

емкости при низких температурах существенно зависит от динамически анизотропных свойств кристалла. А именно, у кристаллов, имеющих слоистую структуру (когда частицы, лежащие в одной плоскости, связаны значительными силами взаимодействия, а их взаимодействие с частицами смежных слоев относительно невелико), температурный ход теплоемкости иной, чем у тел, имеющих обычное строение. При крайне низких температурах для тел, имеющих слоистую структуру, вместо закона кубов Дебая по теории Тарасова получается пропорциональность теплоемкости квадрату абсолютной температуры. Закон квадратов Тарасова подтвердился для графита, галлия и др. тел. Для твердых тел, у которых преобладает цепочечная связь частиц, что имеет место, например, в кристаллах селена (винтовые цепи), в кристаллах HF , BiO_3 , MgSiO_3 , в стеклообразном Na_2SiO_3 , по выводам Тарасова получается зависимость теплоемкости от температуры, приводящая вблизи абсолютного нуля к пропорциональности теплоемкости первой степени температуры.

При понижении температуры параллельно уменьшению теплоемкости убывает коэффициент теплового расширения α [$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)$ при $p = \text{const}$]; отношение теплоемкости к коэффициенту теплового расширения остается при этом почти неизменным:

$$\frac{C_v}{\alpha} = \text{const} \text{ (не зависит от } T\text{)}.$$

Этот закон был установлен эмпирически Грюнейzenом.

§ 128. Сублимация твердых тел. Тройная точка

Есть немало твердых кристаллических веществ, которые, будучи оставлены на открытом воздухе, более или менее быстро улетучиваются. Общеизвестные примеры — нафталин, камфора. Таким же свойством обладает лед, поэтому мокрое белье, будучи повешено на морозе и, следовательно, сначала обледенев, через несколько времени оказывается сухим: лед испарился. Для нафталина, камфоры, льда давление пара над твердым веществом может быть легко измерено. С другой стороны, многие твердые вещества не обнаруживают заметного улетучивания и не дают измеримого давления пара; однако, несомненно, во всяком твердом веществе хаотическое движение молекул или атомов приводит к тому, что время от времени то тот, то другой атом отрывается с поверхности тела и улетает в окружающую газовую атмосферу (а иногда, наоборот, улавливается твердым телом из этой атмосферы).

Испарение твердого вещества носит название *сублимации*¹⁾. Законы сублимации вполне аналогичны законам испарения

¹⁾ От латинского слова *sublimis* — высоко поднятый.

жидкостей. Теплота сублимации соответствует сумме теплоты плавления и теплоты парообразования. Подобно тому как процессу парообразования соответствует обратный процесс — конденсация пара в жидкость, так процессу сублимации также соответствует обратный процесс — конденсация пара в твердое состояние.

Теплота сублимации льда 12 ккал/моль. Теплота сублимации большинства других молекулярно-кристаллических тел (т. е. тел, у которых по узлам кристаллической решетки размещены молекулы) меньше, чем у льда, например углекислоты 8,2 ккал/моль, аммиака 6,3 ккал/моль. Металлы имеют теплоты сублимации от 26 (натрий) до 210 (вольфрам) ккал/грамм-атом. Теплоты сублимации ионных кристаллов в случае одновалентных ионов (например, NaCl, AgCl и т. д.) составляют 50—60 ккал/моль, а в случае двухвалентных ионов 80—120 ккал/моль. Чем больше теплота сублимации, тем значительнее силы связи частиц в теле и тем выше температура плавления тела (для тел сходного кристаллического строения).

В таблице приведены теплоты сублимации некоторых твердых тел в килокалориях на 1 грамм-атом или грамм-моль. Мы видим, что особенно велики теплоты сублимации тугоплавких металлов, а также таких кристаллов, где частицы, расположенные по узлам кристаллической решетки, связаны химическими ковалентными силами между нейтральными атомами (алмаз, кремний и др.).

Теплота сублимации некоторых кристаллических тел при 18° С

Вещество	в ккал/моль	Вещество	в ккал/моль
Металлы			
Натрий	25,9	Медь	81,2
Цинк	27,4	Железо	94
Свинец	47,5	Платина	127
Алюминий	55	Молибден	160
Серебро	68	Вольфрам	210
Ионные кристаллы			
Хлористый калий	52	Оксид бария	93
» натрий	57,1	» кальция	123
Хлористое серебро	56,8	» алюминия	120
Ковалентные кристаллы			
Алмаз	~170	Карбид кремния	283
Кремний	85	Двуокись »	405
Молекулярные кристаллы			
Лед	12	Хлор	6,0
Углекислота	8,2	Кислород	1,7
Аммиак	6,3	Азот	1,5

В § 118 был пояснен молекулярный механизм подвижного равновесия системы, состоящей из жидкости и пара. Равновесие такой системы возможно при разнообразных температурах, не превышающих, однако, критической температуры. Чем выше температура, тем больше давление и плотность насыщенного пара, а значит, и число молекул, пролетающих в единицу времени через единицу поверхности, разграничивающей жидкость и пар. Откладывая для определенного вещества по оси абсцисс температуры T , по оси ординат давления p (рис. 255), мы получим геометрическое место точек, соответствующих равновесию жидкости и пара, в виде кривой PK , причем K — критическая точка; кривая PK называется *кривой парообразования*.

Для того же самого вещества будем рассматривать явление равновесия между твердой и жидкой фазой (здесь опять-таки число молекул, переходящих в единицу времени из твердой фазы в жидкую, будет равно числу молекул, переходящих за то же время из жидкости в твердую фазу). Геометрическим местом точек равновесия твердой и жидкой фаз будет кривая BP , называемая *кривой плавления*. Она идет почти вертикально, потому что нужно сильно изменить давление, чтобы температура плавления вещества немного изменилась. Кривая парообразования и кривая плавления встречаются друг с другом в точке P .

Кривая AP есть *кривая сублимации*, т. е. геометрическое место точек, соответствующих равновесию твердой и парообразной фаз. Она проходит через точку P . Точка P есть единственная общая точка указанных кривых; она называется *тройной точкой*, ибо только здесь мы имеем равновесие трех фаз. Что касается пунктирной кривой PZ , составляющей продолжение кривой парообразования PK , то она соответствует мало устойчивому равновесию переохлажденной жидкости и ее пара.

Так как кривая плавления почти вертикальна, то очевидно, что температура тройной точки незначительно отличается от обычной температуры плавления под атмосферным давлением. Удельные объемы жидкости и твердой фазы в тройной точке также весьма мало отличаются от объемов при обычной температуре плавления. Наиболее характерным является давление тройной точки — давление насыщенного пара над жидкой и твердой фазами в их равновесии.

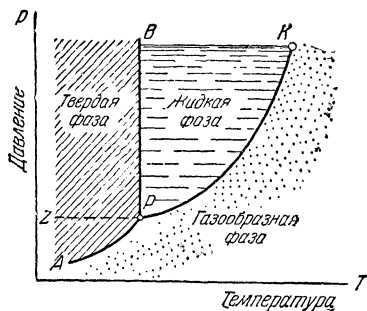


Рис. 255. Диаграмма состояния.

Как видно из приводимой таблицы, давление тройной точки в большинстве случаев значительно ниже атмосферного.

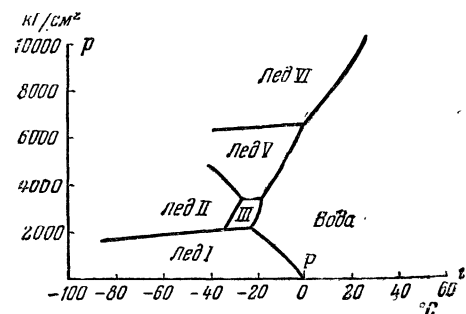
Тройные точки некоторых веществ

Вещество	Абсолютная температура в тройной точке в °К	Давление в тройной точке в ат
Углекислота	216,5	5,11
Окись углерода	66,1	~0,12
Аммиак	195,4	$6 \cdot 10^{-2}$
Двуокись серы	204,4	$2,15 \cdot 10^{-2}$
Вода	273,1	$6,02 \cdot 10^{-3}$
Ацетон	178,9	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Эфир этиловый	152,9	$8,5 \cdot 10^{-6}$

Тройная точка углекислоты находится выше атмосферного давления:

$$t_{\text{тр. т}} = -56,6^\circ \text{С} \quad \text{и} \quad p_{\text{тр. т}} = 5,11 \text{ ат.}$$

При давлении ниже 5,11 ат жидкая углекислота не может существовать; при нормальном давлении мы наблюдаем сублимацию «сухого льда» углекислоты.

Рис. 256. Диаграмма состояния H_2O .

Тройная точка воды характеризуется температурой $0,0075^\circ \text{С}$ и давлением 4,58 мм рт. ст. Кривая плавления льда в отличие от кривых плавления большинства других веществ несколько наклонена в сторону оси давлений; это означает, что под повышенным давлением плавление льда происходит при более низкой температуре; под давлением в

1500 ат лед плавится при $-14,1^\circ \text{С}$. На рис. 256, где представлена диаграмма состояния воды и льда, кривая парообразования не изображена, так как, начинаясь в точке P, она (при принятом масштабе давлений) едва возвышается над осью абсцисс.

Существует несколько кристаллических модификаций льда. Вода и кристаллические модификации лед I и лед III могут находиться в равновесии при давлении 2175 ат и температуре -22°С . Кривая плавления имеет переломы, соответствующие разным кристаллическим модификациям льда. При давлениях выше 2175 ат

наклон кривой плавления меняется на противоположный в сторону от оси давлений, как у всех нормальных веществ; это соответствует возрастанию температуры плавления с повышением давления. При давлении 20 000 ат температура плавления льда повышается до $+80^{\circ}\text{C}$ (т. е. может существовать «горячий лед»).

§ 129. Кристаллизация растворов. Диаграмма плавкости

Если сравнить положение тройной точки для какого-либо химически чистого вещества с положением тройной точки для раствора (в том же веществе каких-либо других веществ), то оказывается, что тройная точка для раствора всегда смещена в сторону меньших температур и давлений. Этот факт связан с понижением давления пара над раствором (закон Рауля, § 119). На рис. 257 P есть тройная точка чистого растворителя; в ней сходятся кривая сублимации AP , кривая плавления BP и кривая парообразования CP . Кривая парообразования для раствора (т. е. кривая равновесия раствора и пара) будет идти примерно как $C'P'$. Таким образом, в P' она встретится с кривой сублимации. Отсюда следует, что P' для раствора будет играть роль тройной точки; здесь будут находиться в равновесии раствор, его пар и вымерзающий из раствора чистый растворитель (в случае водных растворов — лед¹⁾). Из этого, далее, следует, что равновесие раствора со льдом должно иметь место по кривой, проходящей через P' , т. е. по некоторой кривой $B'P'$. А так как эта кривая лежит левее кривой BP , то мы видим, что при данном давлении температура плавления (или, что то же, замерзания) раствора понижается по сравнению с температурой плавления (замерзания) чистого растворителя. Таким образом, наличие растворенного вещества как бы мешает замерзанию (например, морская вода замерзает при более низкой температуре, чем пресная).

Для слабых растворов Рауль в 1884 г. нашел следующий закон: *понижение точки замерзания раствора пропорционально числу молекул растворенного вещества, содержащемуся в единице объема раствора, и не зависит от химической природы этого вещества*. На понижении точки замерзания растворов основано приготовление охлаждающих смесей. Так, прибавляя к измельченному льду достаточное количество поваренной соли, можно понизить температуру смеси до -21° .

Понижение точки замерзания слабых водных растворов определяется, по закону Рауля, формулой

$$\Delta T = 18,4 \frac{g}{M}, \quad (4)$$

где g — число граммов растворенного вещества в 100 г воды и M — молекулярный вес растворенного вещества.

Постоянную в законе Рауля (для воды 18,4) называют *криоскопической постоянной*. Для слабых растворов в бензоле криоскопическая постоянная равна 49, в нитробензоле 70, в бензофеноле 95, в бромистом этилене 125.

На законе Рауля основан весьма важный *метод физико-химического анализа* сплавов. Измеряют температуры кристаллизации сплавов в зависимости от состава

¹⁾ При замерзании большинства растворов выделяющиеся кристаллы состоят из чистого растворителя.

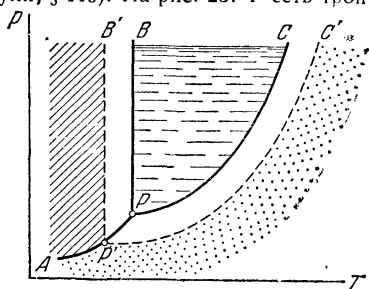


Рис. 257. Сравнение положений тройных точек чистого вещества (P) и раствора (P').