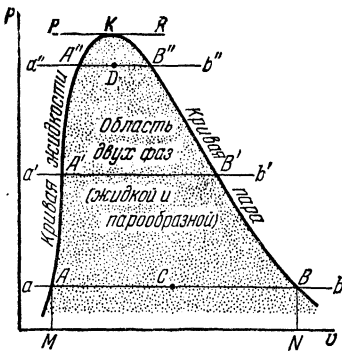


ГЛАВА XVII

ФИЗИКА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВАЛЬСА

§ 108. Пары насыщенные и перегретые. Диаграмма Эндрюса

Самое существенное отличие реальных газов от воображаемого идеального газа заключается в том, что каждый реальный газ представляет собой перегретый пар, т. е., иначе говоря, каждый реальный газ при соответствующем понижении температуры конденсируется — обращается в жидкость или в кристалл. Рассмотрим процесс парообразования.



Пусть мы имеем 1 кг чистой, не содержащей воздуха воды, налитой на дно обширного цилиндра (сделанного из вещества, хорошо проводящего теплоту) и прикрытой плотно прилегающим к воде поршнем. Пусть первоначально температура воды равняется 0°C , а давление 1 ат. В дальнейшем давление мы сохраним неизменным, так что процесс, рассматриваемый нами, будет *изобарным*, т. е. протекающим при постоянном давлении. На рис. 214, где

Рис. 214. К анализу процесса парообразования.

по оси абсцисс отложены объемы, а по оси ординат — давления, начальное состояние рассматриваемого килограмма воды изображено точкой *a*.

Будем сообщать воде теплоту; температура воды будет повышаться; объем ее сначала немного уменьшится, потом станет увеличиваться, так что точка, изображающая состояние воды, переместится по «изобаре» (следовательно, по горизонтали) вправо. В конце концов температура воды повысится до 100°C ; в этот момент объем взятого количества воды будет примерно на 4% больше первоначального объема. Это состояние воды условно¹⁾ изображено точкой *A* (теплота, поглощенная водой в рассматриваемом процессе, равна приблизительно $q = 100$ ккал).

¹⁾ Условность заключается здесь в том, что на рисунке не выдержан масштаб.

Сообщим воде новые количества теплоты; вода будет превращаться в пар; объем, занятый водой и паром, будет быстро расти. Пар в собственном смысле есть газ; но в цилиндре над водой будет находиться смесь газообразной воды с увлеченными при парообразовании мельчайшими капельками жидкой воды (такую смесь в технике называют *влажным паром*, или «мокрым паром», в отличие от *сухого пара*, не содержащего водяных капелек). Одно из подобных состояний представлено на диаграмме точкой *C*. По мере обращения в пар все большего процента объема жидкости системы будет продолжать расти, и точка *C* будет передвигаться вправо. При этом температура системы будет оставаться равной 100° .

Наконец, наступит момент, когда испарится вся жидкость до последней капли. В этот момент мы будем иметь в цилиндре *сухой насыщенный пар*; температура его все еще 100° C. Состояние системы будет теперь изображено точкой *B* (эта точка *B* называется *точкой конденсации пара*, или *точкой насыщенного пара*, точка же *A* — *точкой кипения жидкости*).

Важно заметить, что процесс парообразования является не только изобарным, но и изотермическим: все время, пока в цилиндре имеются две фазы одного и того же вещества — жидкая и парообразная, температура обеих фаз остается постоянной и равной «температуре перехода» из одной фазы в другую; в самом деле, при давлении $p = 1 \text{ ат}$ и при температуре $t = 100^\circ$ C может и вода испаряться (если ей сообщать тепло), может и пар конденсироваться в жидкость (если от него отнимать теплоту).

Количество тепла, сообщаемое 1 кг жидкости в процессе парообразования, называют *удельной скрытой теплотой парообразования* и обозначают буквой r . При $t = 100^\circ$ C (для воды) r равно 539 ккал . Из этого количества 41 ккал затрачивается на внешнюю работу, связанную с расширением системы, остальные же 498 ккал составляют приращение внутренней энергии 1 кг сухого насыщенного пара при 100° C по сравнению с жидкой водой.

Часть скрытой теплоты парообразования, идущую на увеличение внутренней энергии системы, называют *внутренней скрытой теплотой парообразования* и обозначают буквой r_1 ; часть, идущую на внешнюю работу, называют *внешней скрытой теплотой парообразования*; она эквивалентна работе расширения $p(v_2 - v_1)$, где p — давление насыщенного пара, а v_2 и v_1 — объем 1 кг пара и 1 кг жидкости.

Продолжим изобарный процесс еще дальше, подводя к системе новые количества тепла. При этом пар сразу перестает быть насыщенным — температура его повышается, он становится *перегретым* (или «ненасыщенным», участок Bb)¹⁾.

¹⁾ В противоположность приведенному в тексте совершенно общепринятому пониманию термина «перегретый» пар в некоторых книгах встречается определение «перегрева» как якобы таких состояний, когда никаким изотермическим сжатием

Мы проследили процесс парообразования при давлении $p = 1 \text{ ат}$. Но подобным же образом протекал бы этот процесс и при другом давлении, меньшем или большем, чем 1 ат . На рис. 214 показаны еще две изобары, соответствующие более высоким давлениям.

Рассматривая эти изобары, мы сразу замечаем следующие изменения в ходе процесса в зависимости от величины давления p (рис. 213):

1. Чем выше расположена изобара, тем больше абсцисса точки кипения жидкости (A' , A'' и т. д.). Это значит, что чем больше давление на систему, тем более расширяется жидкость, прежде чем она начинает кипеть. Причина этого понятна: ведь, чтобы жидкость стала кипеть под увеличенным давлением, необходимо нагреть ее до более высокой температуры кипения и поэтому она больше расширится.

2. Чем выше лежит изобара, тем меньшую абсциссу имеет точка насыщенного пара (B , B' , B''). Это значит, что 1 кг насыщенного пара при повышающемся давлении (а следовательно, и при повышающейся температуре) занимает все меньший объем (другими словами, плотность его увеличивается).

Из сказанного видно, что по мере повышения давления (и температуры) точка кипения жидкости и точка насыщенного пара сближаются и изотерма-изобара (AB , $A'B'$, $A''B''$, ...) делается все короче. Опыт показывает, что при повышении давления и температуры в конце концов эти точки сливаются между собой; такое слияние происходит в так называемой критической точке K . Температуру вещества в критической точке называют *критической температурой*, а соответствующие этой точке давление и объем называют *критическим давлением* и *критическим объемом*. Каждое вещество имеет свои особые значения критических величин: для воды критическая температура равна $374,2^\circ \text{C}$, критическое давление равно $225,7 \text{ ат}$, критический объем $3,20 \text{ см}^3/\text{г}$.

В критической точке исчезает различие между жидким и парообразным состоянием вещества.

Все точки кипения жидкости A , A' , A'' и т. д. до точки K включительно определяют собой некоторую кривую, которую называют *граничной кривой жидкости*. Точно так же все точки насыщенного пара B , B' , B'' и т. д. определяют *граничную кривую пара*. В области, отграниченной этими кривыми (например, в точках C , D и т. д.), мы имеем смесь двух фаз — жидкой и парообразной. Налево от указанной области вещество находится в жидком состоянии, направо — в парообразном состоянии.

не может быть осуществлена конденсация (т. е. состояний с температурой выше критической). Не повезло и термину «насыщенный» пар, вместо которого иногда можно встретить применение эпитета «насыщающий», как это было принято в прошлом столетии.

Переход жидкости в пар (или обратно), сопровождающийся резким изменением объема и поглощением или выделением тепла, может иметь место только в области между граничными кривыми. Но и в ы ш е граничной кривой мы можем вообразить процесс, начинающийся при малом объеме и заканчивающийся при большом объеме, — начинающийся в области жидкого состояния и заканчивающийся в области газообразного состояния. Ясно, что в течение этого процесса мы нигде не сталкиваемся с резким переходом жидкости в газ; отсюда следует, что здесь этот переход совершается *непрерывно*.

Непрерывность жидкого и газообразного состояний была установлена на опыте английским физиком Эндрюсом в 1866 г.; в подобном процессе вещество проходит через такие состояния, в которых его нельзя назвать ни жидким, ни газообразным.

В области равновесия жидкости и пара изотермы представляют собой отрезки изобар. На рис. 215 показано, какой вид имеют эти изотермы в области перегретого пара (или реального газа) и в области жидкого состояния. В области перегретого пара они походят на гиперболические изотермы идеального газа; изотермы жидкости поднимаются почти вертикально (потому что для незначительного уменьшения объема жидкости требуется весьма значительное увеличение давления). На рис. 215 показаны также две изотермы, соответствующие температурам выше критической, и изотерма, проходящая через критическую точку (для этой изотермы критическая точка K является точкой перегиба).

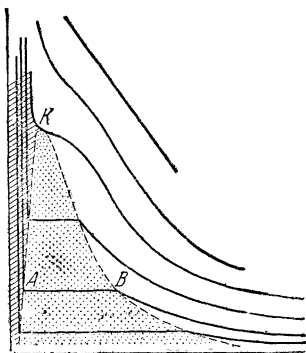


Рис. 215. Действительный ход изотерм (диаграмма Эндрюса).

Рассмотренная нами диаграмма Эндрюса, изображающая изотермы жидкости, пара и их смеси по экспериментальным данным, была объяснена на основе молекулярно-кинетических представлений в 1873 г. Ван-дер-Вальсом (об этом рассказано в § 110; диаграмма Эндрюса там сопоставлена с теоретической диаграммой Ван-дер-Вальса, рис. 218).

Существование критической температуры было впервые предсказано в 1860 г. Д. И. Менделеевым. Исследуя изменение поверхностного натяжения жидкости в зависимости от температуры, Менделеев пришел к выводу, что должна существовать такая температура, при которой для данной жидкости поверхностное натяжение равно нулю и, таким образом, исчезают мениск жидкости и различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Эта температура, названная Менделеевым «абсолютной точкой кипения», и представляет собой

не что иное, как критическую температуру. Идеи Менделеева несколько лет спустя были полностью подтверждены опытами Эндрюса.

Первые наиболее обширные и систематические исследования критических параметров ряда веществ были проведены Михаилом Петровичем Авенариусом и его учениками в физической лаборатории Киевского университета в 1873—1895 гг.

Свойства вещества в критическом состоянии были также всесторонне исследованы выдающимся русским физиком, профессором Московского университета Александром Григорьевичем Столетовым. Столетов разобрал и обобщил большое число теоретических высказываний и опытных данных, отделив достоверное от сомнительного, и внес полную ясность в вопрос о критическом состоянии, утвердив выводы Эндрюса и Ван-дер-Вальса.

В недавнее время (в 1947—1950 гг.) понимание критического состояния вещества было уточнено и расширено профессором Московского университета В. К. Семенченко, который обратил внимание, в частности, на то, что температура критического состояния, когда свойства жидкости и газа становятся одинаковыми, может в действительности не вполне совпадать с температурой исчезновения видимой границы между жидкостью и ее паром, но может оказаться несколько выше ее. Поэтому вблизи критической температуры, после исчезновения мениска, но раньше, чем достигается тождество жидкости и ее пара, возникает своеобразная дисперсная смесь жидкости и газа. Это сказывается в помутнении вещества, в опалесценции — в явлениях, описанных еще Авенариусом, Надеждиным и др.

Для критического состояния является характерным аномально высокое значение теплоемкости и коэффициента теплового расширения.

Превращения — жидкости в пар, твердого тела в жидкость и т. п. — называют *фазовыми переходами первого рода*. Эти превращения характеризуются изменением объема и изменением энергии — теплотой превращения.

Превращения, при которых не наблюдается ни изменения объема, ни изменения энергии, но вместе с тем имеются качественные изменения скрытого характера, что сказывается, например, в резком возрастании теплоемкости вблизи точки перехода, называют *переходами второго рода*. В. К. Семенченко рассматривает переход жидкости в газ в критической точке как фазовый переход второго рода и вскрывает аналогию критического состояния с рядом других случаев фазовых переходов второго рода (для смесей жидкостей, для превращений в кристаллах).

Диаграмма Эндрюса показывает, что каждой температуре равновесия жидкости и пара соответствует определенное давление, которое тем более велико, чем выше температура, и тем более мало, чем температура ниже. Иначе говоря, для насыщенного пара давление и температура увеличиваются или убывают совместно. Кривая,

выражающая зависимость давления насыщенного пара от его температуры (рис. 216), имеет довольно характерный вид: в критической точке она обрывается. Найдено, что выше 1—2 ат вплоть до критической точки давление и температура насыщенного пара многих веществ связаны формулой

$$p = (a + bt)^4, \quad (1)$$

где a и b — постоянные.

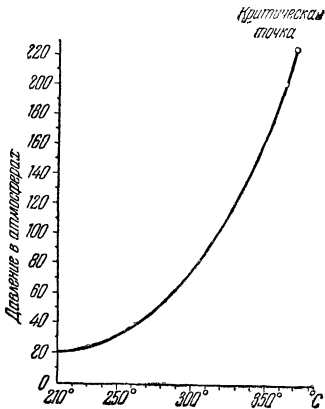


Рис. 216. Давление насыщенного пара воды как функция температуры.

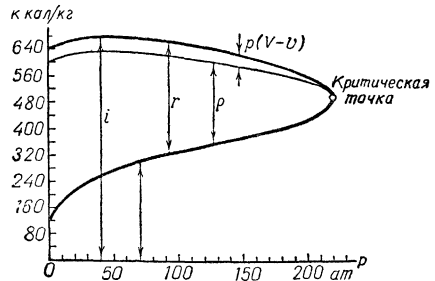


Рис. 217. Зависимость скрытой теплоты испарения воды от давления.

Для воды эта формула требует некоторых изменений, тем не менее и здесь в некоторых пределах оправдывается (хотя и грубо) соотношение

$$p \approx \left(\frac{t}{100}\right)^4.$$

В помещенной ниже таблице для разных температур указаны: давление насыщенного пара воды, удельные объемы жидкости и пара¹⁾ и теплоты парообразования воды r .

На рис. 217 показана зависимость теплоты парообразования воды (полной r и внутренней ρ) от давления; ординаты нижней кривой на этом рисунке определяют теплоту жидкости q , а ординаты верхней

¹⁾ Заметим, что массу водяного пара в единице объема называют *абсолютной влажностью*. Числа в пятом столбце таблицы указывают абсолютную влажность при насыщении в $\text{кг}/\text{м}^3$. Чаще абсолютную влажность выражают в $\text{г}/\text{м}^3$.

В метеорологии и в технике часто пользуются понятием *относительной влажности*. Под относительной влажностью подразумевают процентное отношение количества водяного пара, находящегося в воздухе, к количеству водяного пара, насыщающего пространство при той же температуре. Так, если при 0°C в 1 м^3 воздуха содержится 2,5 г водяного пара, то относительная влажность будет 50% (как видно из приведенной выше таблицы, указанная плотность пара составляет $1/2$ плотности насыщенного пара при 0°C).

Иногда влажность воздуха характеризуют, указывая *точку росы*. Точкой росы называют ту температуру, при которой имеющийся в воздухе водяной пар при своей неизменной плотности становится вследствие охлаждения воздуха

Вода и ее насыщенный пар от 0 до 374°

Температура парообразования $t^{\circ}\text{C}$	Давление p в кг/см^2	Объем 1 кг жидкости в л	Объем 1 кг пара в м^3	Масса пара в 1 м^3 в кг	Теплота жидкости q в ккал/кг	Теплота парообразования r в ккал/кг
0	0,006	1,000	206,3	0,005	0	597,2
25	0,032	1,003	43,41	0,023	25,02	583,2
50	0,126	1,012	12,05	0,083	49,95	569,0
75	0,393	1,026	4,14	0,242	74,94	554,4
100	1,033	1,044	1,67	0,600	100,04	538,9
125	2,367	1,065	0,77	1,300	125,3	522,4
150	4,854	1,090	0,39	2,548	150,9	504,6
175	9,101	1,121	0,22	3,617	176,9	485,2
200	15,857	1,157	0,13	7,857	203,5	463,5
225	20,007	1,199	0,08	12,75	230,8	438,7
250	40,56	1,251	0,05	19,98	259,2	409,8
275	60,66	1,317	0,03	30,57	289,2	375,6
300	87,61	1,404	0,02	46,24	321,0	335,1
325	122,95	1,529	0,01	70,68	356,5	283,9
350	168,63	1,747	0,008	113,6	398,6	213,0
374	225,2	2,79	0,003	274	488	35

кривой определяют сумму $q + r$, которую называют *теплосодержанием пара*.

Теплота парообразования r , отнесенная к абсолютной температуре равновесия жидкости и пара T , равна приращению энтропии, т. е. разности удельных энтропий жидкости и ее насыщенного пара:

$$\frac{r}{T} = S_{\text{пар}} - S_{\text{ж}}.$$

Иначе говоря, теплота парообразования равна приращению связанной энергии (§ 107):

$$r = TS_{\text{пар}} - TS_{\text{ж}}. \quad (2)$$

насыщенным паром. Для приведенного выше примера, когда при 0°C относительная влажность равна 50%, точкой росы является температура приблизительно -9°C .

Точку росы определяют посредством *гигрометра*. Это прибор, в котором главную роль играет отполированная металлическая поверхность, температура которой измеряется и которая легко может быть охлаждаема. О начале конденсации водяных паров судят по запотеванию этой поверхности. Чаще, однако, для измерения влажности воздуха применяют другой вид приборов — *психрометры*, которые представляют собой сочетание двух термометров: сухого и смоченного. Из теоретических соображений рядом физиков была выведена формула, позволяющая вычислять относительную влажность воздуха по разности температур сухого и смоченного термометров. На основе этой формулы и дополнительных опытов составляют «психрометрические таблицы», которыми и пользуются для определения относительной влажности по показаниям психрометра.

С другой стороны, теплота парообразования по уравнению первого начала равна сумме приращения внутренней энергии и работы изобарного расширения от объема жидкости до объема пара:

$$r = U_{\text{пар}} - U_{\text{ж}} + p(v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}). \quad (3)$$

Приравнявая правые части двух полученных выражений для r (2) и (3), находим:

$$U_{\text{пар}} - TS_{\text{пар}} + pv_{\text{пар}} = U_{\text{ж}} - TS_{\text{ж}} + pv_{\text{ж}}.$$

Это уравнение означает, что при термодинамическом равновесии жидкости и ее насыщенного пара полные термодинамические потенциалы для единицы массы вещества в обеих фазах равны¹⁾.

§ 109. Конденсация газов

Всякий газ представляет собой перегретый пар некоторой жидкости, а потому может быть обращен в жидкое (а также и в твердое) состояние.

Для возможности сжижения какого-нибудь (химически индивидуального) газа необходимо, чтобы его температура сделалась ниже критической. Если она лишь немного ниже критической, то для сжижения газа придется его подвергнуть давлению, которое будет лишь немного ниже критического; с понижением температуры газа понижается и требуемое давление, что понятно из рис. 214 и 215.

В таблице на стр. 442 указаны критические температуры и давления различных веществ, расположенных в порядке повышающихся критических температур.

Из таблицы видно, например, что, применяя давления в несколько десятков атмосфер, можно обратить в жидкость углекислоту уже при обыкновенной температуре; чтобы обратить в жидкое состояние этилен, необходимо охладить его ниже 10°C , но для обращения кислорода в жидкость требуется холод ниже $-118,8^{\circ}\text{C}$, а в случае водорода — ниже -240°C .

Если, с одной стороны, средством сжижения газов является низкая температура, то, с другой стороны, газ, сгущенный в жидкость и твердое тело, сам служит источником еще более низкой температуры. Так, чтобы аммиак сгустить в жидкость при комнатной температуре, его нужно подвергнуть давлению в $7-8\text{ ат}$, если же уменьшить давление над жидким аммиаком до 1 ат (например, поместив его на открытом воздухе), то он закипит (подобно воде, помещенной под колоколом воздушного насоса) и температура его

¹⁾ Аналогично доказывается равенство полных термодинамических потенциалов, отнесенных к единице массы, для любых других случаев термодинамического равновесия, например равновесия твердого тела и его расплава или равновесия твердого тела и его насыщенного пара.