

один моль молекул в жидкой воде приходится теплоемкость около  $9R$ , а на тот же моль замерзших молекул – около  $4,5R$ . Величина  $6R$  больше теплоемкости льда, но меньше теплоемкости жидкой воды. Значит, в структуре льда часть возможных колебательных степеней свободы молекул воды не задействована, а в структуре жидкой воды молекулы имеют какой-то дополнительный резервуар для запаса энергии при повышении температуры.

Что же это за таинственный резервуар, который мы обнаружили? Запомним, что мы задали себе такой вопрос, но пока отложим поиск ответа на него.

### Структура воды и льда

Молекулы воды, в целом электрически нейтральные (не заряженные), имеют электрический дипольный момент. Грубо говоря, положительные заряды находятся на атомах водорода, а отрицательным зарядом заряжен атом кислорода. Угол, который составляют между собой отрезки, соединяющие атом кислорода с атомами водорода в молекуле воды, равный  $104,5^\circ$ , близок к  $120^\circ$  и к тетраэдрическому углу  $109,5^\circ$ .

Эти две особенности строения молекулы воды ответственны за устройство льда и воды и за особые термодинамические свойства воды-жидкости и воды-льда. Молекулы воды, притягиваясь своими противоположно заряженными частями, могут образовать кластеры (объединения молекул) из очень большого числа молекул. Связь между двумя соседними молекулами при таком объединении называется водородной связью (атом водорода одной молекулы приближен к атому кислорода другой молекулы). Энергия такой связи характеризуется глубиной потенциальной ямы, в которую как бы помещают друг друга молекулы, образовав такое объединение. В жидкой и твердой воде энергия водородной связи составляет примерно  $2 \cdot 10^4$  Дж/моль. (Это во много раз больше величины  $RT \approx 2,5 \cdot 10^3$  Дж/моль.)

На одну молекулу, находящуюся в структуре льда, в среднем приходится четыре с половиной колебательных степени свободы. Можно предположить, что часть молекул имеет свои «законные» 6 степеней, а какая-то часть имеет меньшее количество степеней свободы. Возможно, что часть колебательных степеней свободы являются общими, т.е. одна степень свободы приходится на две (или более) молекулы.

В сплошном кристалле льда молекулы воды образуют сложную пространственную ажурную структуру с пустотами, напоминающую структуру стенок мыльных пузырей в пене. Какие положения молекул в структуре соответствуют большему, а какие меньшему числу степеней свободы, или как две (или больше) молекулы вместе колеблются в решетке, можно только догадываться.

Существенное увеличение числа колебательных степеней свободы – их «растормаживание» – возникает при плавлении льда, в результате которого упорядоченная структура молекул воды в заметной степени разрушается. На это разрушение указывает большая плотность воды в сравнении с плотностью льда. Кста-

ти, на то что эта структура не рушится *полностью* сразу после плавления льда, указывает тот факт, что в диапазоне температур от  $0^\circ\text{C}$  до  $4^\circ\text{C}$  плотность воды продолжает увеличиваться! Для большинства веществ и материалов переход твердое тело – жидкость сопровождается уменьшением плотности. При переходе лед – вода разрушается пространственная ажурная кристаллическая структура льда, и обломки занимают меньший объем. (Так же изменяется и объем здания при землетрясении.) Чем сильнее тряска, тем на меньшие осколки будет разрушена структура и тем плотнее будет жидкость (до  $4^\circ\text{C}$ ). Затем начинает доминировать другой фактор – конденсированные тела при повышении температуры расширяются. Теплоемкость при переходе твердое тело – жидкость скачком повышается, так как буквально размораживаются дополнительные колебательные степени свободы. Но, как мы помним, их «растормаживания» недостаточно для того, чтобы обеспечить воде молярную теплоемкость около  $9R$ .

Расширение тел при нагревании сопровождается работой по преодолению сил притяжения друг к другу удаленных молекул. Эти силы приводят к существованию внутреннего давления в конденсированных телах. Оценку внутреннего давления для воды можно получить, если вычислить лапласовское давление внутри пузырька с радиусом, равным диаметру молекулы. Для воды это давление равно примерно  $4,6 \cdot 10^8$  Па. Вдали от температуры фазового перехода лед – вода коэффициент объемного расширения воды равен  $0,0007 \text{ K}^{-1}$ . Работа против сил внутреннего давления при нагреве 1 моля воды на 1 кельвин равна  $5,8$  Дж, или около  $0,7R$ . Сложим теперь все учтенные нами до этого момента теплоемкости. Полученная нами величина  $6R + 0,7R = 6,7R$  все равно меньше реально наблюдаемой теплоемкости воды порядка  $9R$ . (Коэффициент объемного расширения льда при температуре  $273 \text{ K}$  равен  $0,00016 \text{ K}^{-1}$ , поэтому оценка вклада работы по преодолению сил внутреннего давления в теплоемкость льда равна  $0,16R$ .)

### Таинственный резервуар

Вот и пришло время вернуться к вопросу о том, какой же таинственный резервуар запаса энергии при повышении температуры воды работает в дополнение ко всем возможным колебательным степеням свободы молекул воды.

По-видимому, дополнительные затраты энергии на повышение температуры воды связаны с продолжающимся разрушением той самой ажурной решетки льда, т.е. энергия расходуется на разрыв связей между молекулами. Совпадение теплоемкости воды с величиной, которая фигурирует в законе Дюлонга и Пти, таким образом, следует признать случайным.

Давайте грубо оценим соотношение между количеством молекулярных связей, которые рвутся при плавлении льда, и количеством связей, которые рвутся при повышении температуры воды от  $0^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  и при испарении воды.

Разрыв большей части связей происходит при испа-