

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ

**Н.В. Козырев**

*Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск*

Высокотемпературное уравнение состояния меди получено с использованием экспериментальных данных по термодинамическим свойствам, объемному термическому расширению, сжимаемости, температурной зависимости модуля объемного сжатия. Весь объем экспериментальных данных оптимизирован с использованием температурно-зависящего уравнения Тайта в диапазоне давлений до 2000 кбар и температур от 20-50 К до температуры плавления. Температурная зависимость термодинамических и термофизических параметров описана с использованием расширенной модели Эйнштейна. Полученное уравнение состояния хорошо описывает весь объем экспериментальных данных в пределах погрешности измерений отдельных величин.

*Ключевые слова:* медь, термодинамические свойства, уравнение состояния, оптимизация параметров.

## ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические и термофизические свойства меди являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Медь, наряду с другими металлами (Al, W, Re и др.) и неметаллами (MgO, NaCl) является сплоченным материалом для уравнения состояния при высоких давлениях и температурах и используется в качестве калибровочного стандарта для определения давления в камерах высокого давления [1]. Медь и ее сплавы широко используются в различных областях науки и техники. Кроме того, она входит в состав инициирующих взрывчатых веществ (азид меди) и пиротехнических композиций [2]. Для корректного описания поведения меди и моделирования композиций на ее основе в широком диапазоне давлений и температур необходимо знание уравнения состояния (УС). Существующие экспериментальные данные ограничены либо изотермическим сжатием при комнатной температуре, либо термическим расширением и измерением констант эластичности при нормальном давлении. Предложенное в статье [3] для моделирования детонационных процессов уравнение состояния меди основано на эмпирическом уравнении Коуэна [4]. При этом не дано никаких ссылок на источники данных, на основе которых построено данное уравнение, и не указаны расчетные отклонения от эксперимента.

В связи с этим, цель настоящей работы провести описание термодинамических и термофизических свойств твердой фазы меди с учетом имеющихся экспериментальных данных и построить на этой основе широкодиапазонное уравнение состояния.

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Оптимизация термодинамических параметров выполнена с учетом рекомендаций статьи [5] на основе расширенной модели Эйнштейна с использованием множественной функции, сходной с функцией, описанной в статье [6]. Как указано в статье [7] такая функциональная форма с разным числом членов хорошо аппроксимирует экспериментальные данные для широкого ряда кристаллических материалов.

### 1.1 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Для описания термодинамических свойств меди в стандартном состоянии использовано трехчленное уравнение Эйнштейна с добавочным корректирующим степенным членом, для учета ангармонических эффектов. Термодинамические функции твердой меди при нулевом давлении приняты в следующем виде:

$$H_T - H_0 = \sum_{i=1}^3 \frac{Y_i \theta_i}{\exp(\theta_i/T) - 1} + hT^m \quad (1)$$

$$C_P = \frac{dH_T}{dT} = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{Y_i \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2} + mhT^{m-1} \quad (2)$$

$$S = \Delta S_0 + \sum_{i=1}^3 Y_i \left\{ \frac{\theta_i}{T} \frac{\exp(\theta_i/T)}{\exp(\theta_i/T) - 1} - \ln[\exp(\theta_i/T) - 1] \right\} + \frac{m}{m-1} hT^{m-1} \quad (3)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $H$  – энтальпия;  $C_P$  – теплоемкость;  $S$  – энтропия;  $Y_i$ ,  $\theta_i$ ,  $h$ ,  $m$  – константы;  $\Delta S_0$  – константа интегрирования.

### 1.2 УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Для описания зависимости мольного объема твердой меди от давления принято уравнение Тайта

[8, 9]. Это уравнение хорошо аппроксимирует данные по плотности при давлениях до нескольких ГПа [8]. В настоящей статье принята следующая высокотемпературная форма уравнения Тайта (Tait):

$$P = \frac{B_T}{n_0 + 1} \left\{ \exp \left[ (n_0 + 1) \left( 1 - \frac{V}{V_T} \right) \right] - 1 \right\} \quad (4)$$

где  $P$  – давление;  $V$  – объем;  $V_T$  и  $B_T$  – мольный объем и модуль объемного сжатия при нулевом давлении и температуре  $T$  соответственно;  $n_0$  – производная модуля объемного сжатия по давлению. Влияние температуры на мольный объем  $V$  описано через температурную зависимость  $V_T$  и  $B_T$ .

Для описания термического расширения твердой меди в широком диапазоне температур принята зависимость, аналогичная зависимости для энтальпии (1):

$$\ln \left( \frac{V_T}{V_0} \right) = \sum_{i=1}^3 \frac{X_i \Theta_i}{\exp(\Theta_i / T_i) - 1} + gT^k, \quad (5)$$

где  $V_T, V_0$  – мольный объем при нулевом давлении и температуре  $T$  и  $T=0$  соответственно;  $X_i, \Theta_i, g, k$  – константы. Коэффициент объемного термического расширения при  $P=0$  определяется уравнением:

$$\alpha_0 \equiv \frac{1}{V_T} \left( \frac{dV_T}{dT} \right)_{P=0} = \sum_{i=1}^3 X_i \left( \frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_i / T)}{[\exp(\Theta_i / T) - 1]^2} + gkT^{k-1} \quad (6)$$

Изотермический модуль объемного сжатия принят в виде обратной квадратичной зависимости аналогично статье [10]:

$$B_T = \frac{B_0}{1 + B_1 T + B_2 T^2}, \quad (7)$$

где  $B_0$  – модуль объемного сжатия при  $P=0$  и  $T=0$ .

## 2. ИЗБРАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

### 2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термодинамические свойства меди в широком температурном диапазоне вплоть до температуры плавления ( $T_m$ ) рассмотрены в нескольких справочных изданиях и обзорах (таблица 1). Значения теплоемкости до температуры 300 К хорошо согласуются между собой и различаются менее чем на 0,3 %. Различие в значениях других термодинамических функций значительно меньше. При высоких температурах разница возрастает, достигая 11,9 % при температуре плавления (данные [16] и [17]). Следует отметить, что справочные данные по теплоемкости [12], [13], [15], [16], а также [18], [14] и [11], [17] практически совпадают (разница не превышает 0,12 %). Наиболее предпочтительными представляются данные статьи [19], в которых критически проанализировано наибольшее количество экспериментальных измерений, включая современные. Поэтому в настоящей работе для аппроксимации использованы данные [19].

Табл. 1. Справочные и обзорные источники данные по термодинамическим свойствам меди ( $[CP]=\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ )

$\Delta T, \text{K}$	$C_p(298,15)$	$C_p(T_m)$	Ссылка
10-1200	24,435	–	[11] (Gray, 1972)
298-1358	24,439	32,593	[12] (Pankratz, 1984)
298,15-1358	24,443	33,473	[13] (Barin, 1995)
298,15-1357,8	24,43	32,77	[14] (Robie, 1995)
5-1250	24,44	–	[15] (White, 1997)
100-1358	24,442	33,353	[16] (Chase, 1998)
298,15-1357,65	24,465	29,803	[17] (Mills, 2002)
298,15-1358	24,440	32,844	[18] (Lide, 2010)
5-1357,77	24,439	31,876	[19] (Arblaster, 2015)

### 2.2. ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При построении уравнения состояния меди использованы экспериментальные данные по термическому расширению, изотермической сжимаемости и адиабатическому модулю объемного сжатия. Изотермический модуль объемного сжатия, входящий в уравнение состояния, определяется по известному соотношению [20]:

$$B_T = \left( \frac{1}{B_S} + \frac{TV\alpha^2}{C_p} \right) \quad (8)$$

где  $B_S$  – адиабатический модуль объемного сжатия;  $\alpha$  – коэффициент объемного термического расширения.

#### 2.2.1 Мольный объем

В связи с тем, что в некоторых статьях приводятся не абсолютные значения длины (параметра решетки) или объема образца, а относительные, необходимо установить реперное значение мольного объема меди при стандартной температуре. В данной статье в качестве реперного принято значение мольного объема, рассчитанное в работе [21] на основе критического анализа 35 экспериментальных измерений из различных источников:  $7,112 \pm 0,002 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

#### 2.2.2 Изотермическая сжимаемость

Изотермическая сжимаемость меди исследована в ряде работ [11], [22]-[29]. В статье [22] измерена сжимаемость меди в диапазоне давлений 0-45 кбар. Основываясь на данных по ударному сжатию в работах [11, 23] представлена комнатная изотерма меди до давлений 1.6 Мбар и 4.5 Мбар соответственно. Ряд работ посвящен измерению изотермической сжимаемости меди с использованием алмазной ячейки высокого давления. В статьях [24]-[28] измерены параметры решетки или объем меди до давлений 0.948 Мбар; 0.769 Мбар; 1.8 Мбар; 100 кбар и 1.53 Мбар соответственно. До еще больших давлений (~23 Мбар) проведены измерения плотности в статье [29]. Результаты измерений обработаны и представлены в виде уравнения Винета 3-го порядка

(численные значения до давлений 1,553 Мбар приведены в статье [30]).

**2.2.3 Термическое расширение**

В работе [21] проведен исчерпывающий обзор, как справочных, так и практически всех первичных экспериментальных данных по термическому расширению меди. На основе критического анализа более 50 литературных источников рассчитаны значения параметра решетки, плотности, мольного объема, коэффициента термического расширения в температурном диапазоне от 0 К до температуры плавления. Рассчитанные значения мольного объема хорошо согласуются с данными [31, 32], и несколько превышают мольные объемы меди при температурах более 1000 К в сравнении со статьей [33]. Максимальное отличие составляет 0,1 % при 1350 К и уменьшается при уменьшении температуры. В настоящей работе при оптимизации параметров уравнения состояния использованы данные по термическому расширению меди из работы [21].

**2.2.4 Адиабатический модуль объемного сжатия**

Для расчета адиабатического модуля объемного сжатия меди использованы экспериментальные данные, представленные в статьях [34-40]. В большинстве работ измерения проведены до температуры 300 К, и только в двух статьях – при более высоких температурах: 77-800 К [36] и 300-800 К [37].

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА**

В качестве критерия оптимизации принята функция ошибки, представляющая собой взвешенное среднеквадратичное отклонение:

$$R = \sqrt{\frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^N w_i^2 \left( \frac{D_i^c - D_i^m}{D_i^m} \right)^2 \right]} \quad (9)$$

где  $N$  – общее число экспериментальных точек,  $D_i$  – значения различных параметров (энтальпии, теплоемкости, мольного объема и т.д.),  $w_i$  – весовые коэффициенты этих параметров. Индексы  $c, m$  представляют расчетные и измеренные свойства соответственно. Весовые коэффициенты оценены на основе относительных погрешностей измерения различных параметров.

Функция минимизирована с использованием симплексного метода мультиразмерной минимизации [41].

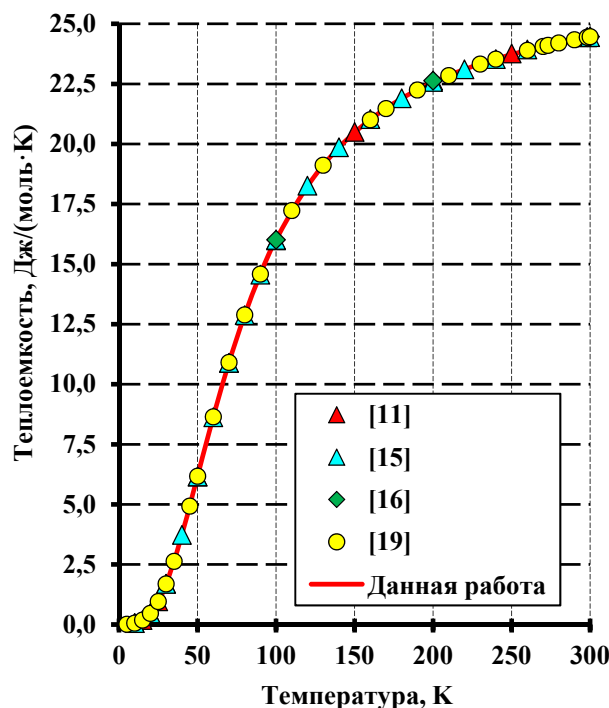
**ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ**

Все параметры, полученные в результате оптимизации, представлены в таблице 2. Сравнение с экспериментальными данными приведено на рисунках 1-5.

**Табл. 2. Суммирование оптимизированных параметров уравнения состояния меди**

Уравнение, параметр	Значение	
Термодинамические функции (1) - (3)	$Y_1, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	0,602995
	$Y_2, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	9,33655
	$Y_3, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	15,1398
	$\theta_1, \text{ К}$	62,3560
	$\theta_2, \text{ К}$	165,4222
	$\theta_3, \text{ К}$	289,9588
	$\Delta S_0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	0,01241
	$h, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-m}$	$6,10330 \cdot 10^{-5}$
$m$	2,48410	
Уравнение состояния (4)	$n_0$	5,2301
Модуль объемного сжатия (7)	$B_0, \text{ кбар}$	1449,8
	$B_1, \text{ К}^{-1}$	$2,4591 \cdot 10^{-4}$
	$B_2, \text{ К}^{-2}$	$1,2200 \cdot 10^{-7}$
Термическое расширение (5), (6)	$V_0, \text{ см}^3/\text{моль}$	7,0418
	$X_1$	$8,7245 \cdot 10^{-7}$
	$X_2$	$1,3682 \cdot 10^{-5}$
	$X_3$	$3,4445 \cdot 10^{-5}$
	$\Theta_{1s}, \text{ К}$	68,8306
	$\Theta_{2s}, \text{ К}$	158,176
	$\Theta_{3s}, \text{ К}$	278,341
	$g, \text{ К}^k$	$1,0752 \cdot 10^{-9}$
	$k$	2,28213

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости теплоемкости меди от температуры.



**Рис. 1. Теплоемкость меди в области низких температур**

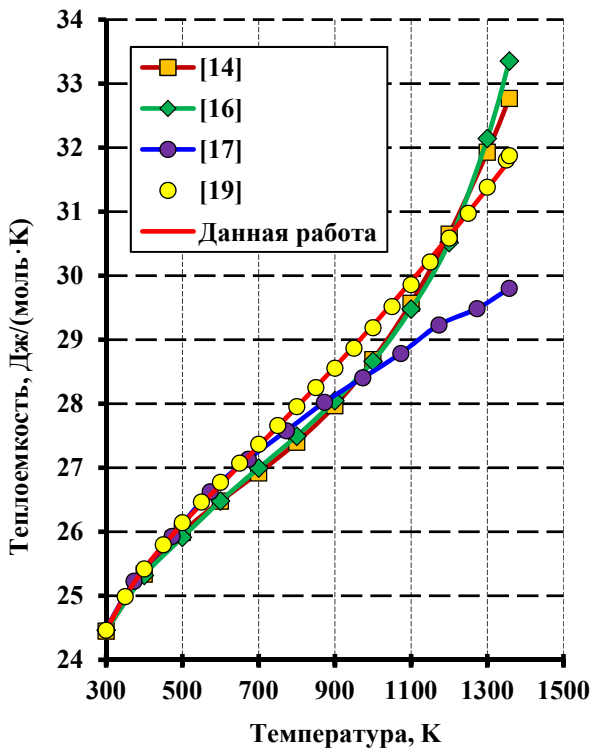


Рис. 2. Высокотемпературная теплоемкость меди

Аппроксимация термодинамических функций меди проведена в диапазоне температур от 20 К до температуры плавления. Используемые формулы (1-3) хорошо воспроизводят термодинамические функции [19]. Среднее относительное среднеквадратичное отклонение (RMS) расчетных и экспериментальных данных для теплоемкости во всем температурном диапазоне составляет 0,153 %. Погрешность расчета энтальпии существенно ниже:  $RMS=0,077\%$ . В области низких температур (до 300 К) результаты расчетов хорошо согласуются с данными других справочных изданий.

Зависимость мольного объема меди от давления в диапазоне от 0,001 до 2000 кбар при комнатной температуре представлена на рисунке 3. Общее число экспериментальных точек, использованных в расчетах, 134 (на рисунке 3 не приведены данные [22, 27]). Как видно из рисунка, уравнение Тейта (4) хорошо воспроизводит сжимаемость меди в широком диапазоне давлений. Среднее абсолютное отклонение расчетных и экспериментальных значений мольного объема во всем диапазоне давлений составляет  $0,006\text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $RMS=0,142\%$ . В таблице 3 проведено сравнение полученных в данной работе параметров уравнения состояния с литературными данными.

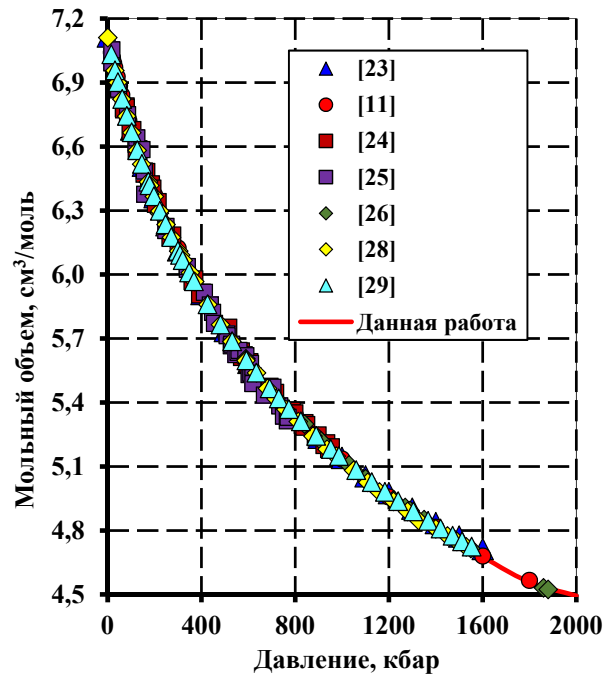


Рис. 3. Зависимость мольного объема меди от давления при 25 °С

Табл. 3. Параметры уравнения состояния меди

$\Delta P$ , кбар	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	УС	$B_0$ , кбар	$n_0$	Ссылка
0-45	7,11	Mur	1510,3	4,0115	[22] (Vaidya, 1970)
0-100	–	BM	1334	5,52	[27] (Liu, 1990)
0-1530	7,111	Vin	1330	5,30	[28] (Dewaele, 2004)
0-23000	7,109	Vin	1336	–	[29] (Fratanduono, 2020)
0-2000	7,042	Tait	1446,2	5,2302	Данная работа

Примечание: аббревиатуры уравнений состояния (УС): Mur – Murnaghan; BM – Birch- Murnaghan; Vin – Vinet.

На рисунке 4 представлены зависимости мольного объема меди от температуры. Аппроксимация проведена в диапазоне температур от 30 К до температуры плавления. Из рисунка видно, что расширенное уравнение Эйнштейна (5) превосходно аппроксимирует данные по термическому расширению [21]. Среднее абсолютное отклонение расчетных и экспериментальных значений мольного объема во всем диапазоне температур составляет  $0,0009\text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $RMS=0,015\%$ .

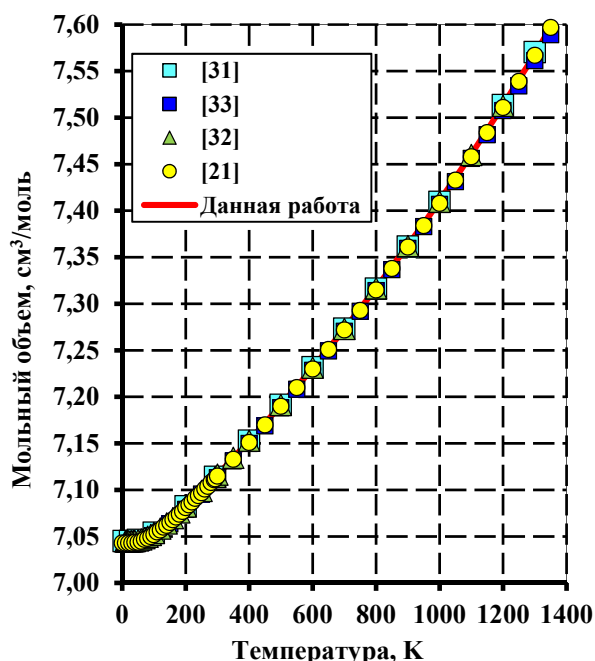


Рис. 4. Зависимость мольного объема меди от температуры

Зависимости модуля объемного сжатия меди от температуры представлены на рисунке 5. Полученная в данной работе зависимость в пределах погрешности измерений воспроизводит экспериментальные данные и согласуется с изотермическим модулем объемного сжатия, рассчитанным с использованием различных моделей в статьях [42, 43].

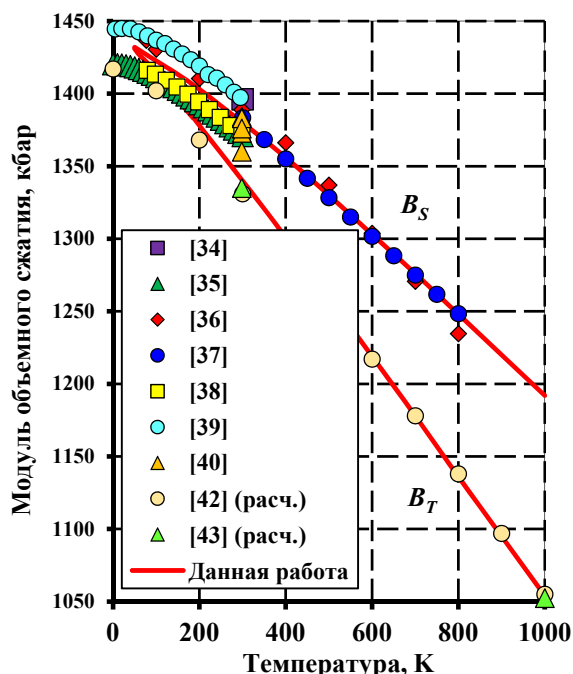


Рис. 5. Зависимость адиабатического ( $B_s$ ) и изотермического ( $B_T$ ) модуля объемного сжатия меди от температуры

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные в данной работе, показывают, что использованная модель позволяет описать доступные экспериментальные данные для меди в широком диапазоне давлений и температур в пределах экспериментальной погрешности измерений. При этом термодинамические и термофизические параметры меди взаимосогласованы с использованием известных соотношений термодинамики в диапазоне давлений до 2000 кбар и температур от 20-50 К до температуры плавления. Полученное широкодиапазонное уравнение состояния меди может быть использовано при моделировании различных процессов с участием меди, включая горение, взрывные и детонационные процессы.

Работа выполнена в рамках проекта по бюджетному финансированию № 0308–2021-0005.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Mao, H.K., P.M. Bell, J.W. Shaner and D.J. Steinberg "Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar," *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, No.6, pp. 3276-3283, 1978.
2. Гордеев, В.В. О возможности изготовления нанотермитов в водной среде / В.В. Гордеев, М.В. Казутин, Н.В. Козырев, В.С. Глактионов // Ползуновский вестник. – 2016. – № 4. – Т.1. – С. 37-39.
3. Yue, P., X. Long, X. Jiang and Z. Zhang "Only numerical modeling of detonation properties for some metal azides," *Propell. Explos. Pyrot.*, Vol. 45, No.4, pp. 600-606, 2020.
4. Cowan, R.D. and W. Fickett "Calculation of the detonation properties of solid explosives with the Kistiakowsky-Wilson equation of state," *J. Chem. Phys.*, Vol. 24, No.5, pp. 932-939, 1956.
5. Chase, M.W., et al. "Group 1: Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K," *CALPHAD*, Vol. 19, No.4, pp. 437-447, 1995.
6. Voronin, G.F. and I.B. Kutsenok "Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solids," *J. Chem. Eng. Data.*, Vol. 58, No.7, pp. 2083-2094, 2013.
7. Jacobson, P. and S. Stoupin "Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range," *Diamond Relat. Mat.*, Vol. 97, pp. 107469.1-5, 2019.
8. Dymond, J.H. and R. Malhotra "The Tait equation: 100 years on," *Int. J. Thermophys.*, Vol. 9, No.6, pp. 941-951, 1988.
9. MacDonald, J.R. "Review of some experimental and analytical equations of state," *Rev. Modern Phys.*, Vol. 41, No.2., pp. 316-349, 1969.
10. Dinsdale, A.T. "SGTE data for pure elements," *CALPHAD*, Vol. 15, No. 4, pp. 317-425, 1991.
11. Gray, D.E., American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., New-York: McGraw-Hill, 1972.
12. Pankratz L.B., J.M. Stuve and N.A. Gokcen, Thermodynamic data for mineral technology, US Bureau of Mines Bulletin No. 677, Washington D.C.: United States Government Printing Office, 1984.
13. Barin, I., Thermochemical data of pure substances, 3rd ed., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, FRG, 1995.
14. Robie R.A., B.S. Hemingway, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin 2131. Washington: United States Government Printing Office, 1995.
15. White, G.K. and M.L. Mingos "Thermophysical properties of some key solids: an update," *Int. J. Thermophys.*, Vol. 18, No.5, pp. 1269-1327, 1997.
16. Chase, M.W. "NIST-JANAF Thermochemical Tables 4th ed.," *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, Monograph 9, pp. 1-1951, 1998.

17. Mills, K.C., Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys, Cambridge. United Kingdom: Woodhead Publishing Ltd., 2002.
18. Lide, D.R., The CRC Handbook of chemistry and physics., 90-th ed., 2010.
19. Arblaster, J.W. "Thermodynamic properties of copper," *J. Phase Equilib. Diff.*, Vol. 36, No.5, pp. 422-444, 2015.
20. Жарков, В.Н. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах / В.Н. Жарков, В.А. Калинин – М.: Наука. 1968.
21. Arblaster, J.W., Selected values of the crystallographic properties of the elements, ASM International, 2018.
22. Vaidya, S.N. and G.C. Kennedy "Compressibility of 18 metals to 45 kbar," *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol. 31, No.10, pp. 2329-2345, 1970.
23. Carter W.J., Marsh S.P., Fritz J.N., McQueen R.G. The equation of state of selected materials for high-pressure references. [In: Accurate Characterization of the High Pressure Environment. Ed. Lloyd E.C.]. N.B.S. Spec. Pub. 326, 1971, pp. 147-158.
24. Mao, H.K. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar / H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg // *J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 49, No.6. – Pp. 3276-3283.
25. Xu, J., H. Mao and P.M. Bell "Position-sensitive x-ray diffraction: hydrostatic compressibility of argon, tantalum, and copper to 769 kbar," *High Temp.-High Press.*, Vol. 16, No.5, pp. 495-499, 1984.
26. Bell P.M., J. Xu and H.K. Mao, Static compression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to pressures to 1.8 megabars (static.rno), In Gupta Y.M. Shock Waves in Condensed Matter, 1985, pp. 125-130.
27. Liu, L., M. Liu, H. Verbeek, Ch. Hoffner and G. Will "Comparative compressibility of Cu, Ag and Au," *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol. 51, No.5, pp. 435-438, 1990.
28. Dewaele, A., P. Loubeyre and M. Mezouar "Equations of state of six metals above 94 Gpa," *Phys. Rev. B.*, Vol. 70, No.9, p. 094112.1-8.
29. Fratanduono, D.E., et al. "Probing the solid phase of noble metal copper at terapascal conditions," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 124, No.1, pp. 015701.1-6, 2020.
30. Shen, G., et al. "Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020)," *High Pressure Res.*, Vol. 40, No.3, pp. 299-314, 2020.
31. Touloukian, Y.S., R.K. Kirby, R.E. Taylor and P.D. Desai, Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Vol.12. Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys., New York: IFI/Plenum, USA, 1975.
32. White, G.K. and M.L. Mingos "Thermophysical properties of some key solids: an update," *Int. J. Thermophys.*, Vol. 18, No.5, pp. 1269-1326, 1997.
33. Wang, K. And R.R. Reeber "Thermal expansion of copper," *High Temp. Mat. Sci.*, Vol. 35., pp. 181-186, 1996.
34. Lazarus, D. "The variation of the adiabatic elastic constants of KCl, NaCl, CuZn, Cu, and Al with pressure to 10,000 bars," *Phys. Rev.*, Vol. 76, No.4, pp. 545-553, 1949.
35. Overton, W.C. and J. Gaffney "Temperature variation of the elastic constants of cubic elements. I. Copper," *Phys. Rev.*, Vol. 98, No.4, pp. 969-977, 1955.
36. Chang, Y.A. and R. Hultgren "The dilation contribution to the heat capacity of copper and  $\alpha$ -brass at elevated temperatures," *J. Phys. Chem.*, Vol. 69, No.12, pp. 4162-4165, 1965.
37. Chang, Y.A. and L. Himmel "Temperature dependence of the elastic constants of Cu, Ag, and Au above room temperature," *J. Appl. Phys.*, Vol. 37, No.9, pp. 3567-3572, 1966.
38. Van't Klooster, P., N.J. Trappeniers and S.N. Biswas "Effect of pressure on the elastic constants of noble metals from -196 to +25 °C and up to 2500 bar I. Copper," *Physica B&C.*, Vol. 97, No.1, pp. 65-75, 1979.
39. Ledbetter, H.M. "Elastic constants of polycrystalline copper at low temperatures" *Phys. Status Solidi A.*, Vol. 66, No.2, pp. 477-484, 1981.
40. Ledbetter, H., S. Kim, C. Fortunko and P. Heyliger "Compressibility of polycrystal and monocrystal copper: acoustic-resonance spectroscopy," *Int. J. Thermophys.*, Vol. 17, No.1, pp. 263-269, 1996.
41. Nelder, J.A. and R. Mead "A simplex method for function minimization" *Comput. J.*, Vol. 7, No.4, pp. 308-313, 1965.
42. Holzapfel, W.B. and M.F. Nicol "Refined equations of state for Cu, Ag, and Au in the sub-TPa region," *High Pressure Res.*, Vol. 27, No.4, pp. 377-392, 2007.
43. Dorogokupets, P.I., T.S. Sokolova, B.S. Danilov and K.D. Litasov "Near-absolute equation of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions," *Geodynamics & Tectonophysics.* Vol. 3, No.2, pp. 129-166, 2012..
- Козырев Николай Владимирович – д.т.н., заведующий лабораторией физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.: (3854)305805, e-mail: kozyrev@ipcet.ru.

# THERMODYNAMIC PROPERTIES AND THE EQUATION OF STATE OF COPPER

N.V. Kozyrev

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk*

Abstract – The high-temperature equation of state of copper is obtained using experimental data on thermodynamic properties, volumetric thermal expansion, compressibility, temperature dependence of the volumetric compression modulus. The entire volume of experimental data is optimized using the temperature-dependent Tate equation in the pressure range up to 2000 kbar and temperatures from 20-50 K to the melting point. The temperature dependence of thermodynamic and thermophysical parameters is described using the extended Einstein model. The resulting equation of state describes well the entire volume of experimental data within the measurement error of individual quantities.

Keywords: copper, thermodynamic properties, equation of state, optimization of parameters.

## REFERENCES

1. Mao, H.K. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar / H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg // *J. Appl. Phys.* - 1978. - Vol. 49, No.6. - Pp. 3276-3283.
2. Gordeev, V.V. On the possibility of manufacturing nanothermites in an aqueous medium / V.V. Gordeev, M.V. Kazutin, N.V. Kozyrev, V.S. Glaktionov // *Polzunovsky vestnik.* - 2016. - No. 4. - Vol. 1. - pp. 37-39.
3. Yue, P. Only numerical modeling of detonation properties for some metal azides / P. Yue, X. Long, X. Jiang, Z. Zhang // *Propell. Explos. Pyrot.* – 2020. – Vol. 45, No.4. – Pp. 600-606.
4. Cowan, R.D. Calculation of the detonation properties of solid explosives with the Kistiakowsky-Wilson equation of state / R.D. Cowan, W. Fickett // *J. Chem. Phys.* – 1956. – Vol. 24, No.5. – Pp. 932-939.
5. Chase, M.W., et al. Group 1: Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K // *CALPHAD.* – 1995. – Vol. 19, No.4. – 437-447.
6. Voronin, G.F. Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solids / G.F. Voronin, I.B. Kutsenok // *J. Chem. Eng. Data.* – 2013 – Vol. 58, No.7 – Pp. 2083-2094.
7. Jacobson, P. Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range / P. Jacobson, S. Stoupin // *Diamond Relat. Mat.* – 2019. – Vol. 97 – Pp. 107469.1-5.
8. Dymond, J.H. The Tait equation: 100 years on / J.H. Dymond, R. Malhotra // *Int. J. Thermophys.* – 1988. – Vol. 9, No.6. – Pp. 941-951.
9. MacDonald, J.R. Review of some experimental and analytical equations of state // *Rev. Modern Phys.* – 1969. – Vol. 41, No.2. – Pp. 316-349.
10. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements // *CALPHAD.* – 1991. – Vol. 15, No. 4. – Pp. 317-425.
11. Gray, D.E. *American Institute of Physics Handbook.* 3-rd ed. / D.E. Gray – N.-Y.: McGraw-Hill. 1972.
12. Pankratz L.B., Stuve J.M., Gokcen N.A. Thermodynamic data for mineral technology // *Bulletin No. 677.* US Bureau of Mines. Washington, D.C. USA. 1984.
13. Barin, I. Thermochemical data of pure substances 3-d ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim. FRG. 1995.
14. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geological Survey Bulletin 2131.* United States Government Printing Office. Washington: 1995.
15. White, G.K. Thermophysical properties of some key solids: an update / G.K. White, M.L. Mingos // *Int. J. Thermophys.* – 1997. – Vol. 18, No.5. – Pp. 1269-1327.
16. Chase, M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4-th ed. // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9.* – 1998. – Pp. 1-1951.
17. Mills, K.C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys. / K.C. Mills – Woodhead Publishing Ltd. Cambridge. United Kingdom. 2002.
18. Lide, D.R. *The CRC Handbook of chemistry and physics.* 90-th ed. 2010.
19. Arblaster, J.W. Thermodynamic properties of copper // *J. Phase Equilib. Diff.* – 2015. – Vol. 36, No.5. – Pp. 422-444.
20. Zharkov, V.N. Equations of state of solids at high pressures and temperatures / V.N. Zharkov, V.A. Kalinin - M.: Nauka. 1968.
21. Arblaster, J.W. Selected values of the crystallographic properties of the elements / J.W. Arblaster – ASM International. 2018.
22. Vaidya, S.N. Compressibility of 18 metals to 45 kbar / S.N. Vaidya, G.C. Kennedy // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1970. – Vol. 31, No.10. – Pp. 2329-2345.
23. Carter W.J., Marsh S.P., Fritz J.N., McQueen R.G. The equation of state of selected materials for high-pressure references. [In: *Accurate Characterization of the High Pressure Environment.* Ed. Lloyd E.C.] N.B.S. Spec. Pub. 326. 1971. Pp. 147-158.
24. Mao, H.K. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar / H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg // *J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 49, No.6. – Pp. 3276-3283.
25. Xu, J. Position-sensitive x-ray diffraction: hydrostatic compressibility of argon, tantalum, and copper to 769 kbar / J. Xu, H. Mao, P.M. Bell // *High Temp.-High Press.* – 1984. – Vol. 16, No.5. – Pp. 495-499.
26. Bell P.M., Xu J., Mao H.K. Static compression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to pressures to 1.8 megabars (static.rn). In Gupta Y.M. *Shock Waves in Condensed Matter.* 1985. Pp. 125-130.
27. Liu, L. Comparative compressibility of Cu, Ag and Au / L. Liu, M. Liu, H. Verbeek, Ch. Hoffner, G. Will // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – Vol. 51, No.5. – Pp. 435-438.
28. Dewaele, A. Equations of state of six metals above 94 GPa / A. Dewaele, P. Loubeyre, M. Mezouar // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70, No.9. – Pp. 094112.1-8.

29. Fratanduono, D.E., et al. Probing the solid phase of noble metal copper at terapascal conditions // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – Vol. 124, No.1. – Pp. 015701.1-6.
30. Shen, G., et al. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020) // *High Pressure Res.* – 2020. – Vol. 40, No.3. – Pp. 299-314.
31. Touloukian, Y.S. *Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Vol.12. Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys* / Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai – IFI/Plenum. New York, N.Y. USA. 1975.
32. White, G.K. Thermophysical properties of some key solids: an update / G.K. White, M.L. Mingos // *Int. J. Thermophys.* – 1997. – Vol. 18, No.5. – Pp. 1269-1326.
33. Wang, K. Thermal expansion of copper / K. Wang, R.R. Reeber // *High Temp. Mat. Sci.* – 1996. – Vol. 35. – Pp. 181-186.
34. Lazarus, D. The variation of the adiabatic elastic constants of KCl, NaCl, CuZn, Cu, and Al with pressure to 10,000 bars // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 76, No.4. – Pp. 545-553.
35. Overton, W.C. Temperature variation of the elastic constants of cubic elements. I. Copper / W.C. Overton, J. Gaffney // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 98, No.4. – Pp. 969-977.
36. Chang, Y.A. The dilation contribution to the heat capacity of copper and  $\alpha$ -brass at elevated temperatures / Y.A. Chang, R. Hultgren // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol. 69, No.12. – Pp. 4162-4165.
37. Chang, Y.A. Temperature dependence of the elastic constants of Cu, Ag, and Au above room temperature / Y.A. Chang, L. Himmel // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37, No.9. – Pp. 3567-3572.
38. Van't Klooster, P. Effect of pressure on the elastic constants of noble metals from -196 to +25 °C and up to 2500 bar I. Copper / P. Van't Klooster, N.J. Trappeniers, S.N. Biswas // *Physica B&C.* – 1979. – Vol. 97, No.1. – Pp. 65-75.
39. Ledbetter, H.M. Elastic constants of polycrystalline copper at low temperatures // *Phys. Status Solidi A.* – 1981. – Vol. 66, No.2. – Pp. 477-484.
40. Ledbetter, H. Compressibility of polycrystal and monocrystal copper: acoustic-resonance spectroscopy / H. Ledbetter, S. Kim, C. Fortunko, P. Heyliger // *Int. J. Thermophys.* – 1996. – Vol. 17, No.1. – Pp. 263-269.
41. Nelder, J.A. A simplex method for function minimization / J.A. Nelder, R. Mead // *Comput. J.* – 1965. – Vol. 7, No.4. – Pp. 308-313.
42. Holzapfel, W.B. Refined equations of state for Cu, Ag, and Au in the sub-TPa region / W.B. Holzapfel, M.F. Nicol // *High Pressure Res.* – 2007. – Vol. 27, No.4. – Pp. 377-392.
43. Dorogokupets, P.I. Near-absolute equation of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions / P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov // *Geodynamics & Tectonophysics.* – 2012. – Vol. 3, No.2. – Pp. 129-166.

*Kozyrev Nikolai Vladimirovich – Head of Laboratory of Physicochemical Bases of Energetic Condensed Systems, Dr. (Engin.), Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)305805, e-mail: kozyrev@ipcet.ru.*