

ლექცია #15

მყარი სხეულების სითბოტევადობა

მყარი სხეულის მოდელის სახით განვიხილოთ სწორად აგებული კრისტალური მესერი, რომლის კვანძებშიც ნაწილაკები (ატომები, იონები, მოლეკულები), რომელიც მიიღება მატერიალურ წერტილებად, ირხევიან მათი წონასწორობის მახლობელ მდებარეობაში - *მესერის კვანძებში* - სამ ურთიერთ პერპენდიკულარულ მიმართულებით. ამრიგად, კრისტალური მესერის თითოეულ შემადგენელ ნაწილაკს მიეწერება თავისუფლების სამი რხევითი ხარისხი, რომელთაგან თითოეული თანახმად ენერგიის თანაბრად განაწილების კანონისა თავისუფლების ხარისხების მიხედვით ფლობს kT ენერგიას.

ერთი მოლი მყარი სხეულის შინაგანი ენერგია

$$U_m = 3N_A kT = 3RT,$$

სადაც N_A -ავოგადროს მუდმივაა; $N_A k = R$ - მოლური გაზური მუდმივაა.

მყარი სხეულის მოლარული სითბოტევადობა

$$C_V = dU_m/dT = 3R = 25 \text{ ჯ/(მოლი}\cdot\text{K)} \quad (1)$$

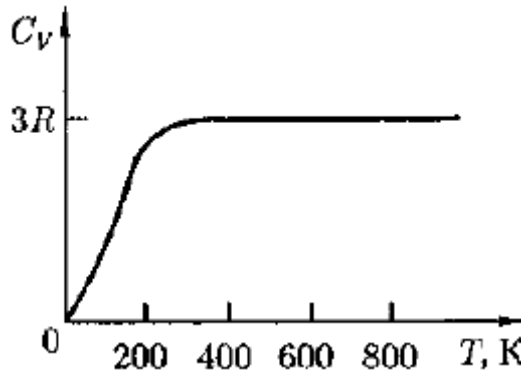
ე.ი. ქიმიურად მარტივი სხეულების მოლარული (ატომური) სითბოტევადობა კრისტალურ მდგომარეობაში ერთნაირია (ტოლია $3R$ -ს) და არაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე. ეს კანონი მიღებულ იქნა ემპირიულად ფრანგი მეცნიერების პ.დიულონგის და ლ.პტის მიერ და ატარებს მათ სახელს.

თუ კი მყარი სხეული წარმოადგენს ქიმიურ ნაერთს (ვთქვათ NaCl), მაშინ ნაწილაკთა რიცხვი ერთ მოლში არ არის ავოგადროს მუდმივის ტოლი, არამედ nN_A , სადაც n ატომების რიცხვია მოლეკულაში (NaCl -სთვის ნაწილაკთა რიცხვი 1 მოლში ტოლია $2N_A$, რადგან 1 მოლი NaCl მოიცავს N_A ატომს Na -სა და N_A ატომს Cl -სა). ამრიგად **მყარი ქიმიური ნაერთის მოლარული სითბოტევადობა**

$$C_V = 3nR \approx 25n \text{ ჯ/(მოლი}\cdot\text{K)},$$

ანუ ტოლია ნაერთის შემადგენელი ელემენტების ატომური სითბოტევადობების ჯამის.

როგორც ცდის შედეგები უჩვენებს, დიულონგისა და პტის კანონი სრულდება საკმარისად კარგი მიახლოებით, თუმცა ზოგიერთი ნივთიერებებისთვის (C , Be , B) დაიკვირვება დიდი გადახრები სითბოტევადობის გამოთვლილი მნიშვნელობებიდან. გარდა ამისა, ცდები უჩვენებს, რომ ისევე როგორც გაზებისთვის, დაბალი ტემპერატურებისას, მყარი სხეულების სითბოტევადობები დამოკიდებულია ტემპერატურაზე (სურ. 1). 0°K -ზე სხეულების სითბოტევადობები პროპორციულია T^3 -ს, და მხოლოდ თითოეული ნივთიერებისათვის მახასიათებელი საკმარისად მაღალი ტემპერატურებისას, სრულდება (1) პირობა.



სურ. 1

მაგალითად, ალმას $3R$ -ის ტოლი სითბოტევადობა გააჩნია 1800°K -ზე ! მაგრამ მყარი სხეულების უმრავლესობისთვის ოთახის ტემპერატურაც კი, უკვე საკმარისად მაღალია. სითბოტევადობების ცდისეული და თეორიული მნიშვნელობების განსხვავება, ახსნილ იქნა ა.ეინშტეინისა და პ.დებაის მიერ სითბოტევადობის ქვანტურ თეორიაზე დაყრდნობით.

აორთქლება, სუბლიმაცია, დნობა და კრისტალიზაცია. ამორფული სხეულები

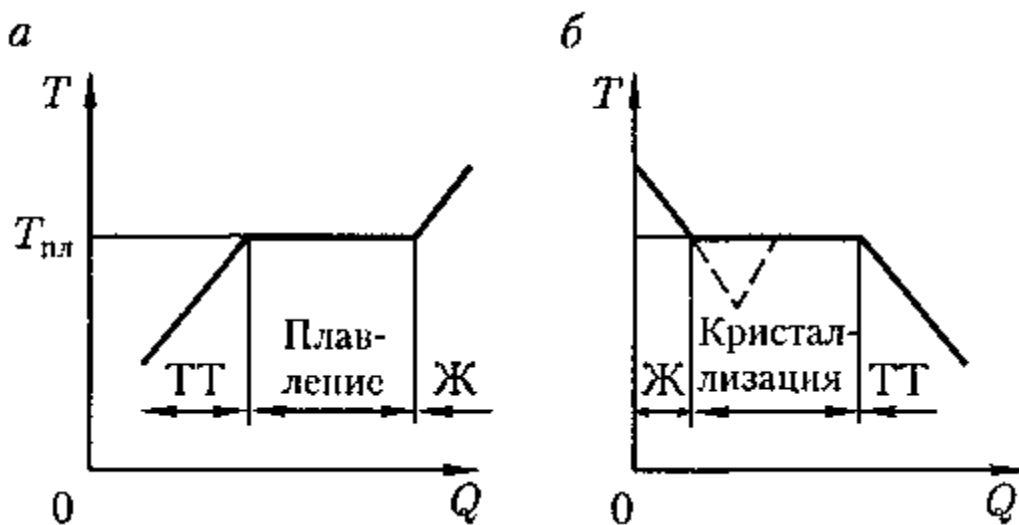
როგორც სითხეებში, ასევე მყარ სხეულებში ყოველთვის არსებობს მოლეკულების გარკვეული რიცხვი, რომელთა ენერგიაც საკმარისია სხვა მოლეკულებთან მიზიდვის დასაძლევად და რომელთაც შეუძლიათ დატოვება სითხის ან მყარი სხეულის ზედაპირის დატოვება და გადასვლა მათ მომცველ სამყაროში. ამ პროცესს სითხისთვის უწოდებენ **აორთქლებას** (ან ორთქლ წარმოქმნას), მყარი სხეულებისთვის კი **სუბლიმაციას** (ან აქროლვას).

სითხეების აორთქლება მიმდინარეობს ნებისმიერ ტემპერატურაზე, მაგრამ მისი ინტენსივობა ტემპერატურის ზრდით იზრდება. აორთქლების პროცესის პარალელურად მიმდინარეობს მისი მაკომპენსირებელი პროცესი ორთქლის კონდენსაცია სითხეში. თუ მოლეკულათა რიცხვი, რომელიც ტოვებს სითხეს დროის ერთეულში ზედაპირის ერთეულიდან, ტოლია მოლეკულათა რიცხვის, რომელიც გადადის ორთქლიდან სითხეში, მაშინ მყარდება აორთქლებისა და კონდენსაციის პროცესებს შორის **დინამიური წონასწორობა**. ორთქლს, რომელიც დინამიურ წონასწორობაშია თავის სითხესთან უწოდებენ **გაჯერებულს**.

მყარი სხეულების უმრავლესობისთვის სუბლიმაციის პროცესი უმნიშვნელოა ჩვეულებრივ ტემპერატურებზე, და ორთქლის წნევაც მყარი სხეულის ზედაპირზე მცირეა; იგი იზრდება ტემპერატურის ზრდით. ინტენსიურად სუბლიმირებს ისეთი ნივთიერებები, როგორიცაა ნაფტალინი, ქაფური, რაც ადვილად შეიმჩნევა მათთვის მახასიათებელი მკვეთრი სუნით. განსაკუთრებულად ინტენსიურად სუბლიმაცია ხდება ვაკუუმში, რაც გამოიყენება სარკეების დასამზადებლად. სუბლიმაციის ცნობილი მაგალითია - ყინულის გარდაქმნა ორთქლად - სველი თეთრეული შრება ყინვაშიც.

თუ მყარ სხეულს გავახურებთ, მაშინ მისი შინაგანი ენერგია (ნაწილაკების რხევის ენერგია მესერის კვანძებში და ამ ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერგია) იზრდება.

ტემპერატურის ზრდისას ნაწილაკების რხევის ამპლიტუდა იზრდება იქამდე, სანამ კრისტალური მესერი არ დაიმსხვრევა - მყარი სხეული დნება. სურ. 2-ზე გამოსახულია მიახლოებითი დამოკიდებულება



სურ. 2

$T(Q)$, სადაც Q -დნობის დროს სხეულის მიერ მიღებული სითბოს რაოდენობაა. მყარი სხეულისთვის სითბოს გადაცემასთან ერთად მისი ტემპერატურა იზრდება, ხოლო დნობის ტემპერატურაზე $T_{\text{ფ}}$ იწყება სხეულის გადსვლა მყარი მდგომარეობიდან თხევადში. $T_{\text{ფ}}$ ტემპერატურა რჩება უცვლელი მანამდე, სანამ მთელი კრისტალი არ დადნება, და მხოლოდ მას შემდეგ უკვე სითბის ტემპერატურა კვლავ იწყებს მატებას.

მყარი სხეულის გახურებას $T_{\text{ფ}}$ -მდე ჯერ კიდევ არ გადაყავს იგი თხევად მდგომარეობაში, რადგანაც ნივთიერების ნაწილაკების ენერგია უნდა იყოს საკმარისი კრისტალური მესერის დასაშლელად. დნობის პროცესში ნივთიერებისთვის გადაცემული სითბო იხარჯება კრისტალური მესერის დაშლაზე სამუშაოს შესრულებაზე, და ამიტომ $T_{\text{ფ}} = \text{const.}$ მთელი კრისტალის დაშლამდე. შემდგომ მიწოდებული სითბო კვლავ მიდის უკვე სითბის ნაწილაკების ენერგიის გაზრდაზე და მისი ტემპერატურა დაიწყებს ზრდას. სითბოს რაოდენობას, რომელიც აუცილებელია 1კგ ნივთიერების გასადნობად უწოდებენ **დნობის ხვედრით სითბოს**.

თუ სითბოს გავაცივებთ, მაშინ პროცესი წავა უკუ მიმართულებით (სურ. 2ბ, Q' სხეულის მიერ კრისტალიზაციის დროს გაცემული სითბოს რაოდენობაა): თავიდან სითბის ტემპერატურა მცირდება, შემდეგ მუდმივ $T_{\text{ფ}}$ ტემპერატურაზე იწყება **კრისტალიზაცია**, რის დამთავრების შემდეგაც კრისტალის ტემპერატურა დაიწყებს კლებას.

ნივთიერების კრისტალიზაციისთვის აუცილებელია ე.წ. **კრისტალიზაციის ცენტრების** არსებობა - ესაა კრისტალური ჩანასახები, რომლებიც შეიძლება იყვნენ არა მარტო ნივთიერების შემქმნელი პატარა კრისტალები, არამედ ასევე მტვერი, მური და ა.შ. სუფთა სითხეში კრისტალიზაციის ცენტრების არ არსებობა აძნელებს მიკროსკოპული კრისტალების წარმოქმნას და ნივთიერება რჩება რა თხევად მდგომარეობაში ცივდება

კრისტალიზაციის ტემპერატურაზე ნაკლებ ტემპერატურამდე, ამ დროს წარმოიქმნება **გადაცივებული სითხე** (სურ. 2ბ-ზე მას შეესაბამება დაშტრიხული მრუდი). ძლიერი გადაცივებისას იწყება კრისტალიზაციის ცენტრების სპონტანური წარმოქმნა და ნივთიერება საკმარისად სწრაფად კრისტალიზირდება.

ჩვეულებრივ ნაღნობის გადაცივება ხდება გრადუსის წილებიდან ათეულ გრადუსებამდე, მაგრამ რიგი ნივთიერებებისთვის მან შეიძლება მიაღწიოს ასეულ გრადუსებს. დიდი სიბლანტის გამო, ძალზე გადახურებული სითხეები კარგავენ დენადობას, ინარჩუნებენ რა, ისევე როგორც მყარი სხეულები, თავის ფორმას. ამ სხეულებმა მიიღეს **ამორფული სხეულების სახელი**; მათ მიეკუთვნებიან ფისი, ცვილი, ლუქი, მინა. ამორფული სხეულები, წარმოადგენენ რა ამრიგად გადაცივებულ სითხეებს, არიან იზოტროპულები, ე.ი. მათი თვისებები ყველა მიმართულებით ერთნაირი არიან; მათთვის ისევე როგორც სითხეებისთვის, ნაწილაკების განლაგებისთვის, მახასიათებელია *ახლო წესრიგი*; მათში, სითხეებისგან განსხვავებით, ნაწილაკთა ძვრადობა დაბალია.

ამორფული სხეულების თავისებურებას წარმოადგენს გარკვეული დნობის წერტილის არ არსებობა, ანუ შეუძლებელია მითითება გარკვეული ტემპერატურის, რომლის ზემოთაც შეიძლება თხევადი მდგომარეობის კონსტატირება, ხოლო ქვემოთ მყარის. ცდებიდან ცნობილია, რომ ამორფულ სხეულებში დროთა განმავლობაში შეიძლება დაკვირვებულ იქნას კრისტალიზაციის პროცესი, მაგ. მინაში წარმოიქმნება მცირე კრისტალები, იგი კარგავს რა გამჭვირვალობას, იწყებს შემღვრევას და გარდაიქმნება პოლიკრისტალურ სხეულად.

დიდი გავრცელებას მიაღწია **პოლიმერებმა** - ორგანულმა ამორფულმა სხეულებმა, რომელთა მოლეკულებიც შედგებიან ერთნაირი, გრძელი მოლეკულარული ჯაჭვებიდან, რომლებიც შეერთებული არიან ქიმიური (ვალენტური) კავშირებით. პოლიმერებს მიეკუთვნებიან როგორც ბუნებრივი (სახამებელი, ცილები, კაუჩუკი, უჯრედისი და სხ.), ასევე ხელოვნური (პლასტმასა, რეზინა, ლავსანი, კაპრონი და სხ.) ორგანული ნივთიერებები.

პოლიმერებს ახასიათებთ სიმტკიცე და ელასტიურობა; ზოგიერთი პოლიმერები უძლებენ 5-10 ჯერ წაგრძელებას პირველადი სიგრძიდან. ეს იმით აიხსნება, რომ გრძელ მოლეკულარულ ჯაჭვებს დეფორმაციისას შეუძლიათ ან დახვევა, ან წაგრძელება სწორ ხაზად. პოლიმერების ელასტიურობა მჟღავნდება მხოლოდ ტემპერატურების გარკვეულ ინტერვალში, რომლის ქვემოთაც ისინი ხდებიან მყარი და მყიფე, ხოლო ზემოთ პლასტიკურები. თუმცა სინთეტური პოლიმერული მასალები შექმნილია ძალზე ბევრი (ხელოვნური ბოჭკოები, ტყავის შემცვლელი, სამშენებლო მასალები, მეტალების შემცვლელნი და ა.შ.), პოლიმერების თეორია დღევანდლამდე სრულად ჯერაც არაა შექმნილი.

I და II გვარის ფაზური გადასვლები

ფაზა ეწოდება ნივთიერების თერმოდინამიკურად წონასწორულ მდგომარეობას, რომელიც თავისი ფიზიკური თვისებებით განსხვავდება იგივე ნივთიერების სხვა შესაძლო წონასწორული მდგომარეობებიდან. თუ ვთქვათ, დახურულ ჭურჭელში იმყოფება წყალი,

მაშინ ეს სისტემა *ორფაზიანია*: თხევადი ფაზა - წყალი, გაზისებური ფაზა - აირის ნარევი წყლის ორთქლთან. თუ წყალში ჩავყრით ყინულის ნატრებს, მაშინ ეს სისტემა გარდაიქმნება სამფაზიანად, რომელშიც ყინული წარმოადგენს მყარ ფაზას.

ხშირად ფაზის ცნება გამოიყენება აგრეგატული მდგომარეობის აზრით, მაგრამ საჭიროა გათვალისწინება, რომ იგი უფრო ფართეა ვიდრე „აგრეგატული მდგომარეობის“ ცნება. ერთი აგრეგატული მდგომარეობის ფარგლებში ნივთიერება შეიძლება იმყოფებოდეს რამდენიმე ფაზაში, რომლებიც თავისი თვისებებით, შემადგენლობით და აგებულებით განსხვავებული არიან (ყინული, მაგალითად, გვხვდება ხუთ განსხვავებულ მოდიფიკაციაში - ფაზაში).

ნივთიერების ერთი ფაზიდან მეორეში გადასვლა - **ფაზური გადასვლა** - ყოველთვის დაკავშირებულია მისი თვისებების ხარისხობრივ ცვლილებებთან. ფაზური გადასვლების მაგალითად შეიძლება გამოგვადგეს ნივთიერების აგრეგატული მდგომარეობის ცვლილება ან გადასვლები, რომლებიც დაკავშირებულ არიან მისი შემადგენლობის, აგებულების და თვისებების ცვლილებასთან (მაგ. კრისტალური ნივთიერების გადასვლა ერთი მოდიფიკაციიდან მეორეში).

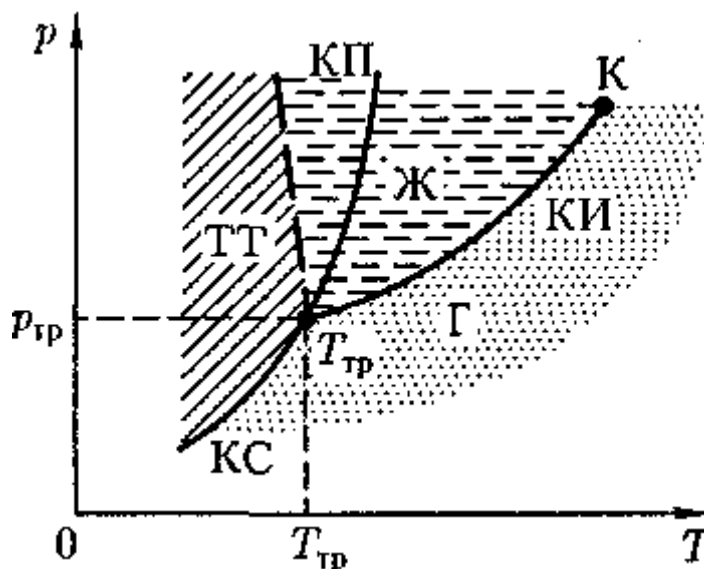
არჩევნ ორი გვარის ფაზურ გადასვლებს. **I გვარის ფაზური გადასვლას** (მაგ. დნობა, კრისტალიზაცია), თან ახლავს სითბოს შთანთქმა ან გამოყოფა, რომელსაც უწოდებენ **ფაზური გადასვლის სითბოს**. I გვარის გადასვლები ხასიათდებიან ტემპერატურის მუდმივობით, ენტროპიისა და მოცულობის ცვლილებით. ამათი ახსნა შეიძლება ასეთნაირად: მაგ. დნობისას სხეულს უნდა მივანოდოთ სითბოს გარკვეული რაოდენობა, რომ გამოვიწვიოთ კრისტალური მესერის დარღვევა. ამ დროს გადაცემული სითბოს რაოდენობა მიდის არა სხეულის გათბობაზე, არამედ ატომთშორის კავშირების დარღვევაზე, ამიტომ დნობა მიმდინარეობს მუდმივ ტემპერატურაზე. მსგავს გადასვლებში - მეტად მოწესრიგებული კრისტალური მდგომარეობიდან, ნაკლებად მოწესრიგებულ თხევად მდგომარეობაში - მოუწესრიგებლობის ხარისხი იზრდება, ე.ი., თანახმად თერმოდინამიკის მეორე საწყისისა, პროცესი დაკავშირებულია **სისტემის ენტროპიის ზრდასთან**. თუ გადასვლა ხდება უკუ მიმართულებით (კრისტალიზაცია), მაშინ სისტემა გამოყოფს სითბოს.

ფაზურ გადასვლებს, რომლებიც არ არიან დაკავშირებული სითბოს გამოყოფასთან ან შთანთქმასთან და მოცულობის ცვლილებასთან, უწოდებენ **II გვარის ფაზურ გადასვლებს**. ეს გადასვლები ხასიათდებიან მოცულობის და ენტროპიის მუდმივობით, მაგრამ ნახტომისებურ ცვლილებით სითბოტევადობისა. მეორე გვარის ფაზური გადასვლები დაკავშირებულია სიმეტრიის ცვლილებასთან: გადასვლის წერტილის ზემოთ სისტემა, როგორც წესი, ფლობს უფრო მაღალ სიმეტრიას, ვიდრე გადასვლის წერტილს ქვემოთ. მეორე გვარის ფაზური გადასვლების მაგალითებს წარმოადგენენ: გარკვეული წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ფერომაგნიტური ნივთიერებების (რკინა, ნიკელი) გადასვლა პარამაგნიტურ მდგომარეობაში; მეტალებისა და ზოგიერთი შენადნობების გადასვლა OK-ის მახლობელ ტემპერატურაზე ზეგამტარულ მდგომარეობაში, რომელიც ხასიათდება ელექტრული წინააღობის ნულამდე ნახტომისებური შემცირებით; ჩვეულებრივი

თხევადი ჰელიუმის (ჰელიუმი I), $T=2,9\text{K}$ -ზე, გადასვლა სხვა თხევად მოდიფიკაციაში (ჰელიუმი II), რომელიც ფლობს ზედენადობის თვისებებს.

მდგომარეობის დიაგრამა. სამმაგი წერტილი

თუ სისტემა ერთკომპონენტიანია, ანუ შედგება ქიმიურად ერთგვაროვანი ნივთიერებისგან ან მისი ნაერთისგან, მაშინ ფაზის ცნება თანხვედრა აგრეგატული მდგომარეობის ცნებას. როგორც ცნობილია, ერთი და იგივე ნივთიერება, დამოკიდებით თანაფარდობისგან, ქაოტიური (სითბური) მოძრაობის თითოეულ თავისუფლების ხარისხზე მოსულ ორმაგ საშუალო ენერგიასა და მოლეკულების ურთიერთქმედების უმცირეს პოტენციალურ ენერგიას შორის შეიზღუბა იმყოფებოდეს სამიდან ერთერთ აგრეგატულ მდგომარეობაში: მყარ, თხევად და გაზისებურში. ეს თანაფარდობა, თავის მხრივ, განისაზღვრება გარე პირობებით- ტემპერატურით და წნევით. შესაბამისად, ფაზური გარდაქმნებიც ასევე განისაზღვრება ტემპერატურისა და წნევის ცვლილებებით.



სურ. 3

ფაზური გარდაქმნების თვალსაჩინოდ წარმოსადგენად გამოიყენება **მდგომარეობის დიაგრამა** (სურ. 3), რომელზედაც p და T კოორდინატებში მოიცემა ფაზური გადასვლების ტემპერატურასა და წნევას შორის დამოკიდებულება მრუდების სახით - აორთქლების (ამ), დნობის (დნ.მ) და სუბლიმაციის (სმ), რომლებიც დიაგრამის ველს ყოფს სამ არედ, რომლებიც შეესაბამებიან მყარი (მყ), თხევადი (თხ) და გაზისებრი (გ) ფაზების არსებობის პირობებს. მრუდებს დიაგრამაზე უწოდებენ **ფაზური წონასწორობის მრუდებს**, მათზე ნებისმიერი წერტილი შეესაბამება ორ თანაარსებული ფაზის წონასწორობის პირობებს: (დდ) მყარი სხეული და სითხე, (და) სითხე და გაზი, (მყ.გ) მყარი სხეული და გაზი.

წერტილს, რომელშიც ეს მრუდები იკვეთება და რომელიც შესაბამისად განსაზღვრავს პირობებს (ტემპერატურას $T_{\text{სგ}}$ და მის შესაბამის $p_{\text{სგ}}$ წონასწორობულ წნევას) ნივთიერების სამი ფაზის ერთდროული წონასწორობი თანაარსებობისა უწოდებენ **სამმაგ წერტილს**. ყველა ნივთიერებას გააჩნია მხოლოდ ერთი სამმაგი წერტილი. წყლის სამმაგ წერტილი

შესაბამება ტემპერატურას $273,16^{\circ}\text{K}$ (ან ტემპერატურას $0,01^{\circ}\text{C}$) და წარმოადგენს ძირითად რეპერულ წერტილს თერმოდინამიკური შკალის ასაგებად.

თერმოდინამიკა იძლევა ერთი და იგივე ნივთიერების ორი ფაზის წონასწორობის მრუდის გათვლის მეთოდს. თანახმად **კლაპეირონ-კლუზიუსის განტოლებისა**, წონასწორული წნევის წარმოებული ტემპერატურით ტოლია

$$dp/dT = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad , \quad (2)$$

სადაც L -ფაზური გადასვლის სითბო; T -გადასვლის ტემპერატურა; $(V_2 - V_1)$ - ნივთიერების მოცულობის ცვლილება პირველი ფაზიდან მეორეში გადასვლისას.

კლაპეირონ-კლუზიუსის განტოლება იძლევა საშუალებას განისაზღვროს წონასწორული მრუდების დახრილობა. რადგანაც L და T დადებითებია, დახრილობა მოიცემა $(V_2 - V_1)$ სხვაობის ნიშნით. სითხეების აორთქლებისა და მყარი სხეულების სუბლიმაციისას ნივთიერების მოცულობა ყოველთვის იზრდება, ამიტომ თანახმად (2)-სა $dp/dT > 0$; შესაბამისად ამ პროცესებში ტემპერატურის გაზრდას მივყავართ წნევის გაზრდასთან და პირიქით. დნობისას ნივთიერებათა უმრავლესობის მოცულობა, როგორც წესი იზრდება, ე.ი. $dp/dT > 0$; შესაბამისად, წნევის გაზრდას მივყავართ დნობის ტემპერატურის ზრდასთან (უწყვეტი ხაზი დმ სურ. 3-ზე). ზოგიერთი ნივთიერებებისთვის კი (H_2O , GE , ჩუგუნი და სხ.) თხევადი ფაზის მოცულობა ნაკლებია მყარი ფაზის მოცულობაზე, ე.ი. $dp/dT < 0$; შესაბამისად წნევის ზრდას თან ახლავს დნობის ტემპერატურის შემცირება (დაშტრიხული ხაზი სურ. 3-ზე).

მდგომარეობის დიაგრამა, რომელიც იგება ექსპერიმენტალურ მონაცემთა ბაზაზე, იძლევა საშუალებას დავასკვნათ, თუ რა მდგომარეობაში იმყოფება მოცემული ნივთიერება გარკვეული p და T -ს შემთხვევაში, და ასევე, თუ რა ფაზური გარდაქმნები მოხდება ამა თუ იმ პროცესისას. მაგ. სურ. 4-ზე გამოსახულ პირობებში, რომელიც შეესაბამება წერტილ 1-ს, ნივთიერება იმყოფება მყარ მდგომარეობაში, წერტილში 2 - გაზისებრში, ხოლო წერტილ 3-ში თხევად და გაზისებრ მდგომარეობებში ერთდროულად.

დავუშვათ, რომ ნივთიერება მყარ მდგომარეობაში, რომელიც შეესაბამება წერტილს 4, განიცდის იზობარულ გახურებას, რომელიც მდგომარეობის დიაგრამაზე გამოსახულია 4-5-6

