

16 ТВЕРДІ ТІЛА

§ 16.1. Характеристика твердих тіл

Найбільш характерною особливістю твердих тіл є збереження ними форми і об'єму. Це означає, що в твердому стані складові частинки тіла знаходяться на таких відстанях одна від одної, що сили взаємодії між ними дуже великі і перешкоджають переміщенню однієї частинки відносно іншої. Відстань між частинками в твердому тілі складає наближено 10^{-10} м, тобто дорівнює розмірам самої частинки.

Тверді тіла поділяють на аморфні і кристалічні, які суттєво відрізняються за своїми властивостями. В аморфному стані частинки твердого тіла знаходяться в неупорядкованій формі, яка подібна до рідкого стану. Типовими представниками аморфних тіл є смоли, пластмаси, гума, скло тощо. Речовини такого типу ведуть себе, як рідини з аномально великою в'язкістю. При підвищенні температури в'язкість їх поступово зменшується і врешті вони набувають властивості рідини – текти.

В кристалічних тілах, на відміну від аморфних, частинки закономірно розміщуються в просторі в сотні і тисячі атомних одиниць, утворюючи просторову кристалічну ґратку. Отже, в кристалічних тілах існує строга повторюваність елементів структури (атома,

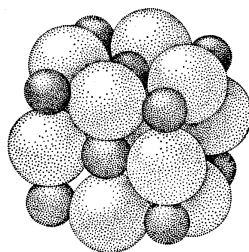
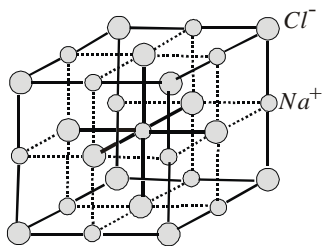


Рис. 16.1

молекули, іона), яка поширюється практично на нескінченне число періодів кристалічної ґратки. На рис. 16.1 наведено просторову кристалічну ґратку кам'яної солі ($NaCl$), яка складається із іонів Na^+ і іонів Cl^- і упаковку іонів Na^+ і Cl^- в такий ґратці.

Елемент просторової ґратки, повторенням якого може бути заповнений весь об'єм тіла, називають **елементарною коміркою**. В якості прикладу на рис. 16.1 і 16.2 наведено елементарні комірки кам'яної солі $NaCl$ і алмазу відповідно.

Одним із важливих наслідків правильного порядку в розміщенні структурних частинок в кристалічних твердих тілах є **анізотропія*** їх основних фізичних властивостей макроскопічного зразка. Зауважимо, що аморфні тіла – **ізотропні**.

Кристалічні тіла, які мають дрібнокристалічну структуру, тобто складаються з великої кількості дрібних кристаликів, що зрослися між собою хаотично, називаються **полікристалічними або полікристалами**. Окремий, великих розмірів кристал називають **монокриста-**

* **Анізотропія** – залежність фізичних властивостей макроскопічного тіла від напрямку.

лом. Монокристали великих розмірів отримують штучним способом за допомогою спеціальних методик.

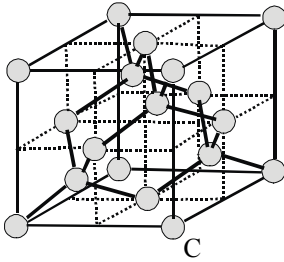


Рис. 16.2

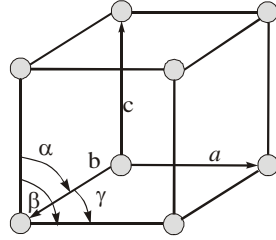


Рис. 16.3

Кристалічні ґратки розрізняють за характером розміщення частинок в просторі і за взаємодією між частинками, які утворюють тверде тіло.

Кристалічні ґратки можна класифікувати за відносною довжиною ребер елементарних комірок і за кутами біля вершин елементарної комірки. Можливі сім, відрізняються за геометрією, елементарних комірок, а значить сім кристалічних систем (сингоній). Позначимо три ребра елементарних комірок через a , b , і c , а три кути біля її вершин через α , β і γ , як показано для кубічної системи на рис. 16.3. Значення цих параметрів для семи кристалічних систем наведені в табл. 16.1; відповідні елементарні комірки зображені на рис. 16.4.

Сім можливих кристалічних систем			Таблиця 16.1
Система	Довжина осей	Кристаліграфічні кути	Приклади
Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, Cu
Тетрагональна	$a = b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO ₂ , Sn (біле)
Ромбічна	$a; b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	K ₂ SO ₄ , I ₂
Ромбоєдрична, або тригональна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Al ₂ O ₃ , As, Bi
Моноклінна	$a; b; c$	$\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$	S
Триклінна	$a; b; c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K ₂ Cl ₂ O ₇
Гексагональна	$a = b; c$	$\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	C (графіт)

Коли **вузли*** розміщені у вершинах ґратки, то вона називається **примітивною** P та R (рис. 16.4).

У моноклінній і ромбічній системах, крім примітивної, є **базоцентрована** ґратка (C). У цій ґратці вузли, крім вершин, розміщені в центрах двох протилежних граней.

У ромбічній, тетрагональній та кубічній системах існують **об'ємноцентровані** ґратки (D). У них вузли, крім вершин, розміщені в центрі ґратки.

Крім того, у ромбічній та кубічній системах є ще **гранецентровані** ґратки (F). В таких ґратках вузли розміщені у вершинах і в центрі кожної грані.

* Місця, де знаходяться частинки в кристалічній ґратці, називають **вузлами**.

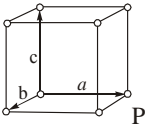
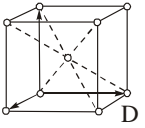
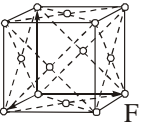
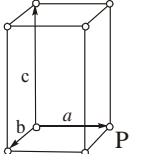
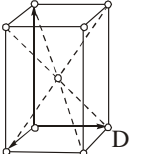
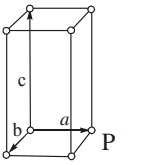
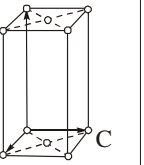
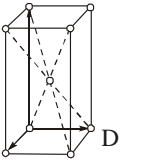
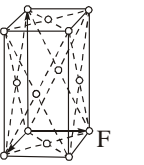
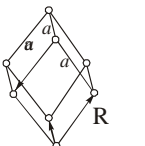
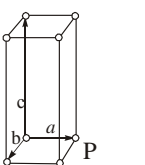
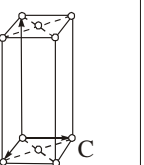
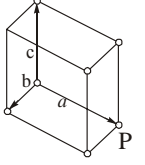
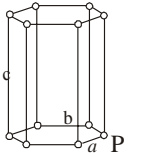
Кубічна				
Тетрагональна				
Ромбічна				
Тригональна (ромбо-едрична)				
Моноклінна				
Триклінна				
Гексагональна				

Рис. 16.4

§ 16.2. Сили зв'язку в твердих кристалічних тілах

За характером взаємодії між частинками, тобто за типом зв'язку між ними, розрізняють чотири типи кристалічних тіл: **іонні, атомні, металічні і молекулярні.**

Іонні кристали. У вузлах кристалічної ґратки іонних кристалів знаходяться позитивні і негативні іони, які втримуються разом силами електростатичного притягання. Такий зв'язок

називають **іонним** або **гетерополярним**. Іонний зв'язок є типовим для неорганічних сполук.

Іонний зв'язок досить сильний. Він становить величину порядку 10^5 Дж/моль. Про велику міцність іонного зв'язку свідчить малий коефіцієнт теплового розширення та висока температура плавлення. Іонні кристали володіють малою електропровідністю при низьких температурах, доброю іонною електропровідністю при високих температурах і сильним поглинанням інфрачервоного випромінювання. В якості прикладу іонного кристала може служити кам'яна сіль, в якій позитивні іони натрію (Na^+) і негативні іони хлору (Cl^-) утворюють просту кубічну ґратку (рис. 16.1).

Атомні кристали, як вказує і сама назва, побудовані із атомів. Атомні або гомеополярні ґратки утворюються за наявності так званого **гомеополярного** або **ковалентного зв'язку**.

Ковалентний (або гомеополярний) хімічний зв'язок виникає між двома атомами за рахунок утворення спільної пари валентних електронів по одному від кожного атома. Таким зв'язком, наприклад, зв'язані атоми в молекулах H_2 , N_2 , O_2 тощо. Типовими кристалами з ковалентним зв'язком є алмаз, графіт, сульфід цинку, сірка. До них належать і напівпровідники. У вузлах кристалічної ґратки таких кристалів розміщені нейтральні атоми.

Ковалентний зв'язок заради простоти проілюструємо на прикладі молекули водню H_2 , яка є однією із найпростіших молекул. Молекула водню складається із двох протонів і двох електронів (рис. 16.5).

Протони на рис. 16.5 позначені літерами a і b , а електрони – цифрами 1 і 2. В даний момент часу відстань r між атомами водню така, що атоми можна вважати ізольованими. При зменшенні відстані r ступінь перекриття електронних хмаринок атомів збільшується, тобто збільшується імовірність переходу електрона до “чужого” протона (ядра). Можна зблизити атоми настільки, що говорити про належність електрона 1 протону a і електрона 2 – протону b , втрачає зміст. В цьому випадку виникає новий стан, в якому обидва електрони належать одночасно обидвом протонам. Такі електрони називають усупільненими. При усупільненні

електронів відбувається втягування електронних хмаринок в простір між атомами, де електронна густина буде більша ніж поблизу ядра (рис. 16.6).

Поява стану з підвищеною густиною електронної хмаринки в міжядерному просторі викликає зменшення енергії системи і призводить до виникнення сил притягання між ядрами.

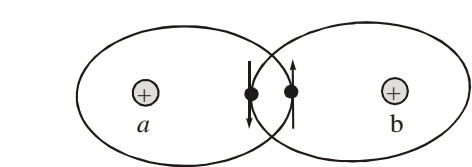


Рис. 16.5

зменшенні відстані r ступінь перекриття електронних хмаринок атомів збільшується, тобто збільшується імовірність переходу електрона до “чужого” протона (ядра). Можна зблизити атоми настільки, що говорити про належність електрона 1 протону a і електрона 2 – протону b , втрачає зміст. В цьому випадку виникає новий стан, в якому обидва електрони належать одночасно обидвом протонам. Такі електрони називають усупільненими. При усупільненні

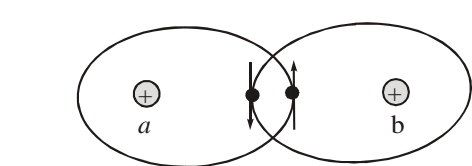


Рис. 16.6

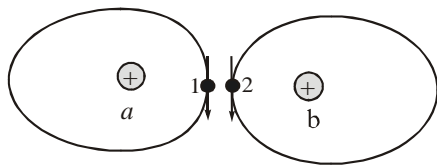


Рис. 16.7

Ковалентний зв'язок виникає внаслідок обміну атомами електронами і має квантову природу. Сили такого характеру називаються **обмінними силами**, а їх енергія – **обмінною енергією**.

Для утворення молекули H_2 орієнтація спінів усупільнених електронів повинна бути антипаралельна (рис. 16.6), в противному випадку електронні хмаринки атомів будуть відштовхуватися і молекула не виникне (рис. 16.7).

Подібним чином можна собі уявити зв'язок атомів в атомних ґратках. Типовим прикладом ковалентного зв'язку є зв'язок атомів вуглецю в кристалі алмазу, в якому кожний атом

утворює чотири ковалентні зв'язки, віддаючи для усупільнення кожному із них один із своїх

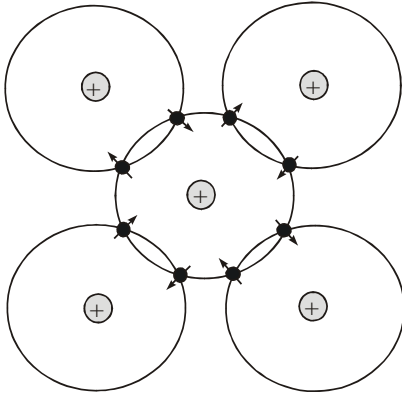


Рис. 16.8

валентних електронів, одержуючи другий електрон від сусіднього атома (рис. 16.8). До ковалентних кристалів відносяться кремній (Si), германій (Ge), сіре олово (α – Sn) та ряд сполук BeO, GaCs тощо.

Ковалентний зв'язок достатньо сильний, що свідчить про велику енергію зв'язку. Для кристалів з ковалентним зв'язком характерні висока механічна міцність, твердість і висока температура плавлення. Ковалентний зв'язок характеризується явно вираженою властивістю направленості, що зумовлено особливістю розподілу електронної густини атомів.

Кристалів з чисто ковалентним зв'язком небагато.

Металічні кристали. Для металічних атомів характерним є невелика кількість у них валентних електронів, які мають малу енергію іонізації. Тому, при

утворенні металічних кристалів із газової або рідкої фаз всі атоми в металі віддають “в колективне користування” свої валентні електрони і атоми перетворюються в позитивно заряджені іони. В результаті всі валентні електрони приблизно рівномірно розподілені в просторі між атомними остовами і можуть “вільно” рухатися по кристалічній ґратці (рис. 16.9). Хаотичний рух “вільних” електронів в першому наближенні нагадує рух молекул ідеального газу. Тому сукупність “вільних” електронів в металі часто називають “електронним газом” і при розрахунках до нього застосовують формули, отримані для ідеального газу.

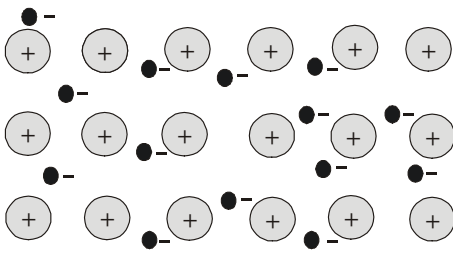


Рис. 16.9

Хімічний зв'язок у металах зумовлюється силами взаємодії електронного газу з позитивно зарядженими іонами, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки. Енергія металічного зв'язку значно менша, ніж у ковалентних і іонних кристалів. Підтвердженням цього є більш низька температура плавлення металів, ніж іонних і ковалентних кристалів.

Наявність високої концентрації вільних (колективізованих) електронів зумовлює високу електропровідність і теплопровідність металів.

Молекулярні кристали. У вузлах кристалічної ґратки молекулярних кристалів знаходяться стійкі, певним чином орієнтовані молекули, які у вузлах ґратки втримуються достатньо слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Природа цих сил зводиться до взаємодії між молекулярними диполями. Прикладами молекулярних кристалів є лід, нафталін, твердий азот і більшість органічних сполук.

Ван-дер-ваальсові сили є слабкими силами. Тому вони легко руйнуються тепловим рухом і, як наслідок, молекулярні кристали мають низьку температуру плавлення.

В таблиці 16.2 наведені основні характеристики чотирьох типів кристалів.

Насамкінець, зауважимо, що практично немає речовин, які б характеризувалися тільки одним типом зв'язку. В кристалічних ґратках більшості речовин одночасно діють різні типи зв'язку, але один із них може бути домінуючим. Наприклад, у графіті одночасно діють три типи зв'язку: ковалентний і металевий в межах одного шару, а між шарами діють сили Ван-дер-Ваальса. Уявлення про складові зв'язку в деяких солях срібла наведено в таблиці 16.3.

Типи кристалічних твердих тіл

Таблиця 16.2

Тип кристалу	Частинки, які утворюють ґратку	Сили, які діють в кристалі	Властивості
Іонний	Іони	Електростатична взаємодія	Висока температура плавлення, хрупкість
Атомний (ковалентний)	Атоми, або групи атомів	Ковалентні зв'язки	Дуже висока температура плавлення, дуже висока твердість
Металічний	Позитивні іони	Притягання між електронним газом і позитивними іонами	Температура плавлення і твердість змінюються в широких межах. Високі електро- і теплопровідність
Молекулярний	Молекули	Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольні	Низька температура плавлення, низька твердість

Таблиця 16.3

Сполука	Відсоток зв'язку	
	ковалентного	іонного
Ag F	10	90
Ag Cl	24	76
Ag Br	26	74
Ag I	46	54

§ 16.3. Теплоємність твердих тіл

Особливістю твердого тіла, на відміну від газу і рідини, є те, що його атоми коливаються біля положень рівноваги у вузлах кристалічної ґратки. Кожний атом може незалежно коливатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, являючись відносно цього напрямку лінійним осцилятором.

При підведенні теплоти до тіла вона витрачається на збільшення енергії коливань осциляторів, яка складається із кінетичної і потенціальної енергії. Оскільки ці коливання гармонічні, то кінетична енергія коливань осциляторів дорівнює їх потенціальній енергії. Тоді, згідно з законом розподілу енергії теплового руху за ступенями вільності кожний осцилятор володіє енергією

$$W = W_k + W_n = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT. \quad (16.1)$$

Якщо тіло складається із N_A атомів, то його повна внутрішня енергія буде дорівнювати

$$W = 3N_A kT = 3RT, \quad (16.2)$$

де N_A – число Авогадро, $R = N_A k$ – універсальна газова стала, число 3 – означає число ступенів вільності. Тоді

$$C_V = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V = 3R = 25 \text{ Дж}/(K \cdot \text{моль}). \quad (16.3)$$

Отже, молярна теплоємність твердих тіл не залежить ні від природи тіла, ні від температури і є однаковою для всіх тіл. Це твердження називається законом Дюлонга і Пті*.

Закон Дюлонга і Пті наближено виконується для багатьох твердих тіл при температурах, близьких до кімнатної та вищих. Однак, при низьких температурах теплоємність всіх твердих тіл швидко зменшується, прямує до нуля при абсолютному нулі температури. На рис. 16.10 наведена експериментальна крива залежності теплоємності C_V від температури для міді і свинцю. Отже, закон Дюлонга і Пті на досліді не підтверджується і не пояснює температурної залежності теплоємності.

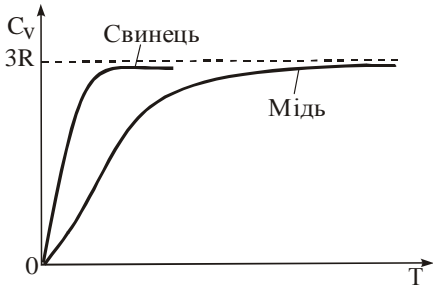


Рис. 16.10

Закон Дюлонга і Пті є наслідком рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності. Тому відхилення закону Дюлонга і Пті від даних, отриманих експериментально при низьких температурах, очевидно є свідченням, що гіпотеза про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності є наближеною. Спостережувану на досліді температурну залежність теплоємності можна пояснити на основі квантово-механічних уявлень.

А. Ейнштейн запропонував розглядати кожний атом як гармонічний осцилятор, якому властиві лише строго певні дискретні значення енергії, тобто

$$W = nh\nu, \quad (16.4)$$

де n – будь-яке ціле число, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – стала Планка, ν – частота коливання осцилятора. Тоді середня енергія коливального руху атома дорівнює

$$\langle W \rangle = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (16.5)$$

Тут число 3 означає число ступенів вільності. Якщо тверде тіло складається з N_A атомів, то його енергія дорівнюватиме

$$W = \frac{3N_A h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (16.6)$$

Тоді

$$C_V = \left(\frac{dW}{dT} \right)_V = 3N_A k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}, \quad (16.7)$$

або

* Дюлонг П.Л. (1785 – 1938) – французький фізик і хімік.
Пті А.П. (1791 – 1820) – французький фізик.

$$C_V = 3R \frac{(h\nu/kT)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}. \quad (16.8)$$

При високих температурах ($kT \gg h\nu$) формула (16.8) перетворюється в формулу (16.3), тобто $C_V = 3R$ (закон Дюлонга і Пті), а при $T = 0$ теплоємність дорівнює нулю, у повній відповідності з досвідом.

§ 16.4. Плавлення, кристалізація, сублімація

Тверді тіла, як відомо, зберігають свою форму і об'єм. Атоми або молекули, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, здійснюють коливання навколо своїх положень рівноваги. При нагріванні твердого тіла амплітуда коливань атомів збільшується, що призводить до послаблення міжатомних зв'язків і, як наслідок, до руйнування кристалічної ґратки, тобто відбувається процес плавлення (перехід від твердого стану до рідкого). Температура, при якій відбувається цей перехід, називається **температурою плавлення**. Незважаючи на те, що тіло отримує теплоту, температура, при якій тіло плавиться, залишається сталою доти, поки тіло повністю не перетвориться в рідину. Отже, плавлення – це рівноважний фазовий перехід твердого кристалічного тіла в рідкий стан (тверде тіло \rightarrow рідина), який супроводжується поглинанням теплоти. Нехай кількість теплоти, яка необхідна для плавлення тіла масою m , рівна Q . Тоді

$$L = \frac{Q}{m} \quad (16.8)$$

називають **питомою теплотою плавлення**. Питома теплота плавлення – це така кількість теплоти, яка необхідна для перетворення одиниці маси речовини в рідину без зміни температури. Залежить питома теплота плавлення тільки від природи речовини. Одиницею вимірювання питомої теплоти плавлення є Дж/кг. Так, наприклад, для перетворення 1 кг льоду при 0°C у воду при тій же температурі необхідно затратити 333,7 кДж/кг.

В таблиці 16.4 наведена температура плавлення і питома теплота плавлення для деяких речовин.

Таблиця 16.4

Речовина	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$L, \text{кДж/кг}$
Алюміній	660,1	397,1
Бензол	5,53	128,1
Вода	0,00	333,7
Водень	-259,2	58,6
Гліцерин	18,4	201,1
Залізо чисте	1535	277,1
Золото	1063	65,7
Мідь	1083	205
Ртуть	-38,87	11,8
Срібло	960,8	104,5
Цинк	419,5	111

Кристалізація – процес, зворотний плавленню. Вона відбувається при тій же температурі, що і плавлення. При кристалізації вивільняється теплота, яка дорівнює теплоті, отриманій при плавленні. На рис. 16.11 наведено криві кінетики нагрівання і охолодження кристалічного твердого тіла.

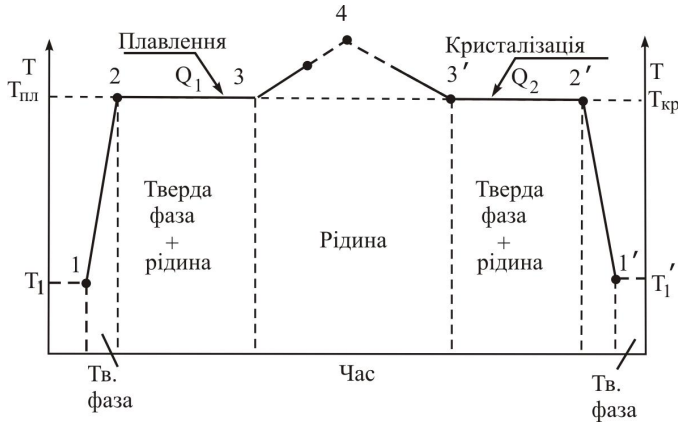


Рис. 16.11

Як видно із рис. 16.11, спочатку температура твердого тіла зростає, а потім, досягнувши значення $T = T_{\text{пл}}$, залишається сталою до тих пір, поки не розплавиться вся речовина. Після того температура знову починає підвищуватися.

При остиганні температура речовини буде знижуватися і, досягнувши значення $T = T_{\text{кр}}$, розпочнеться процес кристалізації і після того, як він закінчиться, температура буде знову знижуватися, але тепер уже твердого тіла.

Із рис. 16.11 видно, що при кристалізації і плавленні тверда і рідка фази існують одночасно і контактують між собою.

В процесі плавлення енергія витрачається на руйнування кристалічної ґратки і переходить у внутрішню енергію речовини. Ця енергія вимірюється теплотою Q_1 ; при кристалізації виділяється також енергія, яка вимірюється теплотою кристалізації Q_2 , і, як відмічено вище, $Q_1 = Q_2$.

Одночасно з кристалізацією і плавленням відбувається зміна об'єму а, значить, і густини. Густина більшості речовин при плавленні зменшується, а при кристалізації збільшується. Виключення складає тільки вода, густина якої при кристалізації зменшується приблизно на 9 %, тому лід плаває на воді.

Тверде тіло може утворитися не тільки шляхом кристалізації рідини, але і шляхом конденсації газу (пари) в кристал, оминувши рідку фазу, і, навпаки, при нагріванні твердого тіла при відповідному тиску воно не плавиться, а відразу, минувши рідкий стан, переходить в газоподібний стан. Перехід речовини з твердого стану в газоподібний, минуючи рідкий стан, називається **сублімацією**.

Кристалізація із газоподібного стану та сублімація також відбуваються при певній сталій температурі і супроводжуються виділенням (при кристалізації) або поглинанням (при сублімації) теплоти, яка дорівнює сумі теплот плавлення та випаровування. Питомою теплою сублімації є величина, яка дорівнює кількості теплоти, необхідної для перетворення одиниці маси твердого тіла в пару з такою самою температурою. Теплота сублімації дорівнює теплоті конденсації.

§ 16.5. Діаграма стану

Як показано вище, будь-яка речовина, залежно від зовнішніх умов, і насамперед від тиску і температури, може перебувати в твердому, рідкому або газоподібному станах. То-

му для кожної речовини можна побудувати так звану **діаграму стану** або **фазову діаграму** в координатах $P - T$, за якою легко визначити, в якому стані перебуватиме речовина і що з нею станеться за тих чи інших умов. Для більшості речовин діаграма стану має вигляд, зображений на рис. 16.12. Головною особливістю діаграми стану є так звана **потрійна точка (точка R)**. В цій точці знаходяться в рівновазі одночасно газ, рідина і тверда фаза. Потрійній точці відповідає певна температура T_R і тиск P_R . Наприклад, для води тиск і температура потрійної точки відповідно рівні $P_R = 6 \text{ Па}$ і $T_R = 0,01^\circ \text{C}$, для вуглекислоти $P_R = 5,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_R = -56,55^\circ \text{C}$. Крива MR є **кривою сублімації**. При відповідних значеннях P і T здійснюється перехід газ – тверде тіло (і навпаки), минаючи рідкий стан. В точках кривої MR співіснують газ і тверде тіло в рівновазі.

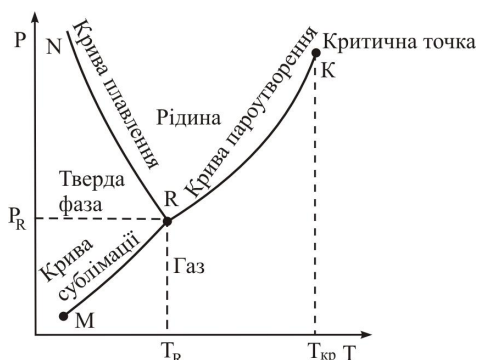


Рис. 16.12

Крива RK відділяє газ від рідини, тобто є кривою переходу газу в рідину (і навпаки). В точках кривої RK газова фаза і рідина співіснують в рівновазі. Крива рівноваги газ – рідина закінчується в точці K , яку називають **критичною точкою**. В точці K зникає відмінність між рідиною і газом. Температура, яка відповідає критичній точці, називається **критичною температурою T_K** . Вище критичної температури перетворити газ в рідину неможливо.

Крива RN відділяє тверде тіло від рідини, тобто є кривою переходу тіла в рідину (і навпаки). В точках кривої RN тверда і рідка фаза співіснують в рівновазі.

Криві MR , RK і RN визначають так звані фазові переходи, які можна здійснювати при сталому тиску, змінюючи температуру, і, навпаки, при сталій температурі, змінюючи тиск. Зазвичай, в загальному випадку можна змінювати обидва параметри.

Діаграми станів реальних речовин, як правило, складніші, ніж наведена вище діаграма (рис. 16.12). Чимало хімічно однорідних речовин мають кілька твердотільних фаз, які відрізняються кристалічною будовою, магнітними або електричними властивостями. Ще складніші діаграми станів речовини, які є сумішшю кількох сортів атомів або молекул.