

### § 130. Силы связи в кристаллах

О силах молекулярного взаимодействия в газах мы можем судить главным образом по характеру и величине отклонений действительных свойств газа от законов идеального газа. На основе такого ограниченного материала трудно раскрыть природу молекулярных сил. Что касается жидкостей, то их строение недостаточно изучено, чтобы из свойств жидкостей можно было сделать надежные заключения о законах взаимодействия частиц. Кристаллы, напротив, за последние 3—4 десятилетия благодаря применению рентгеновых лучей исследованы весьма детально. Поэтому наши сведения о силах взаимодействия частиц более всего основаны на выводах кристаллофизики.

Какие физические свойства твердых тел могут дать представление о силах связи частиц в кристаллах? Казалось бы, что на первое место тут нужно поставить величину прочности тела. Но прочность тела, как было указано в § 46, определяется двумя другими величинами: сопротивлением отрыву частиц и сопротивлением скольжению, причем сопротивление скольжению в величайшей мере зависит от взаиморасположения и величины кристаллических зерен. Прочность металлов сильно возрастает при повторных пластических деформациях (при «наклепе» — § 44). У хрупких тел прочность в высокой мере зависит от наличия поверхностных трещин (§ 46). По всем этим причинам величина прочности тела не может служить непосредственным мерилом сил, действующих между частицами, расположенными в узлах кристаллической решетки.

Если вспомнить сказанное в § 46 об условности применяемых измерений твердости, то придется признать, что и твердость может дать только косвенное представление о силах связи в кристаллах.

Наиболее надежные заключения об этих силах можно сделать посредством некоторых несложных вычислений из величины модуля объемной упругости или из обратной ему величины сжимаемости.

Прямую характеристику связи частиц в кристаллах дает теплота сублимации при наименьшей возможной температуре, когда вся эта теплота расходуется на преодоление взаимодействия частиц, еще не осложненного температурным влиянием. Если в узлах кристаллической решетки расположены не молекулы, а ионы, то действительная энергия их взаимодействия — *энергия кристалла* — будет, понятно, больше теплоты сублимации на величину энергии, которую нужно затратить, чтобы диссоциировать молекулы пара на ионы.

Сопоставление кристаллов по их строению, по их энергии и сжимаемости показывает, что существует как бы несколько «видов» сил связи:

- 1) взаимодействие ионов по закону Кулона для электрических зарядов;

- 2) химическая валентная связь между нейтральными атомами;
- 3) взаимодействие молекул, вызываемое асимметрией их электрического строения (дипольное взаимодействие);
- 4) притяжение частиц, вызываемое их взаимовлением на их внутреннее строение (дисперсионный эффект);
- 5) взаимоотталкивание любых частиц — молекул, атомов, ионов, которое создает подобие непроницаемости этих частиц друг для друга;
- 6) особый вид связи частиц в металлах, где одноименно заряженные положительные ионы металла притягиваются к электронам, которые реют между ними.

Каждый атом или ион представляет собой сложную электрическую систему, в которой поведение электронов, связанных с ядром, определяется законами новейшего раздела теоретической физики — квантовой механики. При вычислении взаимодействия между частицами по уравнениям квантовой механики расчленение взаимодействия на «виды связи» может быть сделано по-разному; оно в известной мере является искусственным.

Для громадного количества кристаллических веществ, входящих в состав горных пород, характерно ионное строение. Кристаллы, построенные из ионов, отличаются малой сжимаемостью, большой твердостью и хрупкостью разлома. Большая упругость и твердость этих кристаллов, их высокая температура плавления, большая энергия сублимации объясняются прочностью электростатических сил, связующих ионы при их плотной упаковке. Чем больше заряды ионов, т. е. чем больше их валентность, и чем меньше их радиус, тем тверже кристалл, тем выше его температура плавления и больше энергия сублимации.

Энергия взаимодействия ионов может быть определена формулой

$$\varphi = \mp \frac{e_+ e_-}{r} + \frac{A}{r^6}. \quad (5)$$

Здесь первый член — «кулоновская» энергия электрического притяжения разноименных ионов (знак минус) или отталкивания одноименных ионов (знак плюс);  $e_+$  и  $e_-$  — электрические заряды ионов,  $r$  — расстояние между центрами ионов. Второй член представляет собой энергию отталкиватального взаимодействия электронных оболочек ионов.

На рис. 262 показано изменение по формуле (5) потенциальной энергии разноименных ионов в зависимости от расстояния; равновесному расположению ионов соответствует минимум  $\varphi$ ; на том же рисунке показано изменение силы притяжения с расстоянием:  $f = -\frac{d\varphi}{dr}$ .

Формула (5) сыграла большую роль в развитии учения о кристаллах. Грюнейзен (1912 г.), исходя из указанной формулы, но оставляя вначале открытый вопрос о показателе степени при  $r$  в члене, выражающем отталкивание, объяснил некоторые свойства твердых тел. При этом и обнаружилось из вычисления модулей упругости, что *энергия отталкивания частиц обратно пропорциональна примерно девятой степени расстояния*. Талантливый физик Сергей Анатольевич Богуславский (в 1915 г.) применил формулу (5) для анализа характера теплового движения в кристаллах. Борн подробно развил метод Богуславского.

Для вычисления энергии кристаллических решеток, построенных из ионов, проводится суммирование уравнения (5) для всех пар частиц в кристалле. Такое вычисление энергии для важнейших систем кристаллических решеток было выполнено Маделунгом и др.

Если  $U$  — получившаяся в итоге суммирования энергия кристалла, а  $N$  — число молекул, то энергия, отнесенная к одной молекуле в кристалле, оказывается равной

$$\frac{U}{N} = -\alpha \frac{n_+ n_- e^2}{r_0} + \beta \frac{A}{r_0^9}.$$

Здесь  $n_+$  и  $n_-$  — валентность положительных и отрицательных ионов, из которых построен кристалл,  $e$  — заряд электрона,  $r_0$  — кратчайшее расстояние между соседними разноименными ионами,  $\alpha$  и  $\beta$  — константы Маделунга, характеризующие строение кристалла. Поскольку энергия отталкивания убывает с увеличением расстояния очень быстро, то при суммировании достаточно рассмотреть взаимодействие иона с ближайшими его соседями. Поэтому обычно  $\beta$  приравнивают антуражу.

#### Константы Маделунга для кристаллов некоторых типов

Константы Маделунга	Кристаллы типа				
	NaCl	CsCl	ZnS	CaF <sub>2</sub>	CuO <sub>2</sub>
$\alpha$	1,75	1,76	1,64	2,52	2,06
$\beta$	6	8	4	8	8

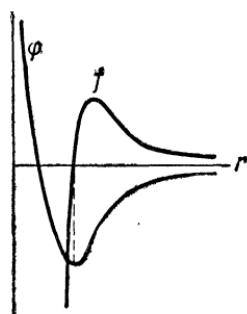


Рис. 262. Потенциальная энергия  $\varphi$  и сила  $f$  взаимодействия разноименных ионов в зависимости от расстояния  $r$  между ними

Изменение энергии иона в кристалле в зависимости от среднего расстояния между ионами изображается кривой, вид которой аналогичен линии  $\varphi$  на рис. 262. Равновесное расстояние между ионами соответствует минимуму потенциальной энергии; такое расстояние реализуется при абсолютном нуле. При повышении температуры происходит тепловое расширение кристалла, и потенциальная энергия возрастает. При сжатии под действием большого давления энергия кристалла резко увеличивается. Линия  $f$  на рис. 262 указывает величину квазиупругой силы, которая действует на ион, когда равновесное расстояние между ионами нарушено, например, вследствие теплового расширения кристалла. Можно предположить, как показал В. В. Тараков (1927 г.), что при расстоянии между ионами, которое соответствует максимуму квазиупругой силы  $f$ , происходит плавление кристалла. Такое предположение приводит к выводу, что *произведение среднего коэффициента теплового расширения кристалла на температуру плавления одинаково для кристаллов сходного строения*; эта закономерность действительно наблюдается и известна под именем правила Пикте.

Теория ионных кристаллов, основанная на формуле (5), нашла себе применение в решении разнообразнейших вопросов физики и физической химии.

Поскольку для применений важно было знать величину константы  $A$  в уравнении (5) для разных пар ионов, ряд теоретических исследований был направлен, однако без особого успеха, на выяснение этого вопроса. Сопоставляя данные опыта, К. А. Путилов (в 1926 и в 1932 гг.) показал, что константа  $A$ , определяющая энергию отталкивания электронных оболочек атомов, пропорциональна произведению чисел электронов в атомах.

В последнее время вместо члена с девятой степенью расстояния для энергии отталкивания часто применяют выражение

$$\varphi_{\text{отт}} = Ae^{-\frac{r}{\rho}}. \quad (6)$$

Считают, что это выражение лучше согласуется с выводами квантовой механики, хотя оно тоже только заменяет в приближенном виде предполагаемые законы отталкивания. Величины  $A$  и  $\rho$  представляют собой постоянные, которые подбираются так, чтобы формула (6) приближенно передавала зависимость  $\varphi_{\text{отт}}$  от  $r$ , получаемую посредством трудоемких и все же не вполне строгих теоретических вычислений.

Силы связи в ионных кристаллах представляют собой в сущности химические электровалентные силы. Чем больше валентность ионов, тем больше энергия кристалла, как это видно из помещенной ниже таблицы.

**Энергия связи кристаллов — энергия расщепления ионных кристаллов на ионы**

Вещество	<i>U</i> в ккал/моль	Вещество	<i>U</i> в ккал/моль
M <sup>+</sup> R <sup>-</sup>		M <sup>++</sup> R <sup>--</sup>	
KCl . . . . .	164	PbS . . .	731
NaCl . . . . .	183	ZnS . . .	851
LiCl . . . . .	198	ZnO . . .	972
NaF . . . . .	215	BaO . . .	747
AgCl . . . . .	207	CaO . . .	842
AgF . . . . .	223	MgO . . .	940
CuCl . . . . .	226	M <sub>2</sub> <sup>++</sup> R <sub>3</sub> <sup>--</sup>	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	3617
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	3627

У некоторых относительно немногих тел, например у алмаза, кремния и бора, в узлах кристаллической решетки расположены электрически нейтральные атомы и силами связи являются химические ковалентные силы. Углерод четырехвалентен, и соответственно в алмазе каждый атом окружен четырьмя атомами углерода. Одинарная связь атомов углерода C—C в органических соединениях отличается большой прочностью. Для разрыва ее требуется (по расчету на авогадрово число молекул) около 70 ккал. Столь же прочной является связь атомов углерода в кристаллах алмаза. Об этом свидетельствуют исключительная твердость алмаза и его большая теплота сублимации. Еще более прочна химическая связь кремния с кислородом; это отражается в чрезвычайно большой теплоте сублимации двуокиси кремния (порядка 400 ккал/моль).

Показательным является факт, что атомные решетки, скрепленные жесткой химической связью, образуются не какими-либо другими элементами, но именно углеродом, кремнием и бором, которые отличаются необычайным богатством и разнообразием химических соединений.

У множества тел, в особенности органических соединений, в узлах кристаллической решетки расположены молекулы. Для таких кристаллов является характерной относительно слабая связь частиц, что сказывается в более низкой, чем у ионных и ковалентных кристаллов, твердости, низкой температуре плавления и небольшой теплоте сублимации.

Силы отталкивания между молекулами такие же, как и между атомами или ионами. Силы притяжения между молекулами, по теории Ван-дер-Вальса, должны создавать внутреннее давление, пропорциональное квадрату плотности, что соответствует потенциальной энергии  $\frac{a}{v}$ . Ван-дер-вальсова трактовка молекулярных сил (стр. 445) оставляла открытым вопрос о законе изменения

силы притяжения между молекулами в зависимости от расстояния между ними. Эта сторона теории Ван-дер-Вальса постоянно вызывала возражения.

Кеезом (в 1912 г.) показал, что молекулярное притяжение, объясняющее внутреннее давление  $\frac{a}{v^2}$ , в основном происходит вследствие электрической асимметрии молекул. Когда молекула построена из ионов, «центр массы» всех ее положительных зарядов — полюс положительных зарядов — не совпадает с центром отрицательных зарядов — с отрицательным полюсом, но между ними имеется некоторое расстояние  $\lambda$ , которое в простейшем случае молекул типа  $A^+B^-$  равно расстоянию между ионами. Произведение электрического заряда молекулы (арифметической суммы ее положительных или же одних отрицательных зарядов) на упомянутое расстояние  $\lambda$  между центрами распределения (полюсами) зарядов называют электрическим дипольным моментом молекулы  $\mu$ :

$$\mu = (\sum e_+) \lambda.$$

Несмотря на то, что в целом молекула электрически нейтральна ( $\sum e_+ = \sum e_-$ ), вследствие ее электрической асимметрии она будет электрически взаимодействовать с другой такой же дипольной молекулой. Понятно, что молекулы, обращенные друг к другу одноименными полюсами, будут отталкиваться, так как кулоново отталкивание одноименных полюсов этих молекул будет преобладать над притяжением более удаленных (на расстояние  $\lambda$ ) разноименных полюсов. Напротив, молекулы, обращенные друг к другу разноименными полюсами, будут притягиваться. Вычисление показывает, что в обоих случаях энергия взаимодействия пропорциональна произведению электрических моментов молекул и убывает обратно пропорционально кубу расстояния между молекулами. В промежуточном положении, когда электрические оси молекул расположены под некоторым углом друг к другу, который отличается от  $0$  и  $180^\circ$ , сила взаимодействия будет зависеть также от тригонометрических функций этого угла.

Важно, что предоставленные самим себе две полярные молекулы всегда повернутся друг к другу разноименными полюсами, так как в таком положении их потенциальная энергия минимальна, после чего молекулы будут сближаться до тех пор, пока быстро возрастающие с уменьшением расстояния силы отталкивания не уравновесят их дипольного притяжения. Энергия взаимодействия дипольных молекул, обращенных друг к другу разноименными полюсами, выражается формулой

$$\varphi = -\frac{2\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3}. \quad (7)$$

Куб среднего расстояния между молекулами соответствует первой степени удельного объема. Стало быть, вследствие дипольного

притяжения потенциальная энергия молекул будет выражаться, как и в теории Ван-дер-Вальса, величиной

$$\Pi = -\frac{a}{v},$$

причем константа  $a$  должна быть пропорциональна квадрату дипольного момента.

Тепловое движение расстраивает благоприятную для притяжения ориентацию молекул. Кеезом показал, что вследствие теплового движения потенциальная энергия взаимодействия дипольных молекул для достаточно высоких температур вместо формулы (7) выражается уравнением

$$\varphi = -\frac{2}{3} \left( \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \right)^2 \frac{1}{kT}. \quad (8)$$

Здесь  $k$  — Больцманова постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Формула (7) справедлива для малых температур, когда  $\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \gg kT$ ; в противоположность этому формула (8) справедлива, когда  $kT \gg \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ .

Вследствие зависимости дипольного взаимодействия от ориентации молекул этот вид взаимодействия называют *ориентационным*.

Расстояние между полюсами в дипольных молекулах соизмеримо с размерами молекулы, т. е. имеет порядок  $10^{-8}$  см; электрическая асимметрия молекул оказывается обычно в перераспределении валентных электронов, а заряд электрона  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц электричества; поэтому дипольный момент многих молекул имеет порядок  $10^{-18}$  эл.-ст. ед.  $\times$  см. Дипольные моменты определяют расчетом из измерений диэлектрических постоянных и некоторых оптических величин (т. II, § 24).

#### Дипольные моменты некоторых полярных молекул

Вещество	Формула	$\mu \cdot 10^{18}$	Вещество	Формула	$\mu \cdot 10^{18}$
Вода . . . . .	$H_2O$	1,84	Спирт метиловый .	$CH_3OH$	1,65
Хлористый водород	$HCl$	1,04	Ацетон . . . . .	$C_3H_6O$	2,75
Перекись водорода	$H_2O_2$	2,1	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	1,73
Аммиак . . . . .	$NH_3$	1,46	Фенол . . . . .	$C_6H_5O$	1,56
Спирт этиловый .	$C_2H_5OH$	1,70	<i>p</i> -нитрофенол . . .	$C_6H_5NO_3$	5,02
			Нитробензол . . .	$C_6H_5NO_2$	3,95

Множество веществ не обнаруживает заметных дипольных моментов или имеет весьма малый дипольный момент. Например, молекулы окси углерода ( $CO$ ) имеют момент в десять раз меньший, чем молекулы  $HCl$ , а молекулы двуокиси углерода ( $CO_2$ )

не обнаруживают никакого дипольного момента. Не имеют постоянного дипольного момента двухатомные молекулы азота, кислорода, водорода, хлора, брома, иода, молекулы  $\text{CS}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{CH}_5$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и т. д.

Отсутствие постоянного дипольного момента у веществ, называемых по этой причине *неполярными*, не означает, однако, что молекулы этих веществ всегда, т. е. при всех воздействиях, остаются электрически симметричными. Напротив, когда какая-либо неполярная молекула оказывается под воздействием электрической силы  $F$ , немедленно происходит смещение электрических зарядов в молекуле, и она приобретает так называемый *индуцированный дипольный момент*:

$$\mu = \alpha F.$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  называют *поляризуемостью* молекулы, атома или иона. Как будет пояснено в т. II, от величины поляризуемости частиц среды и от их постоянного дипольного момента, если он имеется, зависят диэлектрическая постоянная среды и показатель преломления света.

Две молекулы, не имеющие постоянного дипольного момента, но обладающие большой поляризуемостью, при случайному сближении могут приобрести благодаря взаимному влиянию индуцированные дипольные моменты, что вызовет их взаимное притяжение. Аналогичное притяжение в еще большей мере возникает при сближении молекул, обладающих постоянными моментами.

Как показал Дебай в 1920 г., энергия *индуцированного взаимодействия* молекул определяется уравнениями

$$\varphi = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (9)$$

и

$$\varphi = -\frac{2}{3} \frac{\alpha\tau^2}{r^8}. \quad (10)$$

Первое из этих уравнений относится к молекулам, имеющим постоянный момент  $\mu$ ; в этом случае индуцированное взаимодействие по уравнению (9) дополняет ориентационное взаимодействие по (8); с ростом температуры ориентационное взаимодействие уменьшается, индуцированное — не зависит от температуры.

Уравнение (10) относится к молекулам, не имеющим постоянного дипольного момента, но обладающим такой электрической симметрией, которую можно представить по схеме  $\pm \mp$ , т. е. как бы два равных, но противоположно направленных и близко расположенных друг от друга диполя. Такое строение называют *квадрупольным*. В уравнении (10) величина  $\tau$  представляет собой квадрупольный момент молекулы.

Одно время многие физики предполагали, что теория Дебая удовлетворительно объясняет происхождение молекулярного при-

тяжения у неполярных веществ. Однако обнаружилось, что энергия индуцированного взаимодействия в десятки, а иногда и в сотни раз меньше наблюдаемой энергии молекулярного притяжения.

В 1930 г. Ф. Лондон, исходя из положений квантовой механики, показал, что во многих случаях наибольшую роль играет особый вид молекулярного взаимодействия, возникающего также вследствие поляризации молекул, но поляризации, имеющей характер быстрых колебаний, пульсаций. Дело в том, что каждый атом имеет некоторую не исчезающую при абсолютном нуле температуры энергию колебаний, которую называют *нулевой энергией*. Она равна:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu_0,$$

где  $h$  — постоянная Планка (стр. 361). Электрические пульсации с частотой  $\nu_0$  вызывают в соседних атомах строго согласованные по фазе электрические смещения, т. е. переменные по величине и направлению дипольные моменты. Этим создается притяжение между атомами или молекулами, причем энергия притяжения, как установил Лондон, пропорциональна квадрату поляризуемости, частоте колебаний и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между частицами:

$$\varphi = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6}. \quad (11)$$

Аналогичное взаимодействие неодинаковых частиц, имеющих разные поляризуемости  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и частоты колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , определяется такой же формулой, в которую, однако, вместо  $\alpha^2$  входит произведение  $\alpha_1\alpha_2$  и вместо частоты  $\nu_0$  — среднегармоническая частота:

$$\varphi = -\frac{3}{2} \frac{h \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \alpha_2}{r^6}. \quad (12)$$

Эти формулы усложняются, когда необходимо учитывать для каждой молекулы колебания нескольких характерных для нее частот. Здесь приходится принимать во внимание те же частоты, которые проявляются в оптических свойствах среды, состоящей из рассматриваемых молекул. *Дисперсия* (расщленение света на волны, распространяющиеся в среде с разной скоростью при разных частотах) вызывается теми же электрическими внутримолекулярными колебаниями, которые проявляются в указанном выше притяжении частиц. Поэтому Лондон назвал этот вид молекулярного взаимодействия *дисперсионным взаимодействием*.

Следует отметить, что впервые задача о взаимодействии молекул как результате согласованности их электромагнитных колебаний была решена русским ученым Б. Б. Голицыным в 1894 г., т. е. задолго до возникновения квантовой механики. Голицын установил, что согласованность колебаний должна вызывать между

молекулами притяжение, величина которого обратно пропорциональна шестой степени расстояния.

Ниже приведена таблица, где указано, какую долю общей энергии связи молекул составляют ориентационное, индуцированное и дисперсионное взаимодействия.

**Три составляющие энергии молекулярного взаимодействия  
(в процентах)**

Вещество	Ориентационный эффект	Дисперсионный эффект	Индукционный эффект
Вода . . . . .	77	19	4
Аммиак . . . . .	45	50	5
Хлористый водород .	15	81	4
Окись углерода	—	100	—

Мы видим, что индуцированное взаимодействие (по формулам Дебая) во всех случаях мало. У полярных веществ энергия связи в молекулярных кристаллах на  $\frac{3}{4}$  или на  $\frac{1}{2}$  представляет собой энергию взаимодействия постоянных (или, как их называют также, «жестких») диполей. Энергия молекулярной связи у неполярных веществ практически полностью представляет собой энергию дисперсионного взаимодействия.

У ионных кристаллов энергия дисперсионного взаимодействия, как показывают вычисления, составляет 1—5% энергии кристалла.

Высокие механические свойства металлов (их большая упругость и прочность на разрыв), высокая температура плавления многих металлов и большая теплота сублимации свидетельствуют об интенсивности сил связи в металлах. Силы связи здесь имеют почти такое же происхождение, что и в ионных кристаллах,— это кулоново притяжение разноименных электрических зарядов. Однако в отличие от ионных кристаллов у металлов нет знакопеременности зарядов, расположенных в узлах кристаллической решетки. У металлов в узлах решетки расположены одноименно заряженные положительные ионы. Дисперсионное притяжение между ними незначительно в сравнении с их кулоновым отталкиванием и отталкиванием их электронных оболочек по формуле (6). Прочная связь между положительными ионами металла обеспечивается их притяжением к электронам, которые движутся между ионами.

Внешние, периферические, валентные электроны металла — у натрия, калия по одному, у бария, цинка по два, у алюминия три — в металлическом кристалле утрачивают свою принадлежность одному иону и, перебрасываясь из сферы влияния одного иона в

сферу влияния других ионов, движутся с большими скоростями по всему объему кристалла. Эти «свободные» электроны и обеспечивают высокую электропроводность металлов; их подвижность является также причиной большой теплопроводности металлов.

Даже при плотной упаковке положительных ионов металла, что имеет место в кристаллах меди, серебра, притяжение между электронами и ионами преобладает над отталкиванием ионов, так как траектории электронов близко охватывают ионы.

При абсолютном нуле температуры сохраняется быстрое движение электронов в металле, как это имеет место и для движения электронов по их невозмущенным орбитам в атомах. Благодаря быстрому движению электронов плотность отрицательного заряда между ионами металла в среднем по времени оказывается примерно одинаковой для всего не занятого ионами объема металла; решетка ионов погружена в «размазанное» отрицательное электричество, которое стремится сгуститься вокруг ионов и вследствие этого тесно стягивает ионы. В итоге обеспечивается большая энергия связи — порядка 30—60 ккал на 1 г-атом для относительно легко-плавких металлов и порядка 100—200 ккал для тугоплавких (это видно из таблицы теплот сублимации, приведенной на стр. 504).

### § 131. Адсорбция

Явление *адсорбции*<sup>1)</sup> заключается (в наиболее характерном случае) в том, что если твердое тело окружено газовой средой, то на его поверхности образуется тончайший слой уплотненного газа, как бы прилипающий к телу. Если тело имеет много мелких пор (пример: древесный уголь) или представляет собой тонкий порошок, то количество «адсорбируемого» газа на единицу массы тела может быть очень велико. Так, самшитовый уголь поглощает объем амиака, в 90 раз превышающий его собственный объем; он поглощает 55 объемов сероводорода и 9 объемов кислорода. Свежеприготовленный кизилевый уголь (применяемый для приготовления пороха), будучи растерп в порошок, часто сам собой воспламеняется. Причиной здесь является то, что при адсорбции углем кислорода молекулярные силы притяжения совершают работу; при этом имеет место переход потенциальной энергии в кинетическую молекулярную энергию, что сопровождается повышением температуры, достаточным для воспламенения<sup>2)</sup>.

Способностью свежеприготовленного порошкообразного угля сильно адсорбировать газы пользуются в вакуумной технике для удаления последних остатков воздуха из пустотных приборов.

<sup>1)</sup> От латинских слов *ad* — к и *sorbeo* — п о г л о щ а ю.

<sup>2)</sup> Подобным образом объясняется самовозгорание некоторых мелкораспыленных веществ, например мучной пыли, если большое количество ее взвешено в воздухе (такие случаи бывали на больших мельницах).