

7.1. КРИСТАЛІЧНІ Й АМОРФНІ ТІЛА

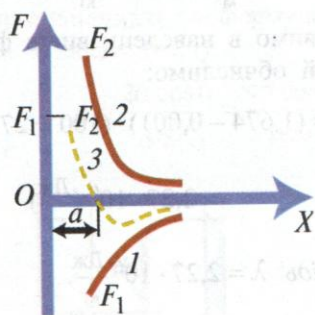
Залежно від співвідношення між кінетичною енергією молекул речовини і потенціальною енергією їх взаємодії всі речовини за певного зовнішнього тиску можуть перебувати в різних агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому.

Тверде тіло — це агрегатний стан речовини, що характеризується стабільністю форми і характером теплового руху атомів, які здійснюють малі коливання відносно положень рівноваги.

За внутрішньою будовою і фізичними властивостями розрізняють дві групи твердих тіл: кристалічні й аморфні.

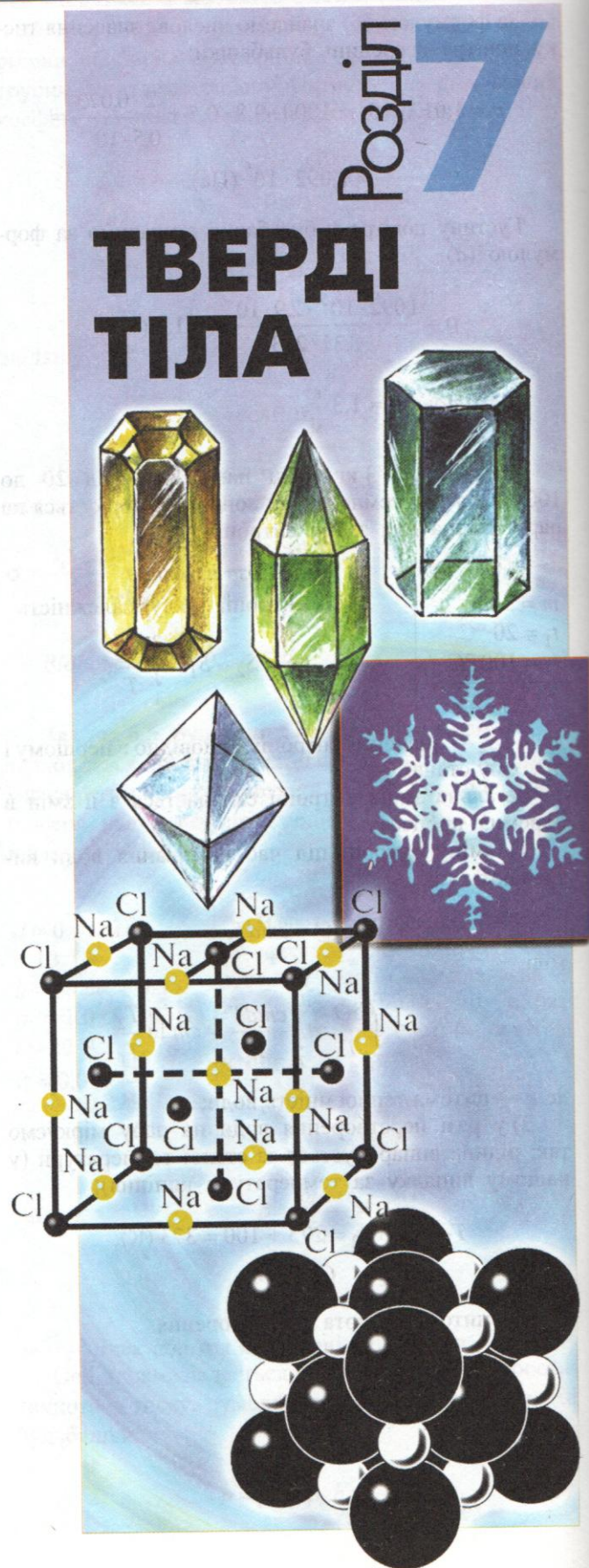
Кристали, з яких складаються тверді тіла, характеризуються просторовою періодичністю в розміщенні рівноважних положень структурних елементів (атомів, молекул, іонів) на значних відстанях порівняно з міжатомними. Така періодичність дістала назву *дальнього порядку*.

Причиною переходу атомів до впорядкованого розміщення при утворенні твердого тіла є сили взаємодії між ними. Оскільки кристали під час охолодження утворюються самочинно, то атоми розміщуються в них так, щоб їхня потенціальна енергія в полі сил взаємодії була мінімальною, інакше вони будуть незрівноваженими. З цього випливає, що між атомами мають діяти одночасно сили притягання і відштовхування, величини яких залежать від міжатомних відстаней. Щоб кристал був стабільною системою, конфігурація атомів у ньому та взаємні відстані між ними за нормальних умов мають бути такими, щоб сили притягання і відштовхування компенсували одна одну. На мал. 7.1 наведено залежність сил притягання F_1 і сил відштовхування F_2 від відстані між атомами для одномірного кристала (всі атоми розміщені на одній прямій на однакових



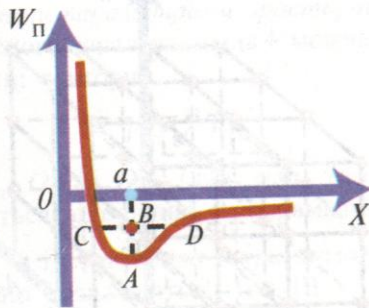
Мал. 7.1

відстанях a). Крива 1 характеризує сили притягання, крива 2 — сили відштовхування, крива 3 — суми цих сил. В початку координат вміщено один з атомів. Криві 1 і 2 несиметричні: сили притягання зі



збільшенням відстані між атомами зменшуються набагато повільніше, ніж сили відштовхування. Тому сумарна сила за відстаней між атомами, більших ніж a , є силою притягання, а за менших — силою відштовхування. За відстані, що дорівнює a , сумарна сила дорівнює нулю.

На мал. 7.2 наведено залежність потенціальної енергії атома від його відстані до сусідніх атомів. Мінімум потенціальної енергії припадає на відстань a , за нуль прийнято енергію на нескінченності. Дов-



Мал. 7.2

жина відрізка AB чисельно дорівнює кінетичній енергії коливального руху атома за деякої температури. Лінія CD характеризує інтервал коливання частинки за даної температури. За досить високих температур цей інтервал стає невизначено великим — атоми залишають кристал. Відбувається процес плавлення або випаровування.

У речовині, що перебуває в аморфному стані, відсутня строга періодичність, властива кристалам, в розміщенні структурних елементів на значних відстанях. Водночас у речовин в аморфному стані існує узгодженість у розміщенні сусідніх частинок на відстанях, сумірних з міжатомними (має місце так званий *ближній порядок*). Ближній порядок характерний і для рідин, але в рідинах відбувається інтенсивний обмін місцями сусідніх частинок, який утруднюється в міру зростання в'язкості. Тому тверде тіло в аморфному стані можна розглядати як переохолоджену рідину з дуже великим коефіцієнтом в'язкості.

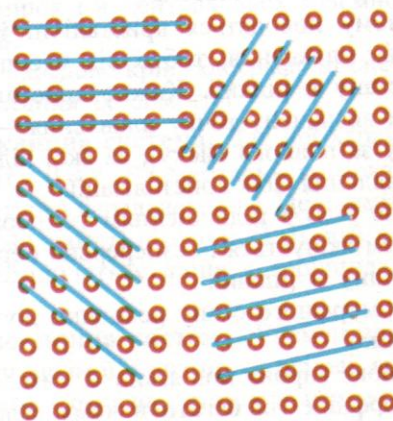
З термодинамічного погляду аморфне тіло перебуває в метастабільному стані й упродовж певного часу має закрystalізуватись. Однак процес кристалізації відбувається дуже повільно. За дуже низьких температур він може і не реалізуватися.

У природі аморфний стан речовин менш поширений, ніж кристалічний. В аморфному стані можуть перебувати опал, бурштин, смоли, бітуми, полімери та ін.

Порядком розміщення структурних елементів у кристалічному й аморфному станах зумовлені значні відмінності властивостей речовин. Так, аморфні тіла — *ізотропні*, тобто їхні фізичні властивості в усіх напрямках *однакові*.

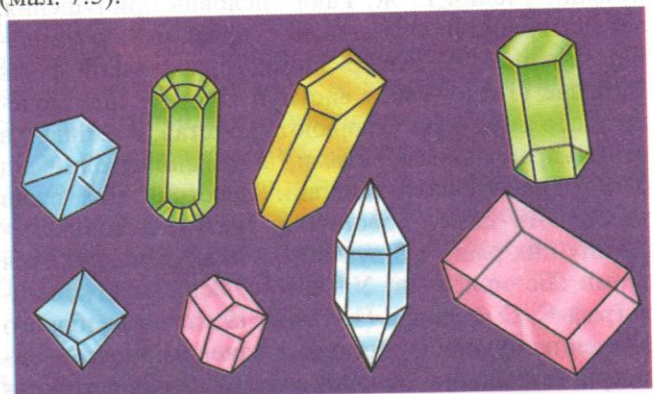
Основною ознакою кристалічного стану є залежність низки фізичних властивостей кристала (механічних, теплових, електричних, оптичних) від напрямку. Цю властивість кристалів називають *анізотропією*.

Анізотропію переважно пояснюють тим, що в разі правильного розміщення атомів у кристалі вони вздовж різних напрямків розміщуються з різною густиною, тобто на однакові відрізки припадає різна кількість частинок (мал. 7.3).



Мал. 7.3

Анізотропія виявляється, зокрема, у тому, що коли кристал утворюється за умов, де жодні зовнішні дії не впливають на його ріст, то він набирає певної форми з характерним зовнішнім ограненням. Кристали обмежуються плоскими гранями, які перетинаються під характерними для кожного роду кристалів кутами (мал. 7.4). Геометрично правильну форму мають сніжинки та візерунки, утворені кристаликами льоду на поверхні віконних шибок¹ (мал. 7.5).



Мал. 7.4

¹ Стародавні греки лід називали «кристалос». Потім цим словом почали називати природний кварц. Згодом цей термін було поширено на всі тіла зі строго впорядкованою внутрішньою будовою.



Мал. 7.5

По-різному поведуться кристалічні й аморфні тіла під час плавлення, тобто під час переходу з твердого стану в рідкий. Кожне кристалічне тіло має цілком визначену точку плавлення — температуру (сталу за певного тиску), за якої відбувається процес плавлення або кристалізації.

Аморфне тіло з підвищенням температури поступово розм'якшується і безперервно переходить з твердого стану в рідкий.

Фізика аморфного стану речовини досі ще розвинена слабо.

Це певною мірою пов'язано з тим, що властивості аморфних тіл багато в чому залежать від способу їх отримання.

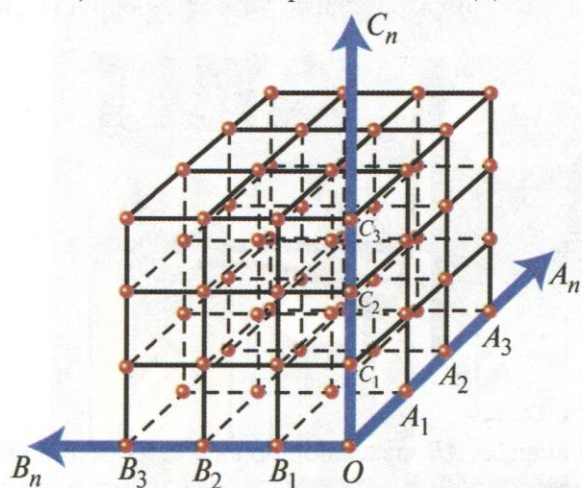
Фізика кристалічного стану речовини розвинена значно краще. В основу її теорії покладено модель нескінченного досконалого монокристала.

7.2. КРИСТАЛІЧНІ ҐРАТКИ

Про існування тіл кристалічної структури здогадувалися давно. Ще наприкінці XVIII ст. французький учений Р. Ж. Гаюї висловив припущення, що всі кристали побудовані з правильно розміщених частинок. У 1848 р. інший французький фізик О. Браве (1811—1863) висунув гіпотезу, що молекули або атоми, які утворюють кристал, розміщені в ньому правильними рядами, віддаленими один від одного на однакові відстані. Перетини цих рядів утворюють деяку просторову ґратку, а точки перетину цих рядів є її вузлами, в яких розміщуються атоми або молекули. У 1885 р. російський кристалограф Є. С. Федоров (1853—1919) після глибокого вивчення будови кристалів і закономірностей симетрії, встановив основні закони будови кристалічних тіл і довів, що всі існуючі в природі різновиди кристалів можна описати 230 різними просторовими групами.

Вагомий внесок у дослідження структури кристалів зробили своїми працями з рентгеноструктурного аналізу В. К. Рентген, А. Зоммерфельд, М. Лауе, Г. Брегг, Л. Брегг і Г. В. Вульф.

Нині під кристалом розуміють тіло, яке має строго впорядковану внутрішню будову. Структурні елементи (атоми, іони або молекули), з яких побудовано кристал, утворюють геометрично правильну, закономірну, періодичну просторову ґратку (мал. 7.6). Її називають *кристалічною*. Далі для ско-



Мал. 7.6

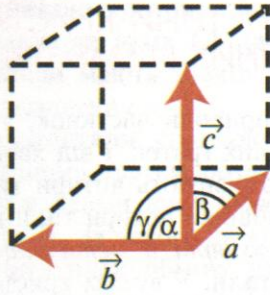
рочення викладу ми казатимемо, що кристал побудований з атомів, але при цьому будемо пам'ятати, що структурними елементами кристала можуть бути також молекули та іони.

Точки, відносно яких атоми кристала здійснюють теплові коливання, називають *вузлами кристалічної ґратки*. Якщо не брати до уваги коливальний рух атомів, то можна вважати, що атоми закріплені у вузлах кристалічної ґратки. За такого припущення правомірно говорити про відстані між вузлами та про інші параметри кристалічної ґратки. Якщо нас цікавить лише просторова періодичність у розміщенні атомів, то їх можна розглядати як геометричні точки. В цьому контексті йдеться про просторову ґратку кристала як про геометричний образ.

Розглянемо необмежену просторову ґратку (див. мал. 7.6). Її можна розділити на паралелепіеди трьома родинами паралельних площин, причому так, щоб кожен паралелепіед містив одне й те саме число атомів (молекул), розміщених ідентично (мал. 7.7).

Найменші за об'ємом паралелепіеди, з яких можна скласти просторову ґратку, називають базисними. Вектори \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} називають базисними векторами, а їх сукупність — базисом ґратки.

Довжини ребер базисного паралелепіеда a , b , c називають *основними періодами ґратки*. Кути між векторами \vec{b} і \vec{c} , \vec{a} і \vec{c} , \vec{a} і \vec{b} позначають відповідно α , β і γ . Основні періоди ґратки a , b і c та кути α , β



Мал. 7.7

і γ є основними параметрами просторової ґратки. Об'єм базисного паралелепіпеда V можна визначити через базисні вектори:

$$V = [\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c}]. \quad (7.1)$$

Осі OA_n , OB_n і OC_n (див. мал. 7.6), напрямком яких збігається відповідно з напрямками базисних векторів \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} , називають кристалографічними. Їх відповідно позначають I, II і III.

Маючи базис просторової ґратки, тобто три некопланарні вектори \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , можна побудувати так званий вектор трансляції:

$$T = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (7.2)$$

де n_1 , n_2 і n_3 — цілі числа.

За допомогою вектора трансляції можна побудувати просторову ґратку. Для цього будь-яку точку простору візьмемо за вузол просторової ґратки. Зв'яжемо початок вектора з цим вузлом, змінимо послідовно на одиницю значення n_1 , n_2 і n_3 й одержимо всі вузли просторової ґратки.

Кристалічну ґратку можна отримати, зв'язавши з кожним вузлом просторової ґратки атом, іон або молекулу. Базисний паралелепіпед разом з атомами, що в ньому знаходяться, утворюють так звану елементарну комірку кристалічної ґратки.

Якщо елементарна комірка містить вісім атомів у вершинах базисного паралелепіпеда, але не містить жодного атома всередині об'єму або на гранях цього паралелепіпеда, то її називають примітивною. Всі інші комірки називають складними. Примітивну просторову ґратку називають ґраткою Браве. Складну кристалічну ґратку можна розглядати як сукупність ґраток Браве, які вставлені одна в одну.

У 1855 р. О. Браве встановив основні види кристалічних ґраток. Він довів, що існує 14 типів кристалічних ґраток, які різняться одна від одної формою своїх елементарних комірок і симетрією.

За формою елементарних комірок 14 типів кристалічних ґраток, які в науковій літературі дістали назву «ґраток Браве», ділять на сім кристалографічних систем (або сингоній). Крім того, їх ділять

ще на такі чотири типи: пусті, або примітивні, гра-нецентровані, об'ємноцентровані й базоцентровані.

Примітивну ґратку позначають літерою P . В елементарних комірках атоми розміщуються лише у вершинах паралелепіпеда.

Гранецентровану ґратку позначають літерою F , в її елементарних комірках атоми розміщуються у вершинах паралелепіпеда і посередині кожної грані комірки.

Об'ємноцентровану ґратку позначають літерою J . В елементарних комірках цієї ґратки атоми знаходяться у вершинах паралелепіпеда і, крім того, один атом в його центрі.

Базоцентровану ґратку позначають літерою C . Атоми (частинки) розміщені у вершинах елементарних комірок і в центрах двох взаємопаралельних граней.

Нижче наведено кристалографічні системи у порядку зростання їх симетрії.

1. Триклинна система. Для неї характерно, що $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Елементарна комірка має форму косокутного паралелепіпеда. Це примітивна ґратка, яку позначають літерою P . В ній атоми (частинки) розміщуються лише у вершинах паралелепіпеда.

2. Моноклинна система. Елементарна комірка має форму прямої призми, в основі якої лежить паралелограм. Співвідношення між параметрами кристала таке: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$. Крім того, ця система ділиться на два типи ґраток: примітивну і базоцентровану, які позначають відповідно літерами P і C .

3. Ромбічна система. Елементарна комірка має такі параметри: всі ребра різні ($a \neq b \neq c$), а всі кути однакові ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), тобто має форму прямокутного паралелепіпеда. До цієї системи належать чотири типи ґраток: примітивна, базоцентрована, об'ємноцентрована і гранецентрована.

4. Тетрагональна система. Всі кути — прямі, два ребра однакові: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Елементарна комірка має форму прямої призми з квадратною основою. В систему входять два типи ґраток: примітивні й об'ємноцентровані.

5. Тригональна (ромбоедрична) система. До цієї системи належать примітивні ґратки, елементарні комірки яких мають форму куба, деформованого стискуванням або розтягуванням вздовж діагоналі. Параметри комірки: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

6. Гексагональна система. До неї входять базоцентровані ґратки, елементарні комірки мають форму правильної шестигранної призми, її параметри: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

7. Кубічна система. Параметри елементарної комірки: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Комірки мають фор-

му куба. Система включає три типи ґраток: примітивні, об'ємноцентровані й гранецентровані.

Графічне зображення цих систем подано в (табл. 7.1).

Таблиця 7.1. Елементарні комірки 14 типів ґраток Браве

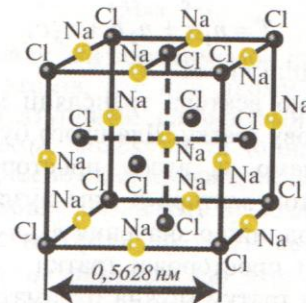
Сингонія	Примітивна	Базоцентрована	Об'ємноцентрована	Гранецентрована
Триклінна				
Моноклінна				
Ромбічна				
Тетрагональна				
Тригональна (ромбодрічна)				
Гексагональна				
Кубічна				

7.3. ФІЗИЧНІ ТИПИ КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТОК ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І СПОЛУК

Залежно від природи частинок, які містяться у вузлах кристалічних ґраток, і від характеру діючих між ними сил розрізняють чотири типи кристалічних ґраток і відповідно чотири типи кристалів: *іонні, атомні, молекулярні й металічні*.

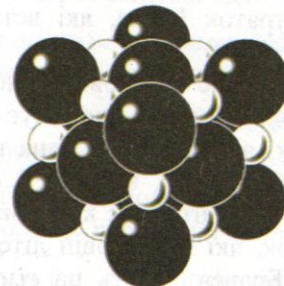
1. Іонні кристали. У вузлах кристалічних ґраток розміщуються протилежні за знаком іони. Прикладом іонних кристалів можуть бути: кухонна сіль (NaCl), хлорид цезію (CsCl), фторид літію (LiF) та інші галогеніди лужних металів. У вузлах іонної ґратки по чергову розміщуються позитивно заряджені іони металу і негативно заряджені іони металоїду. Різнойменно заряджені іони притягуються один до одного, що й забезпечує механічну міцність всього кристала. Отже, зв'язок між іонами здійснюють електростатичні сили, які описуються законом Кулона. Такий зв'язок називають *іонним*, або *гетерополярним*.

Кристалічна ґратка NaCl (мал. 7.8) побудована так, що кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, а кожен іон хлору — шістьма іонами натрію.



Мал. 7.8

Сили взаємодії між іонами, що входять до складу іонної ґратки, мають сферичну симетрію, тому їх можна вважати твердими кульками й обчислювати їх радіуси. Наприклад, у кристалі хлориду натрію радіус іона Na^+ дорівнює 0,098, а радіус іона Cl^- — 0,181 нм. Зобразивши іони у вигляді маленьких кульок, розміщених у ґратці так, що дотикаються між собою, можна побудувати моделі різних кристалічних речовин. На мал. 7.9 зображено модель кри-



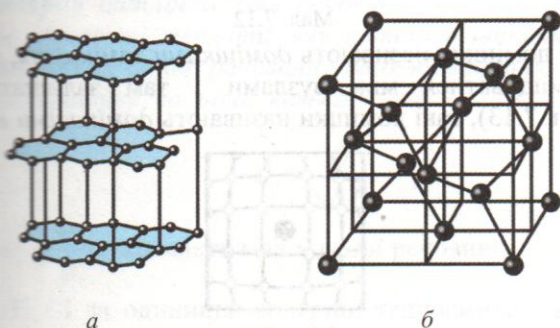
Мал. 7.9

така хлориду натрію з дотриманням масштабу іонів Na^+ (білі кульки) та іонів Cl^- (темні кульки).

Іонні кристали мають значну міцність і високі температури плавлення.

2. Атомні кристали утворюються тоді, коли у вузлах кристалічної ґратки розміщуються нейтральні атоми, між якими існує ковалентний (гомеополярний) зв'язок. За такого зв'язку взаємодія атомів виникає внаслідок обміну валентними електронами між кожними двома сусідніми атомами. Оскільки один валентний електрон може забезпечити зв'язок тільки з одним атомом, то число зв'язків, у яких може брати участь даний атом (число сусідів, з якими він може бути зв'язаний), дорівнює його валентності. До атомних кристалів з гомеополярним зв'язком належать германій, силіцій, графіт, алмаз, ZnSe , AlSb та інші сполуки.

Залежно від кристалічної будови один і той самий хімічний елемент має різні властивості. Характерним прикладом є атомні кристали графіту (мал. 7.10, а) та алмазу (мал. 7.10, б), які побудовані з атомів вуглецю.



Мал. 7.10

Такі самі ґратки, як алмаз, мають типові напівпровідники — германій (Ge) і силіцій (Si). Для таких ґраток характерним є те, що кожен атом оточений чотирима рівновіддаленими від нього атомами-сусідами, розміщеними у вершинах правильного тетраедра. Кожен із чотирьох валентних електронів входить в електронну пару, що зв'язує даний атом з одним із сусідів.

Речовини з атомною кристалічною структурою мають значну міцність, велику твердість і тугоплавкість.

3. Молекулярні кристали. У вузлах кристалічної ґратки розміщені молекули, зв'язок між якими здійснюється так званими вандерваальсівськими силами, подібними до сил, що виникають між молекулами реальних газів. Ці сили мають електричну природу. Вони виявляються у двох випадках, кожен з яких зумовлений електричною полярністю молекул. Перший випадок, коли молекули за своєю природою полярні (кожну молекулу можна уявити як систему двох однакових за величиною, але різних за

знаком точкових електричних зарядів, що знаходяться на певній відстані). За певної відстані дипольні молекули починають притягуватися одна до одної й орієнтуються так, що забезпечують стійкість усій кристалічній ґратки. У другому випадку вандерваальсівські сили зв'язку можуть виникнути й тоді, коли до утворення кристала молекули не були полярними. За певного зближення молекули, взаємодіючи між собою, поляризуються й утворюють стійку кристалічну ґратку.

До речовин з молекулярною кристалічною ґраткою належать лід, природна (ромбічна) сірка, водень, кисень, азот, бром, йод, багато кристалів органічних речовин.

Внаслідок малих сил вандерваальсівського зв'язку молекулярні кристали мають невелику твердість і порівняно низькі температури плавлення.

4. Металічні кристали. В усіх вузлах кристалічної ґратки знаходяться позитивно заряджені іони металу. Між ними хаотично рухаються електрони, які відділилися від атомів під час кристалізації металу. Ці електрони, які не належать жодному з атомів, а є узагальненими, називають вільними. Вони взаємодіють із позитивно зарядженими іонами й утримують їх. Водночас і вільні електрони утримуються позитивно зарядженими іонами в межах кристалічної ґратки і не можуть її покинути.

Іони металу, що входять до складу кристалічної ґратки, ідентичні, нічим між собою не відрізняються, а металічний зв'язок, який здійснюють вільні електрони, ненапрямлений. Внаслідок цього металічні кристали мають симетрію високого порядку і більшість металів кристалізується в кубічній системі.

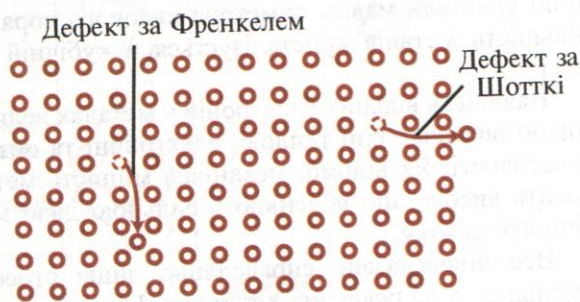
Наявність вільних електронів у металах великою мірою визначає їхні теплові, електричні та оптичні властивості. Як відомо, механічна міцність металів досить висока, що пояснюють сильною дією металічного зв'язку.

Все вищесказане справедливе лише стосовно ідеальних, а не реальних кристалів. Ідеальних кристалів у природі не існує, проте в лабораторіях можна створити кристали, які за своїми властивостями наближаються до ідеальних. Коли йдеться про ідеальні кристали, то мають на увазі, що це кристали досконалої структури, абсолютно задовольняють закони симетрії, з певними типами зв'язків. У реальних кристалах, які трапляються на практиці, наявні всі проміжні типи зв'язків між структурними елементами, що утворюють кристалічну ґратку. Крім того, для реальних кристалів характерні різні відхилення від строгої періодичності в побудові кристалічних ґраток. Кристалічні ґратки спотворюються насамперед тепловим рухом структурних елементів, а також домішками, механічними напруженнями тощо.

Розглянемо роль деяких факторів у спотворенні кристалічних ґраток. Структурні елементи кристала, коливаючись довкола вузлів ґратки, мають різні швидкості: від дуже малих до дуже великих (максвеллівський розподіл за швидкостями). Внаслідок теплового руху в кожний момент деяка частина структурних елементів знаходиться в положенні крайнього відхилення від положення рівноваги, інша — в положенні, близькому до середини, ще інша — в якомусь проміжному і т. д. Оскільки інтервал коливання частинок навіть за низьких і помірних температур може досягти декількох відсотків міжатомної відстані, то це призводить до помітного порушення періодичності ґратки. Зі зміною температури змінюється і ступінь спотворення періодичності ґратки. Такі теплові порушення правильності будови кристалічної ґратки існують завжди. Цим і пояснюють, що практично всі властивості кристалів значною мірою залежать від температури.

Наявність у кристалах частинок, які мають велику швидкість, а отже, і велику кінетичну енергію, призводить до того, що окремі з них зриваються зі своїх стійких, рівноважних станів і блукають в об'ємі кристала. Якщо поблизу не виявиться вільних вузлів, то ці частинки, втративши свою енергію, розміщуються між вузлами кристалічної ґратки. В результаті такого процесу в ґратці одночасно утворюються два роди дефектів: пусті вузли (або дірки) і частинки, що розмістилися між вузлами. Такі види дефектів називають *дефектами за Френкелем* (мал. 7.11).

Крім дефектів за Френкелем є й інші види ло-

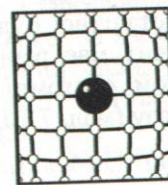


Мал. 7.11

кальних (точкових) спотворень ґратки. Так, у кристалах із щільною упаковкою структурних елементів атоми, що покидають вузли, не можуть розміститися між вузлами. Блукаючи по ґратці, вони з середини кристала виходять на поверхню. В результаті в кристалі залишається стільки вільних вузлів, скільки атомів виходить на поверхню кристала. Це призводить до збільшення об'єму кристала, його розпушення, а отже, й до зменшення його густини. Дефекти, за яких у ґратці виникають лише вакантні вузли, називають *дефектами за Шотткі* (див. мал. 7.11).

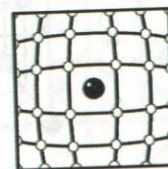
Велику роль в утворенні таких дефектів відіграє температура. За значного зниження температури процеси утворення цих дефектів можна «заморозити». З підвищенням температури інтенсивність виникнення дефектів за Френкелем і за Шотткі зростає.

Крім розглянутих вище точкових структурних дефектів кристалічної ґратки, є ще багато інших дефектів. Усі природні і створені в лабораторних умовах кристали певною мірою «забруднені» атомами чужорідних елементів, які називають *домішками*. Найбільш очищені речовини містять один атом домішки на 10^{10} атомів основної речовини. В 1 см^3 такої речовини міститься 10^{12} атомів домішок. Атоми домішок у кристалах можуть розміщуватися дво-яко: займати місця, що належать основним атомам кристала, витіснивши їх із вузлів ґратки (мал. 7.12),



Мал. 7.12

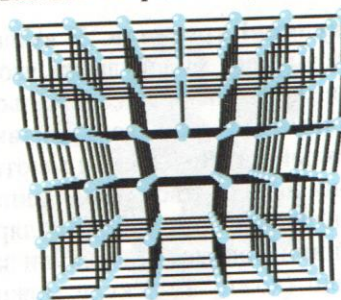
такі домішки називають *домішками заміщення*, або розміщуватися між вузлами і там залишатися (мал. 7.13), такі домішки називають *домішками вко-*



Мал. 7.13

рінення. В обох випадках домішки є джерелом дефектів у ґратці кристала. Дефекти тим більше спотворюють кристалічну ґратку, чим більше розміри чужорідного атома відрізняються від розмірів основного атома кристала.

Одним із важливих видів дефектів кристалів є так звані *лінійні дефекти*, що дістали назву *дислокацій*. Вони утворюються комплексом атомів. Проста дислокація полягає в тому, що в якій-небудь ділянці кристала виникає «зайва» атомна площина, яка обривається всередині кристала (мал. 7.14).



Мал. 7.14

Місце обриву цієї площини утворює так звану *крайову дислокацію*. Найбільше спотворюється та частина кристала, яка безпосередньо прилягає до краю «зайвої» площини. В міру віддалення від цього місця спотворення поступово згладжуються, так що ділянка сильного порушення правильності кристала не перевищує декількох міжатомних відстаней.

В об'ємі кристала дислокації розподілені хаотично, їх кількість може бути дуже великою, порядку $10^6 - 10^9$ на 1 см^3 . Дислокації істотно впливають на фізичні властивості кристалів. Для зменшення кількості дислокацій та їх упорядкування проводять відпалювання кристала.

7.4. ТЕПЛОЄМНІСТЬ ТВЕРДОГО ТІЛА

Теплоємність тіла, як відомо, чисельно дорівнює кількості теплоти, яку потрібно надати тілу, щоб підвищити його температуру на один кельвін. Молярна теплоємність речовини чисельно дорівнює кількості теплоти, яку потрібно надати одному молю даної речовини, щоб підвищити його температуру на один кельвін.

$$C_\mu = \frac{Q}{\nu \Delta T}, \quad (7.3)$$

де $\nu = \frac{m}{\mu}$ — кількість молів даної речовини.

В СІ за одиницю молярної теплоємності взято джоуль на моль-кельвін ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$).

За першим законом термодинаміки кількість теплоти, що передається тілу, витрачається на зміну внутрішньої енергії тіла і на виконання ним роботи над зовнішніми тілами, тобто

$$Q = \Delta U + A. \quad (7.4)$$

Оскільки тверді тіла мають малий коефіцієнт об'ємного розширення, то величиною роботи, яку виконує тіло при розширенні можна знехтувати. За такого припущення вся кількість теплоти, передана тілу, затратиметься на збільшення його внутрішньої енергії. З урахуванням цього припущення рівняння (7.4) набуде вигляду

$$Q = \Delta U. \quad (7.5)$$

Підставивши значення Q з виразу (7.5) у формулу (7.3), дістанемо

$$C_\mu = \frac{\Delta U}{\nu \Delta T}. \quad (7.6)$$

Взявши границю від (7.6) за $\Delta T \rightarrow 0$, отримаємо для одного моля речовини такий вираз молярної теплоємності:

$$C_\mu = \frac{dU}{dT}, \quad (7.7)$$

де U — внутрішня енергія одного моля речовини.

Знайдемо внутрішню енергію одного моля твердого тіла, яке має атомну кристалічну ґратку. Вона дорівнює сумі енергій частинок, що утворюють його ґратку. Теплові коливання частинок, розміщені у вузлах, вважатимемо гармонічними. За таких коливань частинки мають як кінетичну, так і потенціальну енергії, які в середньому дорівнюють одна одній. Оскільки частинка може коливатися довкола положення своєї рівноваги в будь-якому напрямку, то її швидкість слід задати як вектор. Звідси випливає, що кожна частинка має три ступені вільності ($i = 3$). Тому середня кінетична енергія однієї частинки $\bar{w}_k = \frac{i}{2} kT = \frac{3}{2} kT$, а повне значення середньої енергії частинки $\bar{w} = \bar{w}_k + \bar{w}_п = 2\bar{w}_k = 3kT$.

З урахуванням вищевикладеного знайдемо, чому дорівнює внутрішня енергія одного моля хімічного елемента в твердому стані за температури T :

$$U = \bar{w}N_A = 3kTN_A = 3RT, \quad (7.8)$$

де N_A — число Авогадро; k — стала Больцмана; $R = kN_A$ — універсальна газова стала.

Підставимо значення U з виразу (7.8) у формулу (7.7) і знайдемо значення молярної теплоємності хімічного елемента в твердому стані:

$$C_\mu = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R. \quad (7.9)$$

Отже, молярна теплоємність усіх хімічно простих кристалічних тіл за досить високої температури ($T \geq 300 \text{ К}$) дорівнює $3R$. Інакше кажучи, добуток питомої теплоємності на молярну масу однаковий для всіх хімічно простих елементів у твердому стані і дорівнює $3R$.

Ця залежність добре узгоджується з експериментально встановленим ученими П. Дюлонгом і А. Пті законом (1819 р.).

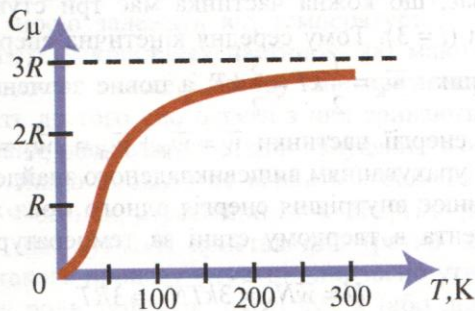
У хімічно складних твердих тілах не можна виділити молекули окремої речовини. В іонній кристалічній ґратці лише правильно чергуються всі атоми, що входять до складу молекули у вигляді іонів. Тому число частинок, які утворюють один моль даної речовини в кристалічному стані, дорівнює числу атомів в одному молі цієї речовини, тобто $N = nN_A$ (де n — число атомів у молекулі). Вважаючи, як і раніше, що кожній частинці відпо-

відає середня енергія $\bar{w} = 3kT$, одержимо, що внутрішня енергія одного моля хімічно складних тіл дорівнює $U = nN_A \cdot 3kT = 3nRT$, а молярна теплоємність

$$C_\mu = 3nR. \quad (7.10)$$

Отже, молярна теплоємність твердих сполук дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, що входять до складу цих сполук. Цей висновок збігається з емпірично встановленим законом Джоуля і Конна.

Експериментальними вимірюваннями теплоємностей твердих тіл доведено, що навіть за кімнатної температури закони Дюлонга і Пті та Джоуля—Коппа мають наближений характер. Зі зниженням температури теплоємність усіх твердих тіл зменшується. На мал. 7.15 графічно зображено залеж-



Мал. 7.15

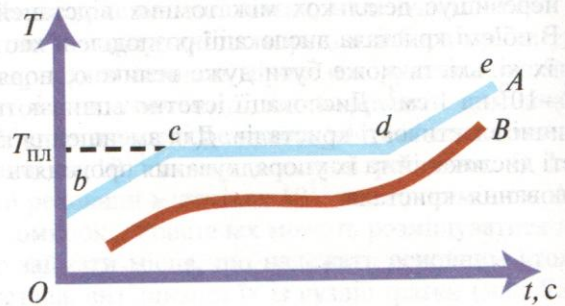
ність молярної теплоємності твердих тіл від температури за експериментальними даними. У міру наближення температури до абсолютного нуля молярна теплоємність усіх тіл також прямує до нуля. Верхня межа відповідає значенням, знайденим за формулами (7.9) і (7.10).

Далі на основі квантової теорії ми виведемо формулу Дебая для питомої теплоємності твердих тіл, яка узгоджується з дослідними даними. Згідно з формулою Дебая в інтервалі низьких температур питома теплоємність твердих тіл пропорційна третьому степеню абсолютної температури.

7.5. ПЛАВЛЕННЯ І ТВЕРДНЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ І АМОРФНИХ ТІЛ

Процес переходу речовини з твердого стану в рідкий називають *плавленням*. Кристалічні й аморфні тіла по-різному поведуться під час плавлення. Всі речовини, які мають кристалічну структуру і певний хімічний склад, переходять у рідкий стан за чітко сталих температури і тиску. За таких самих

умов відбувається і зворотний процес — кристалізація. Температуру, за якої відбувається процес плавлення (кристалізації), називають *точкою плавлення* (кристалізації). Позначатимемо її через $T_{пл}$. На мал. 7.16 крива *A* відбиває залежність температу-



Мал. 7.16

ри кристалічного тіла T від часу t , пропорційного кількості теплоти, що рівномірно підводиться до тіла. Ділянка кривої *bc* характеризує нагрівання тіла в твердому стані. Після досягнення температури плавлення $T_{пл}$ подальше нагрівання тіла припиняється, оскільки вся підведена кількість теплоти витрачається на перехід тіла з твердого стану в рідкий (ділянка *cd*). Точка *d* відповідає тому моменту, коли тіло цілком перейшло в рідкий стан. Ділянка кривої *de* характеризує нагрівання рідини.

Аморфне тіло переходить із твердого стану в рідкий, безперервно поступово розм'якшуючись із підвищенням температури. Крива *B* на мал. 7.16 відбиває залежність температури аморфного тіла від часу t , пропорційного кількості теплоти, що рівномірно підводиться до цього тіла. На кривій *B* є лише перегин, що відповідає інтервалу розм'якшення.

Процес переходу речовини з твердого (кристалічного) стану в рідкий пов'язаний із витратою енергії, тобто для того, щоб дану масу твердого тіла перевести в рідкий стан за сталої температури, потрібно затратити певну кількість теплоти, яку називають *теплотою плавлення*. Під час переходу речовини із рідкого стану в кристалічний кількість теплоти, що виділяється, дорівнює теплоті плавлення.

Кількість теплоти, яку слід надати одиниці маси речовини за температури плавлення, щоб цілком її розплавити, називають *питомою теплотою плавлення* q . Питома теплота плавлення для різних речовин різна. Якщо для розплавлення m одиниць маси речовини в процесі теплообміну витрачається кількість теплоти Q , то

$$q = \frac{Q}{m}. \quad (7.11)$$

Одиницею питомої теплоти плавлення в СІ є джоуль на кілограм ($\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$).

Точка плавлення $T_{\text{пл}}$ твердих тіл залежить від зовнішнього тиску. Характер залежності $T_{\text{пл}}$ від тиску p визначають за рівнянням Клапейрона—Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{(V_2 - V_1)T}, \quad (7.12)$$

де q — питома теплота плавлення; V_2 і V_1 — питомі об'єми відповідно рідкої і твердої фаз; T — температура плавлення речовини за тиску p .

Величина q є додатною, тому якщо $V_2 > V_1$, то $\frac{dp}{dT} > 0$. Це означає, що з підвищенням тиску точка

плавлення підвищується. Якщо ж $V_2 < V_1$, то $\frac{dp}{dT} < 0$,

тобто з підвищенням тиску температура плавлення зменшується. Для більшості речовин з підвищенням тиску температура плавлення збільшується, однак є речовини, зокрема галій Ga, бісмут Bi, GaSb, InSb, лід та інші, температура плавлення яких з підвищенням тиску зменшується.

Визначимо залежність температури танення льоду від тиску за рівнянням Клапейрона—Клаузіуса:

$$V_1 = 1,0907 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}; \quad V_2 = 1,00013 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}};$$

$$T = 273 \text{ К}; \quad q = 3,35 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.$$

Підставивши ці величини у формулу (7.12), одержимо

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{3,35 \cdot 10^5}{(1,00013 - 1,0907) \cdot 10^{-3} \cdot 273} = \\ &= -135,5 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{Па}}{\text{К}}\right) = -134 \left(\frac{\text{атм}}{\text{К}}\right), \end{aligned}$$

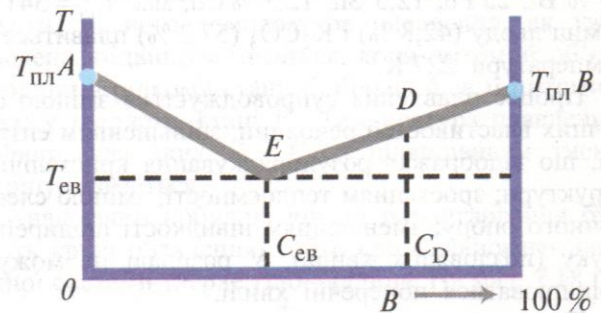
тобто з підвищенням тиску до 134 атм температура танення знижується на один кельвін, або з підвищенням тиску на одну атмосферу точка танення льоду знижується на 0,0075 К. Дьюар знайшов величину $0,0072 \frac{\text{К}}{\text{атм}}$ дослідним шляхом, що добре узгоджується з обчисленим значенням.

Той факт, що точка танення льоду знижується з підвищенням тиску, має велике значення в геології, оскільки це пов'язано з рухом льодовиків. Коли льодовик на своєму шляху стикається з валуном, він створює великий тиск, внаслідок чого температура танення льоду в точці стикання знижується. При цьому лід з одного боку валуна тоне і замерзає від-

разу ж після того, як тиск зменшується. Таким чином лід повільно обтікає перешкоду.

Найвищу температуру плавлення серед чистих металів має вольфрам (3410°C), найнижчу — ртуть ($-38,9^\circ\text{C}$). До особливо тугоплавких сполук належать TiN (3200°C), HfN (3580°C), ZrC (3805°C), TaC (4070°C), HfC (4160°C) та ін.

Температура плавлення даної речовини залежить від ступеня її чистоти. Інколи незначні домішки можуть істотно знизити температуру плавлення. Для сплавів, які не є певними хімічними сполуками, але можуть бути одержані сплавленням довільних пропорцій речовин, залежність температури плавлення від складу сплаву має характерний хід (мал. 7.17).



Мал. 7.17

Нехай сплав утворений елементами A і B. Вздовж осі абсцис відкладено кількість речовини B (у відсотках) у сплаві, причому напрямок зліва направо відповідає зростанню кількості речовини B. Вздовж осі ординат відкладено температуру плавлення сплаву. Точка $T_{\text{пл}A}$ характеризує температуру плавлення чистої речовини A; малі домішки речовини B зумовлюють зниження температури плавлення. У точці E досягається мінімальна температура плавлення. Сплав такого складу називають *евтектикою* $C_{\text{ев}}$, а температуру плавлення евтектики — *евтектичною точкою* $T_{\text{ев}}$. Далі зі зростанням концентрації речовини B температура плавлення підвищується, досягаючи точки плавлення $T_{\text{пл}B}$ чистої речовини B. Хід кривої засвідчує, що мала домішка другої компоненти (як менш тугоплавкої до більш тугоплавкої, так і навпаки, більш тугоплавкої до менш тугоплавкої) завжди призводить до зниження температури плавлення порівняно з температурою плавлення чистої речовини.

Плавлення і кристалізація (тверднення) евтектики відбуваються за сталої температури $T_{\text{ев}}$. Інакший перебіг цих процесів у сплавах іншого складу. Для прикладу розглянемо процес кристалізації сплаву, в якому концентрація речовини B більша, ніж в евтектиці (див. мал. 7.17, точка D): $C_D > C_{\text{ев}}$. У разі охолодження сплаву до температури, що відповідає точці D, розпочинається кристалізація. Однак кристалізуються не обидві речовини, а лише речовина B.

Внаслідок цього концентрація речовини B у сплаві зменшується і відповідно знижується температура кристалізації (ділянка DE). Це відбувається доти, доки концентрація речовини B не зрівняється з її концентрацією в евтектиці. Після цього процес кристалізації йде ізотермічно за $T_{\text{ев}}$.

Зниження температур плавлення сплавів відносно температур плавлення чистих компонентів використовують на практиці для одержання сплавів з низькою температурою плавлення та охолодних сумішей. Наприклад, сплав свинцю (87 %) і стибію (13 %) має $T_{\text{ев}} = 519 \text{ K}$, тоді як температури плавлення чистих свинцю і стибію відповідно 600 і 903 K; так званий сплав Вуда, який складається із 50 % Bi, 25 Pb, 12,5 Sn, 12,5 % Cd, має $T_{\text{пл}} = 341 \text{ K}$; суміш льоду (42,8 %) і K_2CO_3 (57,2 %) плавиться за температури 227 K.

Процес плавлення супроводжується зміною фізичних властивостей речовини: збільшенням ентропії, що відображає розупорядкування кристалічної структури; зростанням теплоємності; зміною електричного опору; зменшенням швидкості поширення звуку (поздовжніх хвиль). У розплаві не можуть поширюватися поперечні хвилі.

Процес плавлення, згідно з молекулярно-кінетичними уявленнями, пояснюють так. Структурні елементи кристала (іони, атоми, молекули) коливаються довкола вузлів кристалічної ґратки з різними швидкостями. Для них справджується закон розподілу Максвелла. А це означає, що в кристалі є частинки з енергіями як значно меншими, так і значно більшими за середню кінетичну енергію частинки. У разі підведення до кристалічного тіла теплоти енергія коливань (амплітуда коливань) його атомів збільшується, що зумовлює підвищення температури тіла. Внаслідок цього зростає кількість частинок, які мають кінетичну енергію, достатню для виконання роботи щодо зривання їх із своїх стійких рівноважних положень. У результаті атоми, які проникли між вузли, порушують періодичність кристалічної ґратки, тобто в кристалі виникають дефекти. Поступове зростання дефектів і їх об'єднання характеризує стадію передплавлення. З досягненням температури плавлення в кристалі створюється критична концентрація дефектів, розпочинається плавлення — кристалічна ґратка розпадається на легкорухливі субмікроскопічні ділянки. Підведена під час плавлення теплота витрачається не на нагрівання тіла, а на розрив міжатомних зв'язків і руйнування дальнього порядку в кристалах. Якщо при руйнуванні кристалічної ґратки порушується дальній порядок, але зберігаються зв'язки, що забезпечують ближній порядок, то тверде тіло переходить у рідкий стан. Якщо під час нагрівання твердого тіла повністю порушуються зв'язки в кри-

сталічній ґратці, тобто ліквідується і ближній порядок, то речовина безпосередньо переходить із твердої фази у газоподібну (в пару).

Перехід речовини з кристалічного стану безпосередньо в газоподібний називають возгонкою, або сублимацією.

При цьому поглинається теплота, тобто відбувається також фазовий перехід першого роду. Сублимація є одним із різновидів пароутворення. Вона можлива у всьому інтервалі температур і тисків, за яких тверда і газоподібна фази співіснують.

Над поверхнею будь-якої твердої речовини, що сублимується, неважко виміряти тиск пари, який залежить від температури і зростає з її підвищенням. Наприклад, за температури 20 °C тиск пари кристалів йоду становить 27 Па, а за температури 114 °C уже досягає 12 007 Па.

Поряд із сублимацією існує і зворотне явище — конденсація пари безпосередньо в тверду фазу. Це явище характерне для тих самих речовин.

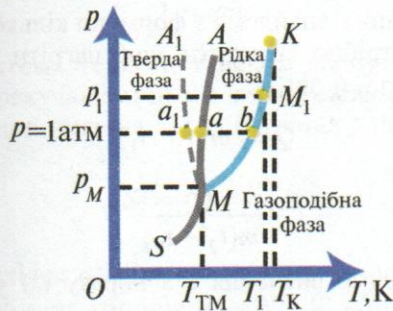
Потрібну для сублимації енергію називають *теплотою сублимації*. Залежність між питомою теплотою сублимації, тиском насиченої пари над твердим тілом і температурою в умовах рівноважного переходу виражає рівняння Клапейрона—Клаузіуса.

Процеси плавлення і сублимації твердих тіл відіграють важливу роль у природі (танення снігу і льоду на поверхні Землі, плавлення мінералів у її надрах); науці і техніці (добування чистих металів, сполук із наперед заданими властивостями, виготовлення деталей машин і апаратів методом вилівання деталей тощо).

7.6. ДІАГРАМИ СТАНІВ. ПОТРІЙНА ТОЧКА

Процеси плавлення і випаровування речовин є фазовими переходами першого роду. Під час розгляду цих процесів було встановлено, що існує залежність між температурою фазового переходу першого роду і тиском у рівноважних станах, що описується первісною функцією $p = f(T)$, похідною якої є рівняння Клапейрона—Клаузіуса. Зобразимо цю функцію графічно в прямокутних координатах (T, p) для станів рівноваги двох співіснуючих фаз: рідина — насичена пара (крива пароутворення), тверде тіло — рідина (крива плавлення) і тверде тіло — насичена пара (крива сублимації) (мал. 7.18).

Розглянемо спочатку двофазну систему рідина — насичена пара, що знаходиться в закритій посудині. Нехай у певний момент часу темпера-



Мал. 7.18

тура системи буде T_1 , тиск насиченої пари p_1 . Цей стан системи в координатах T, p зобразить точка $M_1 (T_1, p_1)$.

З підвищенням температури цієї системи тиск насиченої пари зростатиме. Напрямок кривої пароутворення визначається значенням похідної $\frac{dp}{dT}$ в кожній точці. Оскільки питомий об'єм пари V_p завжди більший за питомий об'єм рідини V_r і питома теплота пароутворення $\lambda > 0$, то, згідно з рівнянням Клапейрона—Клаузіуса,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_p - V_r)} > 0.$$

Тому дотична до кривої в кожній точці утворює гострі кути з віссю T . На мал. 7.18 зображено криву рівноважного стану двофазної системи рідина—пара M_1K . Вона закінчується в критичній точці K .

Якщо температуру системи рідина—насичена пара, що перебуває в стані M_1 , знижуватимемо до температури, за якої рідина почне кристалізуватися, то тиск насиченої пари зменшуватиметься. На мал. 7.18 це зображено ділянкою M_1M кривої пароутворення MM_1K .

В міру подальшого відведення кількості теплоти від системи рідина—пара, яка перебуває в стані M , що відповідає температурі тверднення (кристалізації) рідини T_{TM} , розпочинається перехід рідини в твердий стан. При цьому температура T_{TM} залишається сталою доти, доки вся маса рідини не перейде в твердий стан. Упродовж цього часу тиск насиченої пари залишається сталим і дорівнює ординаті точки M . Коли вся рідина перейде в рідкий стан, над твердим тілом, як і раніше, буде насичена пара. З подальшим охолодженням твердого тіла почне падати тиск насиченої пари, але вже по іншій кривій MS , кривій сублимації, напрямком якої також визначається значенням похідної $\frac{dp}{dT}$, але вже для процесу сублимації. Отже, в точці M сходяться дві криві: SM , яка графічно описує залежність тиску

насиченої пари від температури над речовиною в твердому стані, і крива KM , яка є графічним зображенням залежності тиску насиченої пари від температури над цією речовиною в рідкому стані. Абсциса точки M є температурою плавлення (тверднення) даної речовини. За нижчої від цієї температури пара може перебувати у стані рівноваги лише з твердим тілом, за вищої температури — лише з рідиною. В точці M усі три стани або всі три фази речовини — твердий, рідкий і насичена пара над ними — перебувають у стані рівноваги. Тому точку M називають *потрійною*.

Температура потрійної точки є температурою плавлення речовини, якщо тиск над тілом створює лише його насичена пара. Якщо тиск на тіло збільшувати, то його температура плавлення, як уже доведено, підвищуватиметься, коли питомий об'єм речовини в рідкому стані V_r більший за її питомий об'єм у твердому стані V_t . Температура плавлення речовин, для яких $V_r < V_t$, з підвищенням тиску зменшуватиметься.

Аналогічно побудові кривої пароутворення будують криві плавлення, тобто криві рівноваги двофазної системи тверде тіло—рідина. На мал. 7.18 це криві MA (за $V_r > V_t$, $\frac{dp}{dT} > 0$) і MA_1 (за $V_r < V_t$, $\frac{dp}{dT} < 0$).

Криві пароутворення MK , сублимації MS і плавлення MA (MA_1) поділяють площину (T, p) на три ділянки, які відповідають діапазомам існування речовини в трьох різних стійких фазах: твердій, рідкій і газоподібній. Точка M на діаграмі стану відповідає рівноважному співіснуванню трьох фаз: твердої, рідкої та газоподібної. Цю точку, як уже зазначалося, називають *потрійною*. Для води потрійна точка є основною реперною точкою абсолютної температури $T_T = 273,16$ К, $p_T = 609$ Па.

Оскільки для більшості твердих тіл тиск їхньої насиченої пари дуже низький, то для того, щоб за діаграмами стану визначити температури плавлення і кипіння за нормального (атмосферного) тиску, проведемо горизонтальну штрихову лінію $p = 1$ атм. Точка перетину a (a_1) цієї лінії з кривою плавлення MA (MA_1) відповідає температурі плавлення твердого тіла, точка перетину b з кривою пароутворення MK — температурі кипіння рідини за атмосферного тиску.

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

Задача 7.1. Визначити питомі теплоємності міді, срібла і золота, скориставшись законом Дюлонга і Пті.

Розв'язування

Згідно із законом Дюлонга і Пті добуток питомої теплоємності на молярну масу однаковий для всіх простих хімічних елементів у твердому стані і дорівнює $3R$, тобто

$$c\mu = 3R. \quad (a)$$

Із формули (a) знайдемо питому теплоємність:

$$c = \frac{3R}{\mu}. \quad (б)$$

За періодичною системою елементів Д. І. Менделєєва візьмемо молярні маси міді, срібла і золота:

$$\mu_{Cu} = 63,55 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}; \mu_{Ag} = 107,87 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}; \mu_{Au} = 196,97 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}.$$

За цими даними за формулою (б) знайдемо:

$$c_{Cu} = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^3}{63,55} = 392,3 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right);$$

$$c_{Ag} = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^3}{107,87} = 231,1 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right);$$

$$c_{Au} = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^3}{196,97} = 126,6 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right).$$

Відповідь: $c_{Cu} = 392,3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}; c_{Ag} = 231,1 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$

$$c_{Au} = 126,6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Задача 7.2. За законом Дюлонга і Пті знайти, з якого матеріалу виготовлено металеву кульку масою 100 г, якщо відомо, що для її нагрівання від 20 до 50 °С треба затратити 1185 Дж.

Розв'язування

$m = 100 \text{ г} = 0,1 \text{ кг}$
 $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
 $t_2 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Q = 1185 \text{ Дж}$
 $\mu = ?$

Згідно із законом Дюлонга і Пті для всіх простих хімічних елементів, що перебувають у твердому стані,

$$c\mu = 3R, \quad (a)$$

де c — питома теплоємність речовини; μ — молярна маса простого хімічного елемента, за якою з періодичної таблиці Д. І. Менделєєва визначимо хімічний елемент.

З виразу (a) отримаємо

$$\mu = \frac{3R}{c}. \quad (б)$$

Величину c знайдемо з формули кількості теплоти, яку потрібно затратити, щоб нагріти кульку від температури t_1 до t_2 :

$$Q = cm(t_2 - t_1), \quad (б)$$

звідки

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}. \quad (з)$$

Підставимо значення c з виразу (з) у формулу (б), одержимо

$$\mu = \frac{3Rm(t_2 - t_1)}{Q}. \quad (д)$$

За цією формулою обчислимо:

$$\mu = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 0,1(50 - 20)}{1185} = 63,114 \left(\frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \right).$$

За періодичною таблицею Д. І. Менделєєва встановимо, що таке значення μ приблизно має мідь. Отже, кулька зроблена з міді.

Відповідь: $\mu = 63,114 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$, що відповідає міді Cu.

Задача 7.3. Знайти зміну ентропії при перетворенні 10 г льоду на пару за нормального (атмосферного) тиску. Початкова температура льоду 253 К.

Розв'язування

$m = 10 \text{ г} = 10^{-2} \text{ кг}$
 $T_1 = 253 \text{ К}$
 $T_2 = 273 \text{ К}$
 $T_3 = 373 \text{ К}$
 $c_1 = 2,1 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
 $c_2 = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$

Зміну ентропії описує залежність

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

де S_1 і S_2 — значення ентропії відповідно у першому та другому станах речовини.

$\Delta S = ?$

Загальна зміна ентропії складається з її змін в окремих процесах:

1) внаслідок нагрівання льоду до точки танення зміну ентропії знайдемо так:

$$\delta Q_1 = c_1 mdT,$$

тоді

$$\Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_1 mdT}{T} = c_1 m \ln \frac{T_2}{T_1},$$

де c_1 — питома теплоємність льоду; T_1 — початкова температура льоду; T_2 — температура (точка) танення льоду;

2) внаслідок танення льоду; як відомо, лід тане за сталої температури, в даному разі $T_2 = 273 \text{ К}$, тому кількість теплоти, що витрачається на цей процес,

$$Q_T = qm,$$

де q — питома теплота танення льоду; m — маса льоду; з урахуванням цього виразу можна записати, що внаслідок танення льоду ентропія зміниться на

$$\Delta S_2 = \frac{Q_T}{T_2} = \frac{qm}{T_2};$$

3) внаслідок нагрівання води від температури T_2 до температури кипіння $T_3 = 373$ К:

$$\delta Q_2 = c_2 mdT;$$

зміна ентропії в цьому процесі

$$\Delta S_{2-3} = \int_2^3 \frac{\delta Q_2}{T_3} = \int_2^3 \frac{c_2 mdT}{T} = c_1 m \ln \frac{T_3}{T_2},$$

де c_2 — питома теплоємність води;

4) внаслідок перетворення води на пару; рідина випаровується за сталої температури, яку називають температурою кипіння, у цьому разі $T_{\text{кп}} = T_3 = 373$ К:

$$Q_{\text{вп}} = \lambda m,$$

де λ — питома теплота пароутворення.

Зміна ентропії в цьому процесі

$$\Delta S_4 = \frac{Q_{\text{вп}}}{T_3} = \frac{\lambda m}{T_3}.$$

Загальна зміна ентропії

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{1-2} + \Delta S_2 + \Delta S_{2-3} + \Delta S_4 = \\ &= m \left(c_1 \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{q}{T_2} + c_2 \ln \frac{T_3}{T_2} + \frac{\lambda}{T_3} \right). \end{aligned}$$

Підставивши числові значення, отримаємо:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1 \cdot 10^{-2} \left(2,1 \cdot 10^3 \ln \frac{273}{253} + \frac{3,35 \cdot 10^5}{273} + \right. \\ &\left. + 4,19 \cdot 10^3 \ln \frac{373}{273} + \frac{2,26 \cdot 10^6}{273} \right) = 88 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right). \end{aligned}$$

Відповідь: $\Delta S = 88 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Задача 7.4. Температура плавлення заліза зміниться на 0,012 К внаслідок зміни тиску на 10^5 Па. Знайти, як при цьому змінився об'єм одного кілограма заліза під час плавлення.

Розв'язування

$\Delta T = 0,012$ К	Зміну об'єму одного кілограма заліза під час плавлення знайдемо за рівнянням Клаузіуса—Клапейрона (7.12):
$\Delta p = 10^5$ Па	
$m = 1$ кг	
$\Delta V = V_2 - V_1 = ?$	

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}, \quad (a)$$

де q — питома теплота плавлення заліза, яку беруть із таблиць ($q = 2,72 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$); V_2 — питомий об'єм розплавленого заліза; V_1 — питомий об'єм заліза в твердому стані; T — температура плавлення заліза за нормального тиску ($T = 1803$ К).

З рівняння (a) знайдемо:

$$V_2 - V_1 = \frac{q \Delta T}{T \Delta p}. \quad (б)$$

Підставивши числові значення у вираз (б), отримаємо

$$V_2 - V_1 = \frac{2,72 \cdot 10^5 \cdot 0,012}{1803 \cdot 10^5} = 1,81 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right).$$

Відповідь: $\Delta V = 1,81 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$.

Задача 7.5. Зміна ентропії внаслідок розплавлення 10 кг льоду дорівнює $1,23 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. Знайти, як зміниться температура танення льоду в разі збільшення зовнішнього тиску на 10^5 Па.

Розв'язування

$m = 10$ кг	Зміну температури танення льоду внаслідок підвищення зовнішнього тиску знайдемо за рівнянням Клаузіуса—Клапейрона (7.12):
$\Delta S = 1,23 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$	
$\Delta p = 10^5$ Па	
$\Delta T = ?$	

$$\Delta T = \frac{\Delta p T (V_2 - V_1)}{q}, \quad (a)$$

де q — питома теплота танення льоду; V_2 і V_1 — питомі об'єми відповідно рідкої і твердої фаз; T — температура танення льоду за тиску p ; Δp — збільшення зовнішнього тиску.

Зміну ентропії при таненні твердого тіла визначимо за формулою

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{qm}{T}, \quad (б)$$

де $Q = qm$ — кількість теплоти, яку потрібно затратити, щоб розплавити тверде тіло масою m .

За рівнянням (б) знайдемо значення q і підставимо його у вираз (a).

Одержимо робочу формулу для визначення зміни температури танення льоду в разі підвищення зовнішнього тиску:

$$\Delta T = \frac{\Delta p (V_2 - V_1) m}{\Delta S}. \quad (б)$$

Взявши до уваги, що $V_2 = \frac{1}{\rho_v}$ і $V_1 = \frac{1}{\rho_l}$ (де ρ_v і ρ_l — густини відповідно води і льоду, що дорівнюють 1000 і $900 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$), знайдемо числове значення ΔT за формулою (6):

$$\Delta T = \frac{10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{900} \right) \cdot 10}{1,23 \cdot 10^4} = -9 \cdot 10^{-3} \text{ (К)}.$$

Знак «мінус» означає, що з підвищенням зовнішнього тиску температура танення льоду зменшується.

Відповідь: $\Delta T = -9 \cdot 10^{-3} \text{ К}$.

