

§ 13.3. Изотермы реальных газов. Понятие о фазовых переходах

1. В 1866 г. английский физик Т. Эндрюс экспериментально исследовал зависимость молярного объема углекислого газа от давления при изотермическом сжатии. Результаты этих опытов представлены на рис. 13.5 ($T_1 < T < T_2 < T_K < T_3 < T_4$).

При температурах T , меньших $T_K = 340$ К, на каждой изотерме имеется горизонтальный участок BC , вдоль которого постоянно не

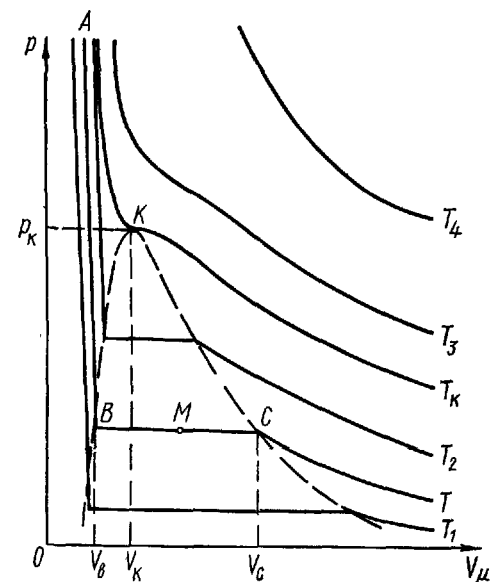


Рис. 13.5.

только температура, но и давление $p = p_B$, а молярный объем может принимать любые значения от V_B до V_C . Разность $V_C - V_B$ объемов в конечных точках горизонтальных участков изотерм возрастает с понижением температуры T . Из рис. 13.5 видно, что эта разность объемов стремится к нулю при приближении к температуре T_K , которую называют **критической температурой**

На изотерме, соответствующей температуре $T = T_K$ (ее называют **критической изотермой**), точки B и C сливаются в одну точку K , называемую **критической точкой**. Соответствующие ей значения давления p_K и молярного объема V_K называют критическими. Критическая точка

совпадает с точкой перегиба изотермы $T = T_K$, причем касательная к изотерме в этой точке параллельна оси V_μ .

2. Любую докритическую изотерму ($T < T_K$) можно разбить на три характерных участка: TC , CB и BA . Вдоль первого и третьего участков давление монотонно возрастает при уменьшении молярного объема. На участке CB сжатие углекислоты не сопровождается изменением ее давления.

Это своеобразие докритических изотерм связано с тем, что они охватывают различные агрегатные состояния CO_2 . Опыты показали, что на участке TC углекислота находится в газообразном состоянии, а на участке BA — в жидком. Малая сжимаемость жидкостей приводит к тому, что участок изотермы BA представляет собой почти вертикальную прямую.

На участке CB углекислота одновременно находится в двух агрегатных состояниях — жидком и газообразном. Точка C со-

ответствует началу конденсации CO_2 при изотермическом сжатии, а точка B — концу конденсации. Наоборот, при изотермическом расширении жидкой углекислоты точка B соответствует началу кипения, а точка C — его концу. Следовательно, точка B соответствует состоянию кипящей жидкости, а точка C — состоянию так называемого сухого насыщенного пара. В произвольном состоянии M области BC (см. рис. 13.5) CO_2 представляет собой смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Такую смесь называют влажным паром.

Для анализа состояния неоднородных систем, подобных влажному пару, в термодинамике вводится понятие о фазе. Под фазой понимают совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом состоянии. Таким образом, влажный пар представляет собой двухфазную систему, одна фаза которой — кипящая жидкость, а другая — сухой насыщенный пар.

3. Если нанести на диаграмму $p - V_\mu$ точки B и C при различных температурах T , то получим две пограничные кривые bK и cK , смыкающиеся в критической точке K (рис. 13.6),

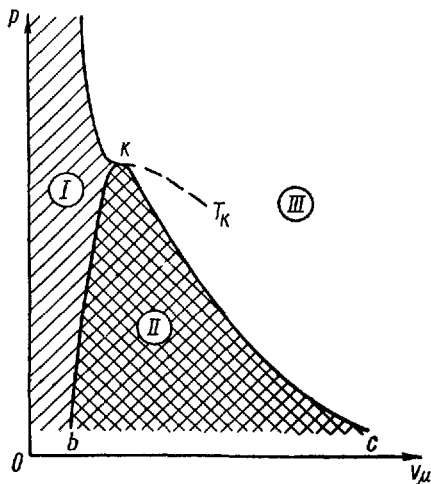


Рис 13.6

Пограничная кривая кипения bK отделяет однофазную область I жидкого состояния вещества от двухфазной области II его влажного пара. Она является кривой начала фазового перехода из жидкого состояния в газообразное и конца обратного фазового перехода из газообразного состояния в жидкое. Пограничная кривая конденсации cK отделяет двухфазную область II от однофазной области III газообразного состояния вещества.

При давлениях, больших критического, отсутствует область двухфазного состояния. Вещество находится либо в жидком, либо в газообразном состоянии. Границей между ними служит критическая изотерма. Следовательно, газ, температура которого выше критической, нельзя перевести в жидкое состояние путем изотермического сжатия. В свое время потерпели неудачу первые попытки сжижения некоторых газов, критические температуры которых очень низки: гелия ($t_k = -268^\circ \text{C}$), водорода ($t_k = -240^\circ \text{C}$), неона ($t_k = -228,7^\circ \text{C}$) и др. Это произошло из-за того, что не были известны их критические температуры и их пытались сжигать, изотермически сжимая при $t > t_k$.

4. Критическая точка замечательна тем, что при приближении к ней стирается различие между жидким и газообразным состояниями

ещества. В критическом состоянии обращаются в нуль разность молярных объемов кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, удельная теплота парообразования и коэффициент поверхностного натяжения жидкости (§ 14.2)

Исчезновение различия между жидким и газообразным состояниями вещества в критической точке можно продемонстрировать на следующем опыте. В запаянную стеклянную ампулу помещен жидкий эфир ($t_k = 194^\circ \text{C}$). Между жидкой и газообразной фазами эфира в ампуле имеется резкая граница раздела (вогнутый мениск). Нагревание ампулы приводит к возрастанию температуры и давления паров эфира, к уменьшению сил поверхностного натяжения и исчезновению кривизны мениска. При достижении критического состояния исчезает граница между жидкостью и паром. Если нагреть эфир в ампуле до температуры более высокой, чем критическая, а затем охлаждать, то в момент прохождения через критическое состояние возникает внезапное помутнение всего содержимого ампулы (вследствие интенсивного рассеяния света на значительных флуктуациях плотности, характерных для критического состояния). После этого вновь появляется резкая граница раздела между двумя фазами — жидким эфиром и его паром.

Впервые вывод о необходимости существования для каждого вещества такой температуры, при которой исчезает различие между жидкой и газообразной фазами, находящимися в равновесии, был сделан Д. И. Менделеевым. Он исследовал зависимость коэффициента поверхностного натяжения жидкостей от температуры и пришел к выводу, что при некоторой температуре коэффициент поверхностного натяжения становится равным нулю. Менделеев назвал эту температуру «температурой абсолютного кипения». В дальнейшем критические температуры различных веществ были подробно исследованы профессором Киевского университета М. П. Авенариусом и его учениками.

5. Оказалось, что уравнение Ван-дер-Ваальса качественно правильно описывает некоторые особенности процесса сжижения газов. В самом деле, это уравнение можно записать в такой форме:

$$\rho V_\mu^3 - (pb + RT) V_\mu^2 + aV_\mu - ab = 0. \quad (13.20)$$

Мы получили уравнение третьей степени относительно молярного объема V_μ . Коэффициенты уравнения зависят от давления, температуры и химической природы газа. В зависимости от численных значений p и T для данного газа это уравнение может иметь либо один, либо три действительных корня. Изотермы газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса (13.20), имеют вид, представленный на рис. 13.7, где $T_1 < T_2 < T < T_3 < T_k < T_5 < T_6$.

При температурах $T < T_k$ имеется область состояний, где каждому значению давления соответствуют три точки изотермы, т. е. три различных изотермических состояния. По мере повышения температуры эти три точки сближаются и при $T = T_k$ сливаются в одну точку K , которая является точкой перегиба изотермы $T = T_k$. Касательная

к изотерме в точке K параллельна оси абсцисс. При температурах $T \gg T_k$ изотермы Ван-дер-Ваальса близки к равнобочным гиперболом — изотермам идеального газа.

6 Сравнение изотерм Ван-дер-Ваальса (см. рис. 13.7) с экспериментальными изотермами реальных веществ (например, с рис. 13.5) показывает, что изотермы Ван-дер-Ваальса охватывают не только область газообразного состояния вещества, но также области двухфазного и жидкого состояний. Жидкому состоянию соответствуют круто уходящие вверх левые участки изотерм. Однако в этой области имеется лишь качественное согласие с результатами экспериментов.

Волнообразные участки $BDEFG$ изотерм Ван-дер-Ваальса (см рис. 13.7), относящиеся к двухфазному состоянию вещества, сильно отличаются от соответствующих горизонтальных участков экспериментальных изотерм (пунктирные прямые BC). На основании второго закона термодинамики можно показать, что прямые рассекают участки изотерм $BDEFC$ так, что заштрихованные на рис. 13.7 площади $BDEB$ и $EFCE$ равны друг другу (правило Д. К. Максвелла).

7. Опыты показывают, что некоторые состояния, соответствующие участкам $BDEFC$ изотерм Ван-дер-Ваальса, практически осуществимы. Например, можно задержать кипение жидкости, тщательно удалив из нее механические примеси и производя нагревание в сосуде с гладкими стенками. При этом получают **перегретую жидкость**, различным состояниям которой соответствуют точки кривой BD . Аналогично, при медленном изотермическом сжатии газа, не содержащего пылинок, ионов и других центров конденсации, можно получить **пересыщенный пар**, соответствующий участку изотермы CF . При введении в пересыщенный пар пылинок или ионов происходит быстрая конденсация пара. Это явление используют в камере Вильсона, для наблюдения траекторий движения заряженных частиц. Участок изотермы DEF практически неосуществим.

Изотерма $T = T_k$ является критической, а точка K перегиба этой изотермы — **критической точкой**. Значения критических параметров состояния p_k , T_k и молярного объема V_{mk} для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, можно выразить через универсальную газовую постоянную R и коэффициенты a и b :

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_{mk} = 3b; \quad T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}. \quad (13.21)$$

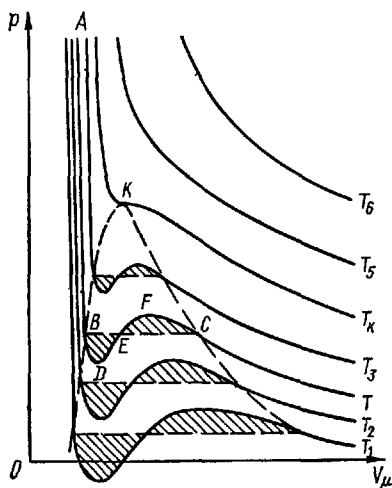


Рис. 13.7.