

атм. давления, приведённых значений скачков энтропии $\Delta S/R$ (R — газовая постоянная) и объёма $\Delta v/v_{\text{крист}}$ для нек-рых веществ.

Из табл. видно, что для простых веществ $\Delta S/R$ лежит в интервале 0,86—1,71 ($\Delta S \approx 7,2-14,2$ Дж/моль·К). Более высокие значения ΔS характерны для веществ, у к-рых при П. возбуждаются дополнительные (напр., ориентационные) степени свободы (C_6H_6 , C_6F_{14} и др.) или перестраивается электронная структура (Si, Ge, Bi и др.). Увеличение объёма у металлов значительно меньше, чем у инертных газов и ионных солей. Зависимость $T_{\text{пл}}$ элементов от их ат. номера Z немонотонна и обнаруживает периодичность (рис. 2). Похожий вид имеет зависимость от Z теплоты плавления L .

Термодинамич. движущей силой П. является отклонение двухфазной системы от равновесия. Мерой этого отклонения служит разность химических потенциалов $\mu_{\text{крист}}(T, P) - \mu_{\text{ж}}(T, P) > 0$. Стационарное состояние обеспечивается подводом тепла к границе раздела фаз при постоянном внеш. давлении. П. — результат конкуренции двух фаз, каждая из к-рых устойчива по отношению к малым возмущениям.

П. сопровождается скачкообразным изменением S , v и внутр. энергии при медленном изобарич. нагревании образца. При П. не только теряется регулярность структуры (дальний порядок в расположении атомов), но существенно изменяется в среднем и координация соседних атомов (ближний порядок).

Зависимость между T и P на линии П. приближённо передаётся эмпирич. ур-нием $(P/P_0) + 1 = (T/T_0)^c$. Здесь $c > 1$ — индивидуальная постоянная, к-рую следует рассматривать как параметр термодинамич. подобия веществ относительно П., значения T_0 и P_0 (T_0 — темп-ра плавления при $P=0$, $P_0 = -P$ при $T=0$) получены экстраполяцией линии П. за тройную точку (линия AD на рис. 1). Для нормально плавящихся веществ $P_0 > 0$.

Физически продолжение линии фазового равновесия за тройную точку возможно. Обе сосуществующие фазы при этом находятся в растянутом состоянии и удовлетворяют условию $\mu_{\text{крист}} = \mu_{\text{ж}}$. Эмпирич. ур-ние приводит к асимптотике $dP/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, к-рая согласуется с теоремой Нерста. Поиск высокотемпературной асимптотики линий П. не привёл к универсальному результату. В отличие от равновесия жидкость — пар критическая точка на линии равновесия кристалл — жидкость не обнаружена. Её появление считается невозможным, что объясняется различием симметрии кристалла и жидкости.

При П. имеет место размерный эффект: темп-ра П. T_R малых частиц (R — эфф. радиус частицы) ниже, чем $T_{\text{пл}}$ больших кристаллов. Эффект связан с поверхностной энергией, к-рая относительно велика для малых частиц. Напр., для Sn $T_{\text{пл}} = 505$ К, $T_R \approx 480; 460; 415$ К соответственно для $R = 10; 6; 4$ нм.

П. частично аморфных веществ, напр. полимеров, происходит в нек-ром интервале темп-р. Для двух- и многокомпонентных систем равновесные составы кристаллич. и жидкой фаз различны, темп-ра П. двойного сплава зависит от его состава (концентрации x). Вид простой диаграммы состояний показан на рис. 3. Система образует непрерывный ряд растворов в жидком и кристаллич. состояниях. Равновесные составы жидкой ($x_{\text{ж}}$) и кристаллич. ($x_{\text{крист}}$) фаз при заданной темп-ре T_1 определяются, как показано на рис. 3.



Рис. 3. Диаграмма состояния кристалл — жидкость двухкомпонентной системы, x — атомная (молекулярная) доля компонента В в растворе.

Относит. количества фаз зависят от исходной концентрации однородной системы и определяются из условия сохранения масс компонент. Верхняя линия l наз. кривой ликвидуса, нижняя линия s — кривой солидуса.

П. и кристаллизация играют важную роль в природе: образование снега и льда, вечной мерзлоты, процессы во внутр. слоях Земли, вулканич. явления. П. — составная часть мн. процессов в технике (произ-во чистых металлов и сплавов, стекла, изделий из них).

Лит.: Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Л., 1975; Любов Б. Я., Теория кристаллизации в больших объемах, М., 1975; Тонков Е. Ю., Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, М., 1979; Убеллоде А. Р., Расплавленное состояние вещества, пер. с англ., М., 1982; Скрипов В. П., Коверда В. П., Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, М., 1984. В. П. Скрипов.

ПЛАВНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ МЕТОД (метод Рытова) — приближённый метод решения волнового уравнения или Леонтовича параболического уравнения, описывающего распространение волн с учётом дифракции в среде с крупномасштабными (по сравнению с длиной волны λ) неоднородностями показателя преломления; одна из разновидностей метода возмущений. Предложен С. М. Рытовым в 1937 для решения задачи о дифракции света на УЗ-волне. В дальнейшем П. в. м. применялся в разл. статистич. задачах распростране-

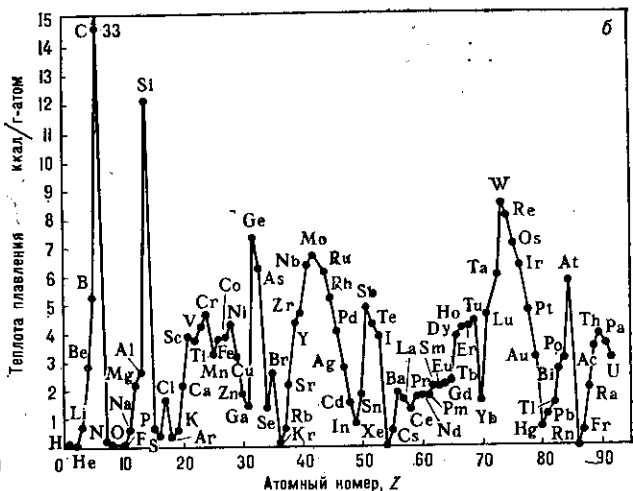
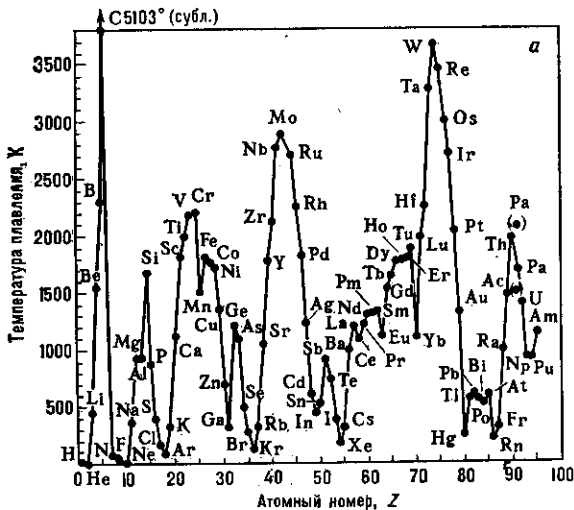


Рис. 2. Зависимость температуры (а) и теплоты (б) плавления элементов от их атомного номера Z .