

Лекция 15 Фазовые переходы и термодинамика растворов

1. Фазы и фазовые переходы. Правило фаз Гиббса.
2. Условия равновесия двух фаз химически однородного вещества.
3. Диаграмма состояния. Тройная точка. Равновесие трёх фаз химически однородного вещества.
4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы.
5. Растворы и их основные характеристики. Закон Рауля. Закон Генри. Диаграммы растворимости.

Фаза – однородная по своему составу и свойствам часть вещества.

Фазовый переход (фазовое превращение) в термодинамике — переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. С точки зрения движения системы по фазовой диаграмме при изменении её интенсивных параметров (температуры, давления и т. п.), фазовый переход происходит, когда система пересекает линию, разделяющую две фазы. Поскольку разные термодинамические фазы описываются различными уравнениями состояния, *всегда можно найти величину, которая скачкообразно меняется при фазовом переходе.* Поскольку разделение на термодинамические фазы — более мелкая классификация состояний, чем разделение по агрегатным состояниям вещества, то далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Однако любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход. Наиболее часто рассматриваются фазовые переходы при изменении температуры, но при постоянном давлении (как правило равном 1 атмосфере). Именно поэтому часто употребляют термины «точка» (а не линия) фазового перехода, температура плавления и т. д. Разумеется, фазовый переход может происходить и при изменении давления, и при постоянных температуре и давлении, но при изменении концентрации компонентов (например, появление кристалликов соли в растворе, который достиг насыщения).

Классификация фазовых переходов. При фазовом переходе первого рода скачкообразно изменяются самые главные, первичные экстенсивные параметры: удельный объём (т.е. плотность), количество запасённой внутренней энергии, концентрация компонентов и т. п. Подчёркнём: имеется в виду скачкообразное изменение этих величин при изменении температуры,

давления и т. п., а не скачкообразное изменение во времени. Наиболее распространённые примеры фазовых переходов первого рода:

- 1 Плавление и затвердевание;
- 2 Кипение и конденсация;
- 3 Сублимация и десублимация.

При фазовом переходе второго рода плотность и внутренняя энергия не меняются, так что невооружённым глазом такой фазовый переход может быть незаметен. Скачок же испытывают их вторые производные по температуре и давлению: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, различные восприимчивости и т. д. Фазовые переходы второго рода происходят в тех случаях, когда меняется симметрия строения вещества (симметрия может полностью исчезнуть или понизиться). В настоящее время принято говорить не об изменении симметрии, но о появлении в точке перехода параметра порядка, равного нулю в менее упорядоченной фазе и изменяющегося от нуля (в точке перехода) до ненулевых значений в более упорядоченной фазе. Наиболее распространённые примеры фазовых переходов второго рода:

- 1 Прохождение системы через критическую точку;
- 2 Переход парамагнетик-ферромагнетик или парамагнетик антиферромагнетик (параметр порядка — намагниченность);
- 3 Переход металлов и сплавов в состояние сверхпроводимости (параметр порядка — плотность сверхпроводящего конденсата);
- 4 Переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние (п.п. — плотность сверхтекучей компоненты);
- 5 Переход аморфных материалов в стеклообразное состояние.

Современная физика исследует также системы, обладающие фазовыми переходами третьего или более высокого рода. В последнее время широкое распространение получило понятие квантовый фазовый переход, т.е. фазовый переход, управляемый не классическими тепловыми флуктуациями, а квантовыми, которые существуют даже при абсолютном нуле температур, где классический фазовый переход не может реализоваться вследствие теоремы Нернста.

Динамика фазовых переходов. как сказано выше, под скачкообразным изменением свойств вещества имеется в виду скачок при изменении температуры и давления. В реальности же, воздействуя на систему, мы изменяем не эти величины, а её объем и её полную внутреннюю энергию. Это изменение всегда происходит с какой-то конечной скоростью, а

значит, что для того, чтобы «покрыть» весь разрыв в плотности или удельной внутренней энергии, нам требуется некоторое конечное время. В течение этого времени фазовый переход происходит не сразу во всём объёме вещества, а постепенно. При этом в случае фазового перехода первого рода выделяется (или забирается) определённое количество энергии, которая называется теплотой фазового перехода. Для того, чтобы фазовый переход не останавливался, требуется непрерывно отводить (или подводить) это тепло, либо компенсировать его совершением работы над системой. В результате, в течение этого времени точка на фазовой диаграмме, описывающая систему, «замирает» (т.е. давление и температура остаются постоянными) до полного завершения процесса.

Основные понятия. В термодинамике вводится понятие *фазы* как совокупности однородных по своим свойствам частей макроскопической системы, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии. Если при некоторой температуре T_1 (рис. 16.2, а) в закрытом сосуде ($V = \text{const}$) находится вода в равновесии с паром, т. е. *двухфазная система*, то при квазистатическом понижении температуры в некоторый момент времени в сосуде при $T_2 = 273,15 \text{ K}$ ($t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) появятся кристаллики льда и система станет *трехфазной* (рис. 16.2, б). Параметры состояния, в котором сосуществуют в равновесии три фазы, определяют *тройную точку данного вещества*. При дальнейшем понижении температуры система вновь становится двухфазной (рис. 16.2, в), состоящей в нашем случае из льда (твёрдая фаза) и пара (газовая фаза). Кроме упомянутых равновесий, возможно ещё равновесие между жидкостью и твёрдым телом, а в некоторых случаях и между различными модификациями кристаллов (полиморфные превращения).

Таким образом, в однокомпонентной системе ($K=1$), состояние которой характеризуется тремя параметрами (p, V, T), могут быть реализованы три однофазных состояния ($\Phi = 1$, газ, жидкость, твёрдое тело), три двухфазных состояния ($\Phi = 2$, см. табл. 16.1) и одно трехфазное ($\Phi = 3$) состояние. Гиббс установил, что число фаз Φ , число компонентов смеси K и число C независимо изменяемых параметров системы (C - число термодинамических степеней свободы) удовлетворяют следующему соотношению:

$$C = K - \Phi + 2 \text{ — правило фаз Гиббса}$$

(2.1)

Число степеней свободы C не может быть отрицательным ($C \geq 0$) и, следовательно, возможное число сосуществующих фаз

$$\Phi \leq K + 2$$

(2.2)

Таблица 2.1 – Правило фаз Гиббса

Вид равновесия	Характеристики состояния системы		
	K=1 – чистая система		
	Ф	С	Независимо изменяемые параметры
<p>Однофазное:</p> <p>газ</p> <p>жидкость</p> <p>твердое тело</p>	1	2	$p, V \Rightarrow T = f(p, V)$ $V, T \Rightarrow p = f(V, T)$ $p, T \Rightarrow V = f(p, T)$
<p>Двухфазное:</p> <p>газ-жидкость</p> <p>газ-твердое тело</p> <p>жидкость-твердое тело</p>	2	1	$p \Rightarrow V = f_1(p), T = f_2(p)$ $V \Rightarrow p = f_1(V), T = f_2(V)$ $T \Rightarrow V = f_1(T), p = f_2(T)$
<p>Трехфазное:</p> <p>газ-жидкость-твердое тело</p>	3	0	—

В однофазном состоянии системы, которое характеризуется тремя параметрами (p, V, T) , имеется возможность независимо изменять одновременно любые два ($C = 2$) из трех параметров. На термодинамической pVT -диаграмме этому состоянию соответствует некоторая трехмерная область. Двухфазное состояние системы задается одной независимой переменной ($C = 1$), поэтому двухфазному состоянию отвечает некоторая линия в пространстве $p - V - T$. Эта линия называется *кривой сосуществования* того или иного двухфазного состояния.

При $C = 0$ (трехфазное состояние) нет возможности изменять ни один параметр. Это означает, что такое равновесие возможно только в некоторой точке (тройная точка), т. е. при определенных значениях температуры $T_{тр}$, объема $V_{тр}$ и давления $p_{тр}$.

Диаграмма фазового состояния однокомпонентной системы в проекциях на плоскости $p - V$ и $p - T$ схематично изображена сплошной линией (рис. 2.2, а, б).

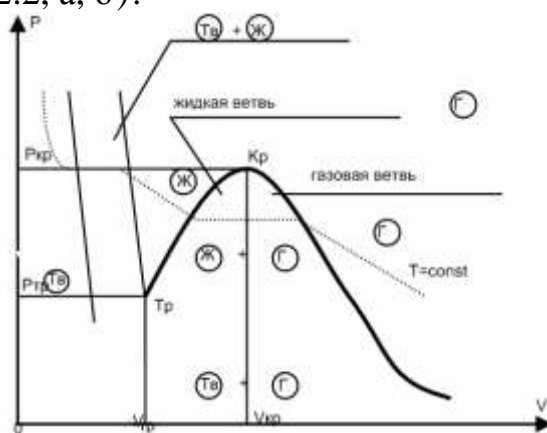


Рисунок 2.2, а

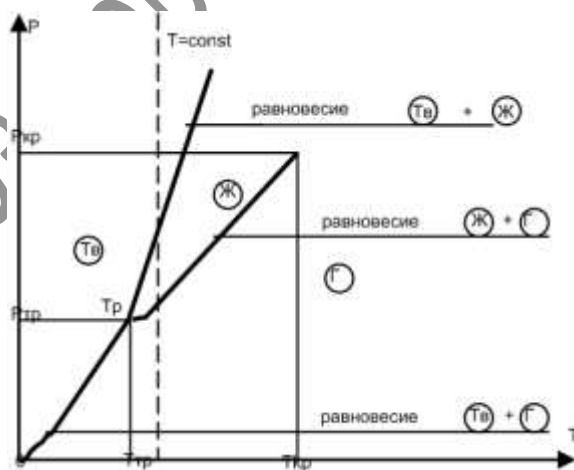


Рисунок 2.2, б

Пунктирная линия определяет ход изотермы с заданной температурой T , большей температуры $T_{тр}$ для тройной точки, но меньшей, чем температура $T_{кр}$ (рис. 2.2,б), которая соответствует точке K_p диаграммы. В

этой точке заканчивается кривая сосуществования для двухфазного равновесия жидкость — газ, которая на плоскости $p - V$ (рис. 2.2, а) представляет собой кривую с максимумом при объеме $V = V_{кр}$. Точка Кр называется *критической точкой*, поскольку в данном состоянии ($p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$) свойства сосуществующих жидкой и газообразной фаз совпадают. Эта точка делит кривую сосуществования равновесия жидкость — газ на жидкую (левую) и газовую (правую) пограничные ветви.

При температуре $T > T_{кр}$ возможно только равновесие твердое тело — жидкость, а при температуре $T < T_{тр}$ реализуется только равновесие твердое тело — газ.

Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Наличие двух и трехфазных равновесий в системе означает, что возможны превращения, в которых вещество из состояния 1, отвечающего одной сосуществующей фазе, переходит в состояние 2 с параметрами p , V , T другой фазы. При этом может выделяться либо поглощаться определенное количество теплоты ΔQ , которая называется *теплотой фазового перехода*. Если в процессе превращения параметры состояния изменяются скачком на конечную величину ($\Delta V = V_2 - V_1$, ΔQ и т. д.), то имеет место *фазовый переход 1-го рода*. *Фазовые переходы 2-го рода* не сопровождаются выделением или поглощением теплоты ($\Delta Q = 0$). Возможные виды фазовых переходов в простых веществах указаны в табл. 2.2 ($\Delta Q > 0$ — соответствует поглощению, а $\Delta Q < 0$ — выделению теплоты термодинамической системой)

Реализация фазовых переходов на опыте может осуществляться в изобарических или изотермических условиях. Примеры возможных процессов, которые сопровождаются фазовыми переходами вещества, удобно представить графически с использованием фазовой pT -диаграммы (рис. 2.3). На этой диаграмме в отличие от той, которая представлена на рис. 2.2, б, кривая сосуществования кристалл — жидкость имеет другой наклон, а именно: производная dp/dT в данном случае меньше нуля ($dp/dT < 0$), тогда как на рис. 2.2, б производная $dp/dT > 0$.

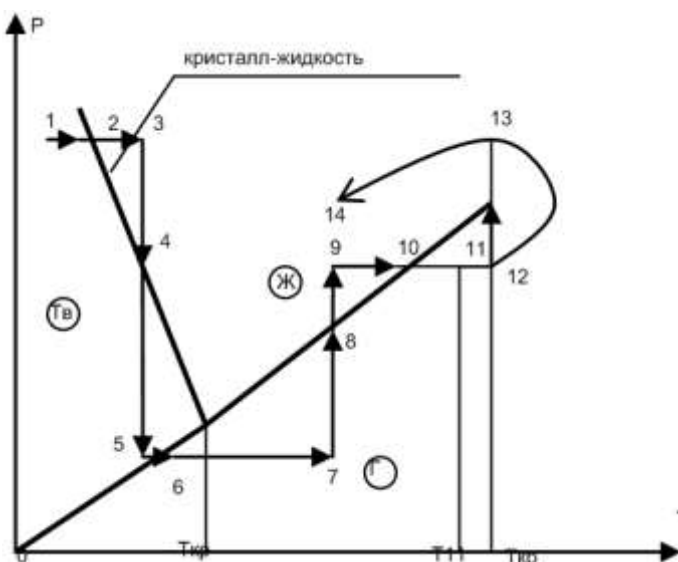


Рисунок 2.3 – Фазовая диаграмма

Из рисунка 2.3 видно, что переход из состояния 1 в состояние 3 является изобарическим процессом (1-2-нагревание твердого тела, 2— плавание, 2—3— нагревание жидкости), а изотермический переход 3—5 связан с расширением жидкости (3—4), кристаллизацией (точка 4) и последующим расширением вещества в твердом состоянии (4—5). Аналогично реализуются переходы 5—7, 7—9 и 9—14. Особо следует прокомментировать процесс 11—14, в котором осуществляется переход из газообразного состояния // в жидкое состояние 14 без фазового перехода. В этом термодинамическом процессе происходит переход системы через ряд последовательных состояний в области газа (//—12), где $T_{II} < T < cT_{кр}$, а затем через ряд состояний с температурой $T > T_{кр}$ (переход 12—13), которые относятся к надкритической области. Дальнейший переход из состояния 13 к состоянию 14 соответствует постепенному изменению свойств вещества в жидком состоянии.

В заключение отметим, что процесс 12— $T_{кр}$ —13 реализуется вдоль критической изотермы ($T = T_{кр}$), причем в критической точке имеет место фазовый переход 2-го рода (см. табл. 2.2).

Вид и название перехода	Характеристики перехода	
	Изменение объема	Теплота перехода
Переходы 1-го рода:		
Жидкость – газ (испарение)	$\Delta V > 0$	$\Delta Q > 0$
Газ – жидкость (конденсация)	$\Delta V < 0$	$\Delta Q < 0$
Кристалл – жидкость (плавление)	$\Delta V > 0$	$\Delta Q > 0$
Жидкость – кристалл (кристаллизация)	$\Delta V < 0$	$\Delta Q < 0$
Кристалл – газ (сублимация)	$\Delta V > 0$	$\Delta Q > 0$
Газ – кристалл (конденсация)	$\Delta V < 0$	$\Delta Q < 0$
Кристалл – кристалл (полиморфное превращение)	$\Delta V \neq 0$	$\Delta Q \neq 0$
Переходы 2-го рода:		
Переход жидкость – газ в критической точке	$\Delta V = 0$	$\Delta Q = 0$
Переход кристалл – кристалл (структурное превращение)	$\Delta V = 0$	$\Delta Q = 0$

*В отдельных случаях, например для воды, возможен переход кристалл – жидкость с $\Delta V < 0$.

Поскольку при фазовых превращениях 1-го рода объем системы изменяется скачком ($\Delta V \neq 0$) и выделяется или поглощается некоторое количество теплоты ΔQ , то будут изменяться на конечную величину и другие термодинамические функции состояния (внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и т. д.). Учитывая отсутствие универсального уравнения состояния для газов, жидкостей и твердых тел, приходится для исследования свойств вещества в различных агрегатных состояниях использовать разные и, как правило, приближенные уравнения состояния .

Фазовые переходы второго рода

Описание фазовых переходов второго рода проведем в соответствии с методом, предложенным в 1933 году физиком-теоретиком [Паулем Эренфестом](#) (1880 - 1933). Для таких переходов уравнение Клапейрона-Клаузиуса не применимо, так как из условия равенства первых производных удельного термодинамического потенциала

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_P \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial P}\right)_T \quad (2.4)$$

в соответствии с формулами (4.52) и (4.53) следует равенство удельных энтропий и объемов

$$s_1 = s_2 \quad (2.5)$$

$$v_1 = v_2 \quad (2.6)$$

Это приводит к тому, что в правой части уравнения :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

одновременно обращаются в нуль числитель и знаменатель, и в уравнении Клапейрона-Клаузиуса возникает неопределенности вида 0/0.

Найдем полные дифференциалы удельных энтропий и объемов, и в соответствии с формулами (2.5) и (2.6) приравняем их:

$$\left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_T dP \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_T dP \quad (2.8)$$

Проведем преобразование полученных выражений. Производная удельной энтропии по температуре в обратимом процессе может быть представлена в виде

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_P = \frac{1}{T} c_P \quad (2.9)$$

где: q – удельная теплота, c_P – удельная изобарическая теплоемкость.

Так как для второй производной удельного термодинамического потенциала может быть записано равенство:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P} \quad (2.10)$$

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (2.11)$$

С учетом выражений (2.9) и (2.11) формулы (2.7) и (2.8) дают:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= -\frac{(\partial s_2 / \partial T)_P - (\partial s_1 / \partial T)_P}{(\partial s_2 / \partial P)_T - (\partial s_1 / \partial P)_T} = \\ &= \frac{c_{P2} - c_{P1}}{T((\partial v_2 / \partial T)_P - (\partial v_1 / \partial T)_P)} = \frac{\Delta c_P}{T \Delta(\partial v / \partial T)_P} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{(\partial v_2 / \partial T)_P - (\partial v_1 / \partial T)_P}{(\partial v_2 / \partial P)_T - (\partial v_1 / \partial P)_T} = -\frac{\Delta(\partial v / \partial T)_P}{\Delta(\partial v / \partial P)_T} \quad (2.13)$$

где символом Δ обозначена операция нахождения разности соответствующих величин.

Полученные выражения позволяют записать уравнения, связывающие производную давления от температуры dP/dT (наклон кривой равновесия) со скачками удельной изобарической теплоемкости c_P и величин $(\partial v / \partial T)_P$ и $(\partial v / \partial P)_T$, связанных соответственно с температурным коэффициентом объемного расширения

$$\alpha_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (2.14)$$

и коэффициентом изотермической сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (2.15)$$

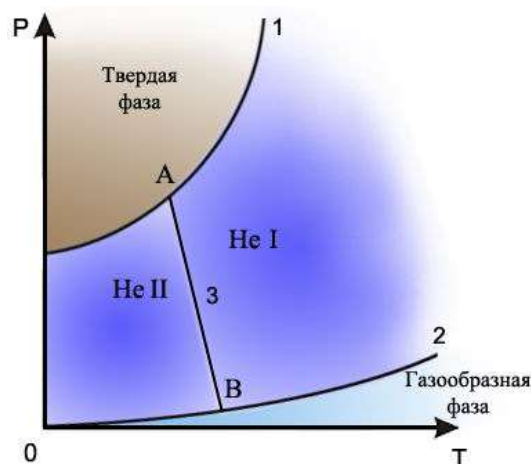
Эти уравнения называются уравнениями Эренфеста, и они имеют вид

$$\Delta c_P = T \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (2.16)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (2.17)$$

Наиболее иллюстративным примером фазового перехода второго рода является превращение жидкого He I в жидкий He II при температуре 2,2 К и ниже (см. рис. 2.4). С этим фазовым переходом связано квантовое явление сверхтекучести, возникающее в He II. Это явление было открытое в 1938 г. П.Л. Капицей и теоретически объяснено советским физиком-теоретиком Львом Давыдовичем Ландау (1908 - 1968). Феноменологическая теория сверхтекучести основывается на предложении о том, что He II представляет собой смесь двух жидкостей, хотя с точки зрения квантовой физики атомы He II нельзя разделить на два различных вида. Однако классическая аналогия наиболее удобна для восприятия и согласно ей одна компонента He II является сверхтекучей, а другая - нормальной (не сверхтекучей). Таким образом течение He II можно представить в виде потоков двух жидкостей, при этом вязкость сверхтекучей компоненты равна нулю.

Отличительной особенностью гелия, диаграмма состояния которого схематически изображена на рисунке 2.4, является отсутствие тройной точки, соответствующей одновременному равновесному существованию твердой, жидкой и газообразной фаз.



1 - кривая плавления, 2 - кривая испарения, 3 - кривая раздела жидких фаз He I и He II, A и B - тройные точки

Рисунок 2.4 – Диаграмма состояния гелия

Из рисунка 2.4 следует, что кривые плавления и испарения у гелия не пересекаются, так как твердая фаза образуется только при давлении свыше 25 атм, а при давлении менее 25 атм гелий остается жидким вплоть до абсолютного нуля температуры (это свойство гелия объясняется с использованием квантовой механики). Однако это не означает, что у него нет тройных точек. Дело в том, что гелий имеет две жидкие фазы: He I и He II, отличающиеся по своим свойствам. Изображенные на рисунке 4 точки A и B являются тройными, где сосуществуют в равновесном состоянии три фазы: He I, He II и, соответственно, - кристаллический гелий (точка A) или газообразный гелий (точка B). Температура, соответствующая точке B, равна приблизительно 2,2 К.

Как правило, все твердые вещества имеют несколько фазовых состояний, обусловленных различными кристаллическими модификациями, структурно отличающимися между собой. Эти фазы могут точно так же находиться в состоянии равновесия между собой, как и фазы, связанные с различными агрегатными состояниями. На диаграмме состояния условиям равновесия этих фаз соответствуют кривые равновесия при фазовых переходах. Существуют тройные точки, в которых могут одновременно находиться в равновесии три фазы, две из которых представляют собой кристаллические модификации, а одна либо жидкая, либо газообразная. У

некоторых веществ тройные точки наблюдаются при равновесии трех различных кристаллических модификаций.

Именно в отсутствии вязкости у He II и состоит явление сверхтекучести. Отсутствие вязкости приводит к тому, что He II может проникать через очень узкие капилляры (П.Л. Капица ставил опыты по протеканию He II между двумя шлифованными стеклами), а также к тому, что уровни He II, налитого в два разделенных перегородкой сосуда, постепенно выравниваются из-за образования ползущей пленки (см. рис. 2.5).

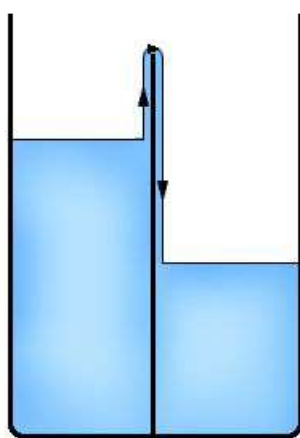


Рисунок 2.5 – Образование ползущей пленки в сосудах с He II

Ползущая пленка имеет толщину менее 10^{-7} м. При её движении со скоростью несколько десятков сантиметров в секунду жидкость перетекает из одного сосуда в другой.

Нормальная компонента переносит при своем движении теплоту, а сверхтекучая компонента - нет. При протекании He II через узкую щель, перетекает главным образом сверхтекучая часть He II. Поэтому вытекающий He II должен иметь более низкую температуру, чем He II в сосуде из которого происходит вытекание. Это явление было использовано для получения сверхнизких температур, составляющих десятые доли кельвина.

2.3 Магнитные свойства Ферромагнетиков

Ферромагнетиками называют вещества, магнитная проницаемость μ которых зависит от напряженности магнитного поля. Магнитная индукция $B(H)$ ферромагнетиков при первом намагничивании изменяется по так называемой нулевой кривой или кривой намагничивания (кривая ОА рис.28.1); при циклическом изменении поля процесс протекает по одному из двух S-образных отрезков, которые ограничивают некоторую площадь и образуют петлю гистерезиса (см. рис. 28.1).

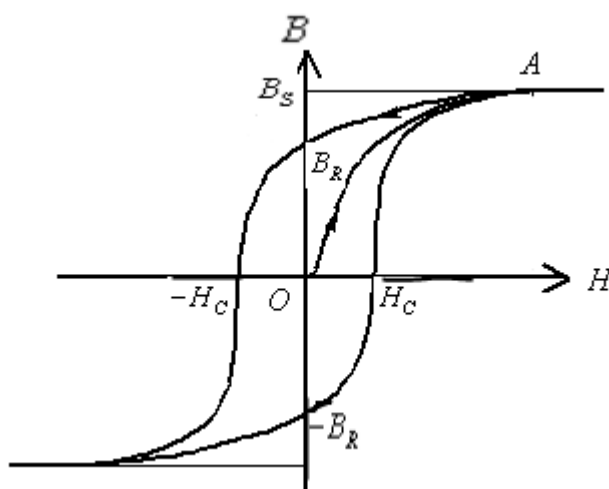


Рисунок 2.6 – Петля гистерезиса

Намагниченность насыщения $J_s = (B - \mu_0 H)_s / 4\pi$ – предельное значение намагниченности J при возрастании H . (Здесь μ_0 – абсолютная магнитная проницаемость вакуума, или индукционная постоянная.)

Остаточная индукция B_r (точка пересечения петли гистерезиса с ординатой) есть умноженная на 4π остаточная намагниченность при $H=0$.

Коэрцитивная сила H_c (точка пересечения петли гистерезиса с абсциссой) есть напряженность магнитного поля, необходимая для устранения остаточной индукции. Вместо индукции и намагниченности в

технике легко намагничиваемые (магнитомягкие) материалы характеризуются магнитной проницаемостью μ .

Вводятся следующие величины, характеризующие магнитную проницаемость: дифференциальная $\mu_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH}$; начальная $\mu_a = \mu_d(H=0)$; максимальная $\mu_{\max} = \max \mu_d$; наложенная μ_{Δ} - средний наклон петли гистерезиса, смещенной при постоянном намагничивании, в случае намагничивания переменным током; обратимая μ_r - предельное значение μ_{Δ} для малых напряженностей поля; полная μ_c - отношение значения индукции B к соответствующему значению напряженности магнитного поля H в данной точке кривой намагничивания:

$$\mu_c = \frac{1}{\mu_0} \frac{B}{H}. \quad (2.18)$$

Намагниченность насыщения, как и остаточная индукция и коэрцитивная сила, уменьшается с повышением температуры и приближается к нулю ферромагнитной точки Кюри Θ_f .

В случае ферромагнетиков эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$, действующее на диполи, состоит из приложенного поля H плюс внутреннее поле, которое пропорционально намагниченности J («молекулярное поле» Вейсса):

$$H_{\text{эф}} = H + \gamma J \quad (2.19)$$

Намагниченность определяется уравнением $J = N \tilde{\mu} L[\tilde{\mu}(H + \gamma J)/kT]$, где N – число атомов в единице объема; $\tilde{\mu}$ - дипольный момент атома; $L(x) = \coth x - 1/x$ - функция Ланжевена.

Неисчезнувшее решение для J при $H = 0$ существует, когда $T \leq \Theta_f$, где $\Theta_f = N \tilde{\mu}^2 \gamma / 3k$ – ферромагнитная точка Кюри.

Для $T > \Theta_f$ восприимчивость определяется законом Кюри – Вейсса:

$$\chi = \frac{N\tilde{\mu}^2}{3k(T - \Theta_f)} = \frac{C}{T - \Theta_f} \quad (2.20)$$

При $T \gg \Theta_f$ он записывается в виде

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad (2.21)$$

Где Θ_p , называется парамагнитной точкой Кюри, немного больше, чем Θ_f .

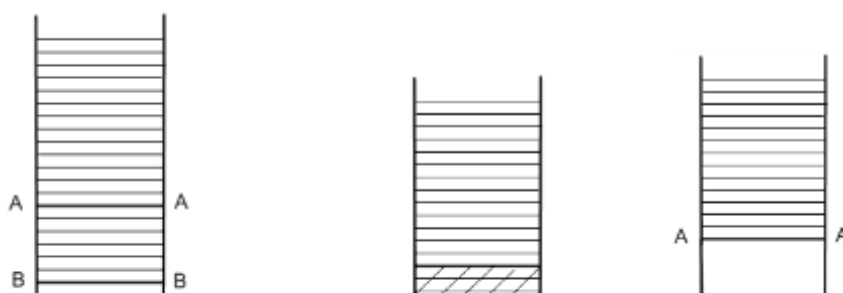
Восприимчивость многих твердых тел подчиняется закону Кюри – Вейсса.

Стр 523

Стр 304, 310

2.4 Проводимость металлов и сплавов. Сверхпроводники

Высокая проводимость металлов связана с особенностью их электронного спектра, в котором непосредственно над заполненными уровнями находятся уровни свободные. На рисунке 19.1 показаны различные схемы энергетических зон, приводящие к проводимости металла за счет неполного заполнения нижней зоны или перекрытия зон.



Репозитории ГГУ им. Ф.С.СКОРИНЫ

A A

B B

а

б

в

а, в – проводимость обусловлена неполным заполнением первой зоны; б – проводимость обусловлена перекрытием полностью заполненных первой и второй зон; AA – верхняя граница первой зоны; BB – дно второй зоны; горизонтальные линии – допустимые электронные уровни; штриховые – область заполненных уровней.

Рисунок 19.1

Основные механизмы, приводящие к появлению конечного сопротивления металлов, таковы: 1) взаимодействие электронов с фононами; 2) столкновения электронов друг с другом; 3) взаимодействие электронов с примесными атомами и другими статическими дефектами кристаллической решетки. В магнитных металлах возможно также дополнительное взаимодействие электронов (например, со спиновыми волнами). Первые два из перечисленных механизмов имеют место в идеальном кристалле и обуславливают так называемое идеальное сопротивление, которое обращается в нуль при $T = 0$. Третий механизм является причиной остаточного сопротивления, которое может быть существенно различно для различных образцов одного и того же металла.

При достаточно высоких (по сравнению с температурой Дебая) температурах сопротивление определяется, как правило, фононным механизмом и увеличивается линейно с повышением температуры. В то же время целый ряд сплавов имеют весьма низкий или даже отрицательный температурный коэффициент сопротивления.

Сопротивление металла при плавлении возрастает, если его плотность уменьшается, и (в редких случаях) падает, если плотность металла при плавлении увеличивается.

При низких температурах поведение сопротивления металлов весьма сложно. У некоторых металлов и сплавов обнаруживается явление сверхпроводимости.

??????????

К ним относятся также переходы, связанные с изменением симметрии кристаллической решетки, в тех случаях, когда тип симметрии решетки при переходе становится другим (например, переход от кубической к тетрагональной решетке).

При фазовом переходе второго рода все свойства вещества изменяются непрерывным образом во всем объеме вещества. Поэтому при фазовых переходах второго рода невозможно существование метастабильных состояний, характерных для фазовых переходов первого рода.

Репозитории ГГУ им. Ф.Скоринны