можно предположить, что подобное корреляционное поведение свойств неотъемлемо присуще твердым телам независимо от их природы, являясь, таким образом, универсальным.

2. Выраженная линейная (или близкая к таковой) корреляция $o(C)$ наблюдается во всем диапазоне твердого состояния, вплоть до точки плавления твердого тела.

По достижении теплоемкостью классического предела Дюлонга и Пти $C_{D-P} = 3R$ угловой коэффициент корреляционной зависимости $\alpha(C)$ существенно возрастает, что отражает предположительно смену механизма формирования теплоемкости и ОКТР. Линейный характер корреляционной связи при аллотропном превращении также сохраняется, лишь возрастает угловой коэффициент корреляционной зависимости $\alpha(C)$.

3. Для более обстоятельной верификации выводов требуется продолжение исследований, аналогичных настоящему, для твердых тел различных типов.

3. Заключение

Проведенный GP-анализ твердой ртути подтверждает релевантность процедур этого анализа даже применительно к такому сложному для изучения объекту, каким является Hg. GP-анализ свидетельствует о наличии четкой корреляции $\alpha(C)$ во всем диапазоне твердого состояния ртути, а также о вероятном изменении механизма формирования температурных зависимостей ОКТР $\alpha(T)$ и/или теплоемкости $C(T)$ элемента выше $T \approx 115$ К, т.е. по достижении теплоемкостью Hg классического предела $C_{D-P} = 3R$. Эта проблема, однако, требует дальнейшего изучения. В настоящей работе, как и ранее, для построения трендовых линий $C(T)$ и $\alpha(T)$ не использованы никакие модели этих термодинамических свойств именно с целью подчеркнуть объективный, немодельный характер основного результата.

Список литературы

- [1] М.П. Вукалович, А.И. Иванов, П.Р. Фокин, А.Т. Яковлев. Теплофизические свойства ртути. Изд-во стандартов, М. (1971). 312 с.
- [2] L.F. Kozin, S.C. Hansen. Mercury handbook: chemistry, applications and environmental impact. RSC, Cambridge (2013). 324 p.
- [3] F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit, P. Schwerdtfeger. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 7583 (2013).
- [4] A.V. Grosse, L.F. Epstein. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 619 (1967).
- [5] L.J. Slutsky, G.E. Jelinek. *J. Chem. Phys.* **40**, 531 (1964).
- [6] Е.Б. Амитин, Э.П. Лебедева, И.Е. Пауков. *ЖФХ.* **53**, 2666 (1979).
- [7] R.H. Busey, W.F. Giaque. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 806 (1953).
- [8] P.L. Smith, N.M. Wolcott. *Phil. Mag.* **1**, 854 (1956).
- [9] R.J. Corruccini, J.J. Gniewek. Specific heats of technical solids at low temperatures. A compilation from the literature. National Bureau of Standards Monograph NBS-21. US Government Printing Office, Washington (1960). 28 p.
- [10] Е.Б. Амитин, Ю.Ф. Миненков, О.А. Набутовская, И.Е. Пауков. *ЖЭТФ* **89**, 2092 (1985).
- [11] М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко. Свойства элементов. Металлургия, М. (1985). 672 с.
- [12] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [13] A.T. Dinsdale. SGTE data for pure elements. NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK. (2007). 174 p.
- [14] http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_3/2_3_6.html
- [15] L.G. Carpenter, F.H. Oakley. *Phil. Mag. (Ser. 7)* **12**, 511 (1931).
- [16] D.M. Hill. *Phys. Rev.* **48**, 620 (1935).
- [17] R.J. Corruccini, J.J. Gniewek. Thermal expansion of technical solids at low temperatures. A compilation from the literature. National Bureau of Standards Monograph NBS-29. US Government Printing Office, Washington (1961). 22 p.
- [18] A.V. Grosse. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 773 (1965).
- [19] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 294 с.
- [20] E. Grüneisen, O. Sckell. *Ann. Phys.* **19**, 387 (1934).
- [21] C.S. Barrett. *Acta Cryst.* **10**, 58 (1957).
- [22] C.A. Swenson. *Phys. Rev.* **111**, 82 (1958).
- [23] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Наук. думка, Киев (1982). 287 с.
- [24] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Металлургия, М. (1989). 384 с.
- [25] В.Ю. Бодряков. *ТВТ* **52**, 863 (2014).
- [26] В.Ю. Бодряков. *ФТТ* **56**, 2279 (2014).
- [27] В.Ю. Бодряков. *ЖТФ* **85**, 3, 65 (2015).
- [28] В.Ю. Бодряков. *Неорг. Материалы* **51**, 213 (2015).
- [29] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы. Наука, М. (1970). 720 с.
- [30] В.Ю. Бодряков. Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел. Докт. дис. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2005). 500 с.