

ответствующие распространению в кристалле длинных звуковых волн. Это видно и из рис. 15.6, на котором показана зависимость средней энергии  $\langle \omega \rangle$ , приходящейся на одну степень свободы атома, от частоты его колебаний. Длинные звуковые волны малочувствительны к деталям структуры решетки кристалла. Развитие этой идеи позволило Дебаю заменить колебания отдельных атомов решетки упругими колебаниями всего кристалла и вычислить сумму, входящую в выражение (15.20). Энергия твердого тела при низких температурах оказалась пропорциональной четвертой степени абсолютной температуры ( $U \sim T^4$ ), а теплоемкость, в соответствии с опытными данными, — пропорциональной  $T^3$ . При высоких температурах теория Дебая привела к результатам, совпадающим с классическими (закон Дюлонга и Пти).

6. В заключение этого параграфа отметим одну принципиальную трудность, возникшую в теории теплоемкостей металлов и связанную с применением к свободным электронам классического закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Применяя этот закон к электронному газу в металле, мы приходим к выводу, что по формуле (11.28) на долю электронов должна приходиться молярная теплоемкость, равная 3 кал/(моль·К). Таким образом, общая теплоемкость металла, включающая теплоемкость кристаллической решетки и электронов, должна при обычных температурах равняться 9 кал/(моль·К). Опыты опровергают это: теплоемкость металлов близка к 6 кал/(моль·К) (табл. 15). Следовательно, электроны практически не изменяют своей энергии при нагревании металла.

Эта трудность была разрешена только после создания квантовой статистики Ферми—Дирака. Было показано, что при обычных и низких температурах электронный газ находится в особом «вырожденном» состоянии, из которого нагревание на один градус вывести его не может. Электроны металла, подобно атомам в кристаллической решетке, могут находиться в определенных энергетических состояниях (на определенных «ступеньках» энергетической лестницы). Однако в соответствии с принципом Паули распределение электронов металла по состояниям таково, что они **равномерно** заполняют все энергетические «ступеньки», начиная от самых низких. Поэтому при нагревании металла на один градус только ничтожная часть электронов, находящихся на верхних занятых «ступеньках», может быть подвергнута тепловому возбуждению, т. е. переведена на соседние с **в о б о д н ы е** уровни с более высокой энергией. Эти электроны вносят незначительный вклад в общую теплоемкость металла.

## § 15.5. Фазовые превращения твердых тел

1. В главах XIII и XIV было показано, что между жидким и газообразным состояниями вещества возможны взаимные переходы, представляющие собой фазовые переходы I рода. Подобно этому твердое тело также может переходить в жидкую или паровую фазу. Если нагревать твердое тело, то, по первому закону термодинамики, подводимая к телу теплота будет расходоваться на изменение внутрен-

ней энергии тела и на совершение работы против внешних сил. Обычно объем твердого тела изменяется незначительно и основная часть теплоты идет на увеличение запаса его внутренней энергии. Внутренняя энергия твердого тела складывается из кинетической энергии хаотических тепловых колебаний частиц, образующих кристаллическую решетку, и потенциальной энергии взаимодействия этих частиц. Нагревание тела приводит к возрастанию средних междуузельных расстояний в решетке (линейное и объемное расширение) и увеличению энергии кристалла. При этом возрастает амплитуда ангармонических тепловых колебаний частиц в кристаллической решетке и ослабевают связи между ними. Сильное нагревание твердого тела может привести к разрушению его кристаллической решетки и к переходу вещества из твердой фазы в жидкую или паровую.

Если при разрушении кристаллической решетки нарушается дальний порядок, но сохраняются связи, обеспечивающие ближний порядок (см. § 14.1), то происходит переход из твердой фазы в жидкую. Если при нагревании кристалла полностью нарушаются связи между частицами в кристаллической решетке, т. е. ликвидируется и ближний порядок, то происходит непосредственный переход вещества из твердой фазы в паровую.

2. Переход вещества из твердого состояния в газообразное называют **возгонкой** (сублимацией). Переход вещества из твердого состояния в жидкое называют **плавлением**. Этот процесс осуществляют путем предварительного нагревания твердого тела до определенной температуры, называемой **температурой плавления**. Если по оси абсцисс отложить количество теплоты  $Q$ , сообщенное при определенном давлении нагреваемому твердому телу, а по оси ординат — температуру тела, то зависимость  $T(Q)$  имеет вид, изображенный на рис. 15.7. В том случае, если нагревание происходит равномерно (за одинаковые промежутки времени к телу подводят равные количества теплоты), такой же вид имеет зависимость температуры тела от времени. Участок  $AB$  представляет собой нагревание твердого тела до температуры плавления  $T_{\text{п}}$ . Для кристаллических тел в точке  $B$  при достижении температуры плавления прекращается дальнейшее повышение температуры<sup>1</sup>.

Изотермический участок  $BC$  на рис. 15.7 характеризует переход тела из твердого состояния в жидкое и соответствует одновременному сосуществованию двух фаз: твердой и жидкой. Пример такой двухфазной системы мы рассматривали раньше при изучении равновесия жидкости и насыщенного пара (см. § 13.3 и 14.8).

Участку  $BC$  соответствует некоторое количество теплоты, которое необходимо подвести к твердому телу при постоянной температуре  $T_{\text{п}}$  для осуществления плавления. Это количество теплоты, рассчитанное

---

<sup>1</sup> Для аморфных тел (§ 15.1) характерно отсутствие определенной температуры плавления (при данном давлении). У таких тел существует определенный температурный интервал размягчения.

на единицу массы тела, называют удельной теплотой плавления  $r_n$ . Обозначим через  $u_{ж}$  и  $u_{тв}$  внутренние энергии единицы массы вещества в точках  $C$  и  $B$  (рис. 15.7), соответствующих жидкой и твердой фазам, и через  $v_{ж}$  и  $v_{тв}$  — удельные объемы жидкости и твердого тела. Тогда по первому закону термодинамики удельная теплота плавления может быть выражена следующим образом:

$$r_n = u_{ж} - u_{тв} + p(v_{ж} - v_{тв}), \quad (15.21)$$

где  $p$  — постоянное давление, при котором совершается фазовый переход твердого тела в жидкость.

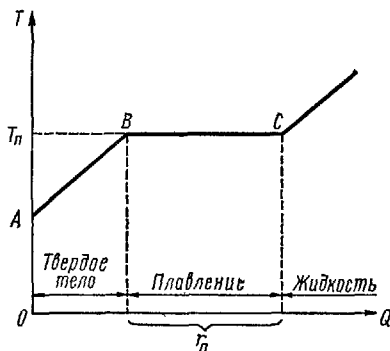


Рис. 15.7.

3. Температура плавления  $T_n$  зависит от давления, при котором происходит превращение твердого тела в жидкость. Изменение давления на  $dp$  сопровождается изменением температуры превращения на  $dT_n$ . Зависимость температуры плавления от давления описывается уравнением Клапейрона—Клаузиуса (14.29), которое справедливо для любого фазового перехода I рода:

$$\frac{dT_n}{dp} = \frac{T_n(v_{ж} - v_{тв})}{r_n}. \quad (15.22)$$

Плавление вещества, как правило, приводит к уменьшению его плотности и увеличению удельного объема. Поэтому обычно  $(v_{ж} - v_{тв}) > 0$ , и поскольку  $r_n > 0$ , то  $\frac{dT_n}{dp} > 0$ , т. е. при увеличении давления температура плавления повышается. Повышение давления затрудняет процесс перехода твердого тела в жидкость. Такие вещества при высоких давлениях могут находиться в твердой фазе и при температурах, больших критической ( $T > T_{кр}$ ). Для некоторых веществ (вода, галлий, висмут) плотность жидкой фазы больше, чем твердой. Лед, например, при температуре  $0^\circ \text{C}$  менее плотен, чем вода. Для этих веществ  $(v_{ж} - v_{тв}) < 0$  и, соответственно,  $\frac{dT_n}{dp} < 0$ , т. е. при увеличении давления температура плавления понижается.

4. При графическом изображении состояний в диаграмме  $T - p$  зависимость между температурами фазового перехода I рода и давлением выражается определенной кривой  $p = f(T)$ . Каждая точка этой кривой изображает состояние равновесия двух сосуществующих фаз. Например, можно говорить о кривых парообразования, плавления и сублимации. Что касается кривой парообразования, то следует иметь в виду, что температура кипения всегда повышается при увеличении давления. В самом деле, из уравнения (14.29), в котором  $v_n - v_{ж}$

всегда больше нуля, следует, что производная  $\frac{dp}{dT}$  всегда положительна. Поэтому касательные к кривой зависимости давления насыщенного пара от температуры образуют острые углы с осью  $T$ . На рис. 15.8 изображена кривая равновесия двухфазной системы жидкость — пар, «разделяющая» области жидкого и газообразного состояний вещества. Она заканчивается в критической точке  $K$ .

Аналогично можно построить кривую плавления, т. е. кривую равновесия двухфазной системы твердое тело — жидкость, разделяющую друг от друга области существования твердой и жидкой фаз. Однако касательные к кривой плавления могут составлять с положительным направлением оси  $T$  острые и тупые углы, в зависимости от знака производной  $\frac{dp}{dT}$  (рис. 15.9).

Для определения состояний вещества по обе стороны от кривых фазовых переходов I рода можно пользоваться следующими соображениями. Назовем высшей фазой ту фазу, переход в которую требует

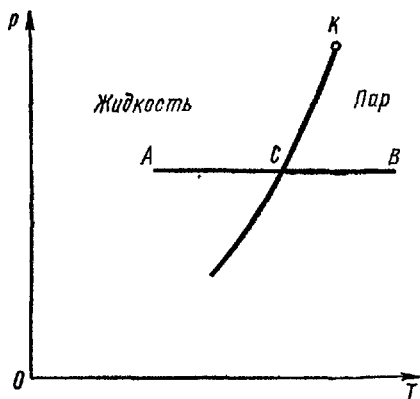


Рис. 15.8.

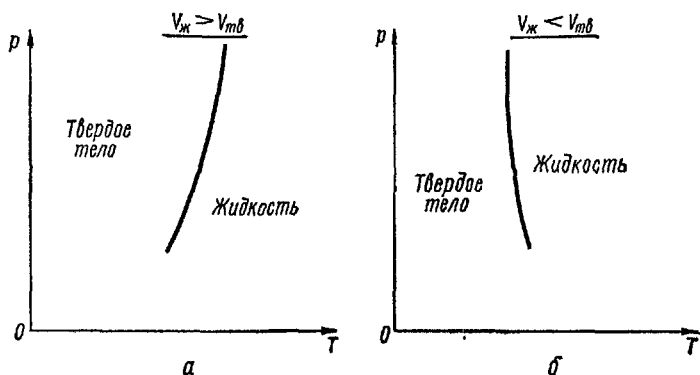


Рис. 15.9.

поглощения теплоты. Тогда газообразное агрегатное состояние является высшим по отношению к жидкому, а жидкое высшим по отношению к твердому. При определенном давлении более высокая фаза должна соответствовать более высокой температуре. Поэтому прямая  $AB$  (см. рис. 15.8), параллельная оси  $T$  и имеющая такое же положи-

тельное направление, как эта ось, при пересечении с кривой фазового перехода должна переходить из области более низкой фазы в область более высокой фазы. Отсюда следует, что в состоянии насыщения  $C$  (см. рис. 15.8), температура газообразной фазы будет самой низкой из всех возможных ее значений при данном давлении, а давление насыщенного пара всегда является максимальным давлением газообразной фазы при данной температуре.

5. Процесс плавления представляет собой переход вещества из более упорядоченного (кристаллического) состояния в менее упорядоченное — жидкое. С точки зрения второго закона термодинамики, этот процесс должен быть связан с возрастанием энтропии системы.

6. Опыты показывают, что при охлаждении большинства жидкостей до некоторой температуры, зависящей от состава жидкости и от давления, начинается процесс перехода вещества из жидкого в твердое кристаллическое состояние. Этот процесс называют **кристаллизацией**. Он связан с выделением теплоты, равной теплоте плавления, и для химически чистых жидкостей протекает при постоянной температуре. Качественно процесс кристаллизации состоит в том, что при охлаждении жидкости изменяется характер теплового движения ее частиц. Возрастает время их «оседлого» существования (время релаксации). Под влиянием сил взаимного притяжения между частицами их движение в конце концов превращается в хаотические тепловые колебания около некоторых неизменных средних положений — узлов кристаллической решетки. Для начала процесса кристаллизации необходимо, чтобы в жидкости имелись центры кристаллизации. Такими центрами могут служить различные посторонние примеси, пылинки, пузырьки газа, а также местные сгущения жидкости. В этих местах в первую очередь возникает правильное взаимное расположение частиц и начинается образование твердой фазы.

Если жидкость тщательно очищена от примесей твердых частиц и газов, то при достаточно медленном и равномерном отводе от нее теплоты ее можно охлаждать до более низкой температуры, чем температура кристаллизации. Такую жидкость называют **переохлажденной**. Состояние переохлажденной жидкости неустойчиво, как и состояние пересыщенного пара. Требуется особые условия, чтобы переохлажденная жидкость не переходила в твердое кристаллическое состояние. Обычно бывает достаточно незначительных причин, например, встряхивания переохлажденной жидкости, чтобы началась ее кристаллизация. Образование кристаллической твердой фазы из жидкости зависит не только от наличия центров кристаллизации и интенсивности отвода теплоты кристаллизации, но и от скорости, с которой частицы жидкости поступают к поверхности образующегося кристалла. Поэтому повышение вязкости жидкости способствует переводу ее в переохлажденное состояние и уменьшает скорость кристаллизации.

7. Температура кристаллизации жидкой фазы вещества так же, как и равная ей температура плавления твердой фазы, зависит от наличия примесей. Примеси понижают температуру кристаллизации вещества, если только они не образуют с ним «смешанных» кристал-

лов, называемых твердыми растворами. Так, например, морская вода, содержащая в себе растворенные соли, кристаллизуется при более низкой температуре, чем дистиллированная вода. На этом свойстве основано приготовление различных растворов (водоспиртовых и др.), замерзающих при низких температурах, а также различных охлаждающих смесей (льда с поваренной солью, хлористым кальцием и др.), плавящихся при температурах, намного меньших  $0^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 15.10 показан характер зависимости температуры кристаллизации раствора, образованного двумя различными веществами  $A$  и  $B$ , от концентрации в нем вещества  $B$ . Вещества  $A$  и  $B$  химически не взаимодействуют друг с другом и кристаллизуются из раствора порознь, т. е. не образуют твердых растворов. Точки  $A$  и  $B$  определяют температуры кристаллизации (плавления) чистых веществ  $A$  и  $B$ . Из рисунка видно, что добавление примеси одного из веществ к другому вызывает понижение температуры кристаллизации раствора (или температуры плавления образующегося при этом сплава). При некоторой концентрации  $C_{эв}$  вещества  $B$  в сплаве, соответствующей точке  $\mathcal{E}$ , достигается минимальное значение температуры плавления (кристаллизации).

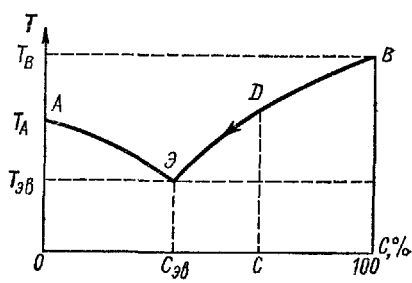


Рис. 15.10.

Сплав такого состава называют **эвтектикой**, а температуру  $T_{эв}$  плавления эвтектики называют **эвтектической точкой**. Например, для сплава свинца (вещество  $A$ ) и сурьмы (вещество  $B$ ) эвтектика содержит 87% свинца и 13% сурьмы ( $C_{эв} = 13\%$ ). Температуры плавления свинца и сурьмы соответственно равны 600 К и 903 К, а эвтектическая точка равна 519 К.

Плавление и кристаллизация эвтектики протекают при постоянной температуре  $T_{эв}$ . Иначе протекают эти процессы у сплавов другого состава. В качестве примера рассмотрим процесс кристаллизации раствора, концентрация которого  $C > C_{эв}$  (см. рис. 15.10).

При достижении температуры, определяемой точкой  $D$ , начинается кристаллизация. Однако из раствора выделяются не оба вещества  $A$  и  $B$ , а лишь то, избыток которого в растворе определяет отличие  $C$  от  $C_{эв}$ . Таким образом, в рассматриваемом примере из раствора выкристаллизовывается вещество  $B$ . Поэтому концентрация  $B$  в растворе уменьшается и соответственно понижается температура кристаллизации (вдоль кривой  $D\mathcal{E}$ ). Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация раствора не становится равной  $C_{эв}$  и не начинается и з о т е р м и ч е с к а я кристаллизация эвтектики. Характер уменьшения температуры при равномерном охлаждении рассматриваемого сплава представлен на рис. 15.11, где по оси абсцисс отложено время  $\tau$ , а по оси ординат — температура системы. Участок 1—2 соответствует охлаждению раствора до температуры начала кристалли-

зации  $T_D$ , участок 2—3 — выделению из раствора кристаллов вещества  $B$ , участок 3—4 — кристаллизации эвтектики и 4—5 — охлаждению твердого сплава. При плавлении сплава процесс идет в обратном направлении.

Эвтектика представляет собой смесь мелких кристалликов обоих веществ  $A$  и  $B$ , одновременно образующихся из раствора. В сплаве с  $C > C_{эв}$  эвтектика заполняет промежутки между кристаллами вещества  $B$ .

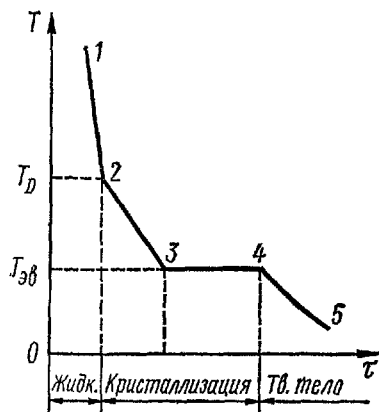


Рис. 15.11.

8. Испарение твердых тел, происходящее при любой температуре, сопровождается поглощением теплоты испарения. Теплота испарения затрачивается на непосредственный «отрыв» частиц с поверхности кристалла. Существует ряд твердых веществ, которые достаточно легко испаряются при обычных условиях (например, нафталин, камфора, лед). Сушка белья на морозе возможна благодаря быстрому испарению льда. К трудно испаряющимся твердым веществам относятся металлы.

Теплота испарения твердых тел зависит от температуры. Она возрастает при понижении температуры твердого тела и уменьшается при его нагревании. На основании закона сохранения энергии легко установить связь между теплотами испарения твердых тел и жидкостей при температуре плавления: разность этих теплот равна теплоте плавления. Так, например, при нормальных условиях ( $T = 273 \text{ К}$ ,  $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ), удельная теплота плавления льда равна  $3,35 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$  (80 ккал/кг), удельная теплота парообразования воды —  $24,9 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$  (596 ккал/кг), а удельная теплота испарения льда — около  $28,1 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$  (670 ккал/кг).

9. До сих пор мы рассматривали равновесие твердого тела с жидкостью и жидкости с паром. Очевидно, что для процесса сублимации тоже можно построить кривую равновесия твердого тела и пара. Эту кривую можно назвать кривой сублимации. Если для одного и того же вещества построить в диаграмме  $T - p$  кривые равновесия жидкость — пар и твердое тело — жидкость, то они пересекутся в некоторой точке  $M$ , характеризующей вполне определенными значениями температуры и давления.

На рис. 15.12 видно, что в точке  $M$  вещество одновременно находится в твердой, жидкой и паровой фазах, которые равновесно сосуществуют друг с другом. Поэтому ясно, что через точку  $M$  должна проходить также и третья кривая фазового равновесия — кривая сублимация  $AM$ . Эту точку называют **тройной точкой**. Состояние, соответствующее тройной точке, — единственное, в котором вещество находится в трех равновесно сосуществующих фазах — твердой, жид-

кой и газообразной. При давлениях, меньших чем давление тройной точки, вещество не может существовать в жидкой фазе ни при каких температурах.

Таблица 17

Вещество	$t_M$ , °C	$p_M$ , Па
Вода . . . . .	0,01	632
Углекислота . . . . .	-56,7	$5,17 \cdot 10^6$
Тяжелая вода . . . . .	3,82	697

В таблице 17 приведены параметры состояния некоторых веществ в тройной точке. Из таблицы видно, что при давлениях, близких к атмосферному, углекислота может существовать только в твердом («сухой лед») и газообразном состояниях. У большинства твердых тел давление насыщенных паров так мало, что испарение не играет существенной роли.

10. Наряду с фазовыми превращениями I рода, рассмотренными выше, существуют **фазовые превращения II рода**. Эти фазовые превращения не связаны с поглощением или выделением теплоты фазового перехода. При этих превращениях скачкообразно изменяются теплоемкости, сжимаемость, коэффициенты теплового расширения и некоторые другие характеристики вещества. Примером такого фазового перехода служит превращение железа в точке Кюри ( $T = 1043$  К), где оно теряет свои особые ферромагнитные свойства. Примерами фазовых переходов II рода являются также превращение гелия I в гелий II и переход некоторых металлов и сплавов при очень низких температурах в сверхпроводящее состояние.

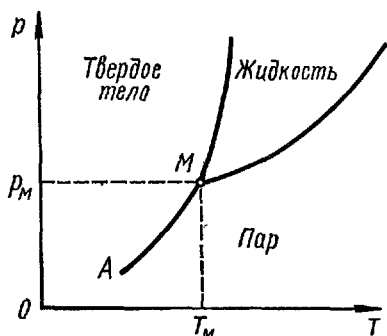


Рис. 15.12.

### Вопросы для повторения

1. Каковы особенности структуры твердых тел?
2. Чем объяснить тепловое расширение твердых тел?
3. В чем различие механизмов процесса теплопроводности у металлов и других твердых тел?
4. Сформулируйте закон Дюлонга и Пти. Как получить этот закон на основе классической теории теплоемкости? Какие трудности возникают в этой теории при ее применении к металлам?
5. В чем состоит основная идея квантовой теории теплоемкости твердых тел?
6. Расскажите о фазовых превращениях вещества и начертите соответствующие кривые фазовых равновесий в диаграмме  $T - p$ .