

AZ ALKÁLIFÉMEK ÁLLAPOTEGYENLETÉRŐL

GOMBÁS PÁL r. tag

a Magyar Tudományos Akadémia alelnöke

Előadta az 1950. november 28-án tartott osztályülésen

A szerző néhány előző dolgozatában¹ az alkálifémeknek egy elméletét dolgozta ki, mely a fémionok statisztikus modelljén alapszik. Az elmélet eredeti alakjában a hőmérséklet abszolút zérus pontjára érvényes és eddig szinte kizárólag zérus nyomásra nyert alkalmazást. A jelenlegi dolgozat célja az, hogy ezt az elméletet kiterjesszük az abszolút zérus ponttól különböző hőmérsékletekre és zérustól különböző nyomásokra.

Az idézett munkák alapján az alkálifémek* rácsenergiája U a hőmérséklet abszolút nulla pontján a reciproknak mint negyedfokú polinomja állítható elő. Az idézett dolgozatokban kimutattuk, hogy U -nak ez a kifejezése, az egyensúlyi állapot elegendő nagy környezetében igen jól approximálható a következő egyszerű kifejezéssel:

$$U = -\frac{A}{V^{1/3}} + \frac{B}{V} = -\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{A}{R} + \frac{3}{4\pi} \frac{B}{R^3}, \quad (1)$$

ahol R jelenti az egy fématomot tartalmazó elemi gömb sugarát, és $V = 4\pi R^3/3$ jelenti az egy fématomra eső térfogatot; A és B a következő állandók

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} e^2, \\ B &= \frac{1}{3} A V_0^{1/3} = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} e^2 V_0^{1/3} = \frac{2\pi}{3} e^2 R_0^3. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

e a pozitív elemi töltés, V_0 a V térfogat értéke az egyensúlyi helyzetben, vagyis az a V érték, amelynél U minimum; R_0 az R sugar értéke ugyanott.

A rácsenergiának (1) kifejezésével minden további egyszerűen adódik, így pl. a rácsenergia és a kompresszibilitás a hőmérséklet abszolút zérus pontján az egyensúlyi helyzetben a következőképpen állítható elő:

$$U_0 = -\frac{2}{3} \frac{A}{V_0^{1/3}} = -\frac{e^2}{R_0}, \quad (3)$$

$$\kappa_0 = \frac{9}{2A} V_0^{1/3} = \frac{4\pi}{e^2} R_0^4. \quad (4)$$

Ezekből a formulákból U_0 és κ_0 értékeit V_0 , illetőleg R_0 empirikus értékeivel kiszámítottuk. Ezeket az értékeket az 1. táblázatban adjuk meg. A kísérleti értékekkel való összehasonlítás céljából U_0 és κ_0 empirikus értékeit is feltüntettük

* A Li fémet a tárgyalásainkból kizárjuk, mert a Li^+ -ion csak két elektront tartalmaz, ami a statisztikus tárgyalást lehetetlenné teszi.

a táblázatban. A rácsenergia empirikus értéke a szabad atom ionizációs energiájának és a fém szublimációs energiájának az összege. κ_0 empirikus értékei pedig a *Bardeen*² által megadott értékek, melyeket *Bardeen Bridgmannak*³ magasabb hőmérsékleten mért értékeiből extrapolált az abszolút nullpontra.

A (3) és (4) egyenlet megfelelő oldalának összeszorzásából nyerjük az úgynevezett első Grüneisen-féle relációt:

$$U_0 \kappa_0 = -3 V_0. \quad (5)$$

Annak megállapítására, hogy ezt a relációt a mérések mennyire igazolják, $U_0 \kappa_0$ és V_0 empirikus értékeivel kiszámítottuk a $-U_0 \kappa_0 / V_0$ hányadosot. Értékeit az 1. táblázatban tüntettük fel. Ennek a hányadosnak az (5) egyenlet szerint 3-mal kellene egyenlőnek lennie és a kísérleti értékek, mint látható, ehhez valóban igen közel is esnek.

1. TÁBLÁZAT

	Na	K	Rb	Cs
$R_0, 10^{-8}$ cm egys., emp.	2,09	2,58	2,77	2,98
$V_0, 10^{-24}$ cm ³ egys., emp.	38,24	71,94	89,03	110,85
$-U_0, 10^{-12}$ erg egys., { elm.	110,4	89,31	83,19	77,42
emp.	102,9	87,50	83,89	78,81
$\kappa_0, 10^{-12}$ cm ² /dynegys., { elm. ...	10,4	24,2	32,2	42,9
emp.	12,3	23,9	31,9	42,8
$-U_0 \kappa_0 / V_0$	3,31	2,91	3,01	3,04
γ	1,58	1,53	1,48	1,48

További célunk először is az alkálifémek állapotegyenletét levezetni az abszolút nullpontra, és ennek az egyenletnek a segítségével a fém térfogatát és kompresszibilitását mint a nyomásnak a függvényét megadni, továbbá a kompresszibilitásnak a térfogattól való függését meghatározni, ami, mint látni fogjuk, nagyon egyszerű összefüggésekhez vezet. Ezek az eredmények praktice megegyeznek azokkal az eredményekkel, melyeket a rácsenergiának a bevezetésben idézett teljes kifejezéséből nyerünk, ez utóbbiakat azonban nem lehet analitikailag előállítani. Ezenkívül meghatározzuk a Grüneisen-féle állandót, és megmutatjuk, hogyan lehet az állapotegyenletet magasabb hőmérsékletekre levezetni.

A hőmérséklet abszolút zérus pontján a nyomásnak, P -nek a definíciójából, tehát a $dU = -PdV$ egyenletből, U -nak (1) kifejezésével azonnal nyerjük:

$$P = \frac{A}{3} \frac{V_0^{3/2} - V^{3/2}}{V^2}. \quad (6)$$

Ez az alkálifémek állapotegyenlete az abszolút zérus ponton. Ha a relatív térfogat számára bevezetjük a következő jelölést $q = V/V_0$, akkor a (4) egyenlet segítségével ezt az állapotegyenletet a következő alakban írhatjuk:

$$\kappa_0 P = \frac{3}{2} \frac{1 - q^{1/3}}{q^{1/3}}. \quad (7)$$

Az állapotegyenletnek ezen alakjából látható, hogy a nyomásnak és az abszolút nullpontra vett kompresszibilitásnak a szorzata csak a relatív térfogattól, q -tól függ, tehát a $\kappa_0 P$ szorzat egy az összes alkálifémekre érvényes univerzális függvénnyel állítható elő.

Ezt az egyenletet q -ra megoldva nyerjük a relatív térfogatot q -t, mint $z = \frac{9}{2A} V_0^{2/3} P = \kappa_0 P$ függvényét

$$q = \frac{V}{V_0} = \left(\frac{3}{4z}\right)^{1/2} \left\{ \left[1 + \left(1 + \frac{2}{9z}\right)^{1/2} \right]^{1/3} + \left[1 - \left(1 + \frac{2}{9z}\right)^{1/2} \right]^{1/3} \right\}^{3/2} = f(z). \quad (8)$$

Mint látható, természetszerűen q is egy az összes alkálifémekre érvényes univerzális függvénnyel állítható elő, melyet az 1. ábrán tüntettünk fel. A tapasztalattal való összehasonlítás kedvéért ezen az ábrán feltüntettük a Bridgman-féle görbéket⁴ is az abszolút nullpontra átszámítva⁵, V_0 és κ_0 helyébe mindenütt az empirikus értékeket helyettesítve. Az összehasonlítás eredménye nagyon kielégítő, mert egyrészt az empirikus görbék igen közel futnak egymáshoz, másrészt pedig az elméleti görbe az empirikusokat nagyon jól approximálja. A cesiumra vonatkozó görbénél a $\kappa_0 P \cong 0,95$ abszcissa értéknél fellépő diszkontinuitás egy kristálystruktúrabeli változás következménye.

Hogy az abszolút nullpontra a kompresszibilitásnak a térfogattól, illetve a nyomástól való függését megállapíthassuk, a kompresszibilitás definíciójából indulunk ki, mely a következő:

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2 U}{dV^2}. \quad (9)$$

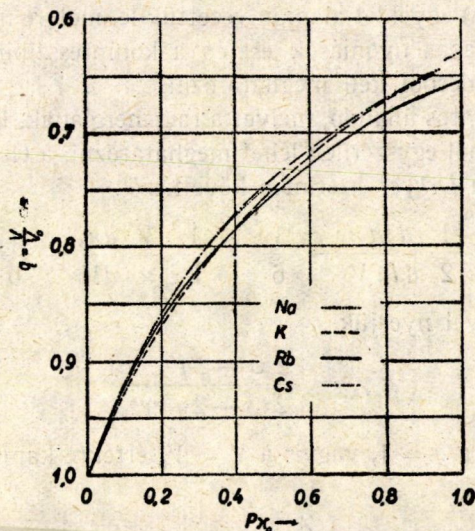
Ebből az egyenletből a (6), illetve az (1) és (8) egyenletek segítségével a következő összefüggést nyerjük:

$$\kappa = \kappa_0 \frac{q^2}{3 - 2q^{1/3}} = \kappa_0 \frac{f^2(z)}{3 - 2f^{1/3}(z)} = \kappa_0 \frac{f^2(\kappa_0 P)}{3 - f^{1/3}(\kappa_0 P)}. \quad (10)$$

Nem túl nagy nyomások esetén ($P \lesssim 5000 \text{ kg/cm}^2$), vagyis kis nyomásváltozások esetén a (10) egyenletből a (7) egyenlet segítségével másod- és magasabbrendű kicsiny tagok elhanyagolásával a következő összefüggést kapjuk:

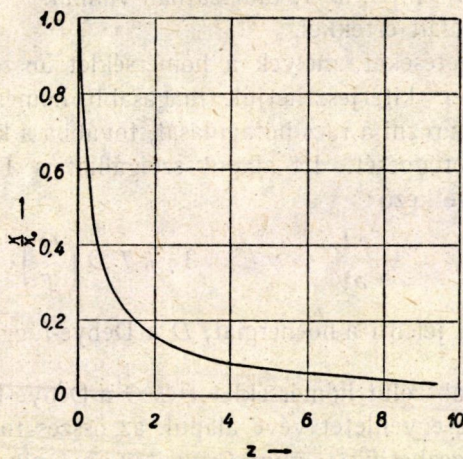
$$\kappa = \frac{\kappa_0}{1 + \frac{10}{3}z} = \frac{\kappa_0}{1 + \frac{10}{3}\kappa_0 P}. \quad (11)$$

A (10) és (11) egyenletekből látható, hogy a relatív kompresszibilitás κ/κ_0 szintén q -nak, illetve z -nek az összes alkálifémekre érvényes univerzális függvénye gyanánt állítható elő. A (10) egyenlet alapján számított relatív kompresszibilitás,



1. ábra.

mint z függvénye a 2. ábrán van feltüntetve. A $z = \kappa_0 P$ összefüggés alapján a (10) egyenlet jobboldalát természetesen mint a nyomásnak, P -nek, a függvényét is felfoghatjuk. A kompresszibilitás mint a nyomás függvénye a különböző alkálifémekre különböző, mivel κ_0 különböző alkálifémek esetén különböző értékű.



2. ábra.

A kompresszibilitásnak a nyomás-koefficiensére a (11) egyenlet alapján a következő kifejezés adódik:

$$\frac{1}{\kappa_0} \frac{\partial \kappa}{\partial P} = - \frac{10}{3} \frac{\kappa_0}{(1 + \frac{10}{3} \kappa_0 P)^2}. \quad (12)$$

Ez a kifejezés szintén csak nem túl magas nyomásokra ($P \lesssim 5000 \text{ kg/cm}^2$) érvényes, mivel a (11) egyenlet alapján vezettük le, melyre ugyanez a korlátozás áll fenn. Nagyon magas nyomások esetén a kompresszibilitás nyomás-koefficiensét a (10) egyenletből kell meghatározni.

Egy további fontos állandó, melyet a rácsenergiának, illetve a kompresszibilitásnak kifejezéséből egyszerűen lehet meghatározni, a Grüneisen-féle állandó γ ; ennek definíciója Debye⁶ szerint a következő:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{d \ln \kappa}{d \ln V} - \frac{1}{6} = \frac{1}{2} \frac{V}{\kappa} \frac{d \kappa}{d V} - \frac{1}{6}. \quad (13)$$

Innen (10) segítségével nyerjük

$$\gamma = \frac{5 - 2q^{3/2}}{2(3 - 2q^{3/2})}.$$

Ebből a kifejezésből a $q = 1$, vagyis a $V = V_0$ értékre kapjuk

$$\gamma = \frac{3}{2}. \quad (14)$$

A Grüneisen-féle állandó ebben a közelítésben az összes alkálifémekre azonos értékű. A rácsenergiának a bevezetésben idézett teljes kifejezése γ számára praktice ugyanezt az értéket⁷ szolgáltatja, a maximális eltérés kisebb, mint 5%. γ -nak teljesen más úton, mégpedig Slater⁸ által semi-empirikus úton meghatározott értékei szintén az 1. táblázatban vannak feltüntetve, és igen jól egyeznek a fentebb talált értékkel.

Ezeket a fejtegetéseket, melyek a hőmérséklet abszolút nulla pontjára vonatkoznak, könnyen kiterjeszthetjük magasabb hőmérsékletre, és ennek alapján meg lehet határozni a rács hőtágulását, továbbá a kompresszibilitásnak a hőmérséklettől való függését. Itt alapul szolgálhat a Debye-féle⁹ állapot-egyenlet, mely a következő:

$$PV + V \frac{\partial U}{\partial V} = \gamma E = 3 \gamma k T D \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (15)$$

ahol $E = 3 k T D \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ jelenti a hőenergiát, D a Debye-függvényt⁹, k a Boltz-

mann-állandót, T az abszolút hőmérsékletet és Θ a Debye-féle karakterisztikus hőmérsékletet. Ezt az egyenletet véve alapul, az összes további számításokat teljesen hasonlóan végezhetjük el mint Grüneisen. A Grüneisen-féle elmélet és az itt kifejtett elmélet között van azonban egy igen lényeges különbség. T. i., amíg mi az elmélet alapját alkotó rácsenergia-kifejezést teljesen elméleti úton vezettük le empirikus és félempirikus adatok nélkül, addig Grüneisen egy fél-

empirikus rácsenergia-kifejezést vesz alapul. A (15) egyenlet alapján nyert termikus expanzió a tapasztalattal jól egyezik. A kompresszibilitásnak a hőmérséklettől való függését azonban nem sikerült eddig összehasonlíttanom a tapasztalattal, minthogy a megfelelő kísérleti értékek nem állnak rendelkezésemre.

Földalkáli fémekre hasonló számításokat lehet végezni, ezeknek a fémeknek a rácsenergiáját is elő lehet állítani egy (1)-hez hasonló kifejezéssel.* Az egyetlen különbség az, hogy az A és B állandók értéke a földalkáli-fémek esetében, eltérően az alkálifémektől, a következő:

$$A = 4,755 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} e^2, \quad B = \frac{1}{3} AV_0^{1/2}.$$

Tehát az alkáli fémekre levezetett formulák földalkáli fémekre is érvényesek, azzal a különbséggel, hogy az A és B állandók helyébe ezeket az értékeket kell helyettesíteni; a Grüneisen-féle állandó értéke az összes földalkáli fémekre szintén $3/2$. Az alkálifémekre levezetett univerzális összefüggések, tehát pl. az (5), (7), (8), (10), (11), (12) és (14) összefüggések, a földalkáli fémekre is változatlan formában érvényesek. Ennek oka az, hogy ezeket az összefüggéseket a fématomok közötti erőtvény kifejezése determinálja, vagyis az 1 kifejezésben V exponensei által vannak megadva, és ezek az exponensek mindkét esetben azonosak. Tehát az 1. és 2. ábrán megadott elméleti görbék földalkáli fémekre is érvényesek, de természetesen nem olyan jó közelítésben, mint az alkálifémek esetében, mivel az (1) kifejezés a földalkáli fémek rácsenergiája esetében kevésbé jó approximációt ad mint az alkálifémek esetében. Mivel a földalkálifémek esetében nem áll rendelkezésünkre elegendő kísérleti adat, az elméleti görbékkel való összehasonlítást mellőzzük.

Műszaki Egyetem

Fizikai Intézete, Budapest.

IRODALOM

- ¹ Gombás P.: *Nature* (London) 157 (1946), 668; *Hung. Acta Phys.* 7, No. 2, 1947; *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, Springer, Wien, 1949, 299—332 old.; a további irodalom is itt van megadva.
- ² Bardeen J.: *Journ. Chem. Phys.* 6 (1938), 372.
- ³ Bridgman P. W.: *Proc. Amer. Acad.*, 72 (1938), 207.
- ⁴ Bridgman P. W.: *Proc. Amer. Acad.*, 72 (1938), 207.
- ⁵ Bardeen J.: *Journ. Chem. Phys.* 6 (1938), 372.
- ⁶ Lásd pl. Slater J. C.: *Introduction to Chemical Physics*, International Series in Physics, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1939, 239. old.
- ⁷ Kónya A.: *Journ. Chem. Phys.* 17 (1949), 837.
- ⁸ Slater J. C.: *Introduction to Chemical Physics*, International Series in Physics, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London 1939, 454 old.
- ⁹ Lásd pl. Grüneisen E.: *Handb. d. Phys.* X, Berlin, 1926, 17—21.

* Ezzel kapcsolatban utalunk a szerzőnek idézett¹ munkáira. A *Be* fémét a tárgyalásainkból ki kell zárni, mert a *Be* $++$ -ion csak két elektront tartalmaz, minél fogva a statisztikus tárgyalás lehetetlenné válik.