

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.

Параметры критического состояния

Вещество	Критическая температура		Критическое давление в ат	Критический объем в см ³ /моль
	°С	°К		
Гелий	-267,9	5,2	2,26	58
Водород	-239,9	33,2	12,8	65
Азот	-147,1	126,0	33,5	90
Окись углерода	-140,2	133,0	34,5	93
Аргон	-122,4	150,7	48,0	75,5
Кислород	-118,8	154,3	49,7	74,3
Метан	- 82,5	190,7	45,7	95
Этилен	+ 9,5	282,6	50,9	130
Углекислый газ	31,0	304,2	72,9	96
Этан	32,1	305,2	48,8	137
Ацетилен	35,8	309,0	61,7	113
Аммиак	132,4	405,5	111,5	72,4
Хлор	144	417,1	76	124
Сернистый ангидрид	157,2	430,3	77,7	123
Гексан	234,0	507,1	25,9	367
Бензол	278,5	561,6	47,7	256
Октан	296,3	569,3	24,6	490
Вода	374,2	647,3	218,2	57,6

понизится примерно до -33° . Вообще, если внезапно понизить давление над жидкостью, в которую превращен газ, то температура жидкости вследствие затраты тепла на парообразование резко понижается. Используя это явление, швейцарский физик Пикте в 1877 г. разработал простейший способ сжижения газов, причем для достижения более и более низких температур он пользовался газами, легче сжимаемыми, в качестве источников холода, позволяющих сгустить газы, труднее сжимаемые (*метод Пикте*).

Другой метод сжижения газов (*метод Линде*) был разработан в конце XIX в. английским физико-химиком Дьюаром и независимо от него и с еще бóльшим успехом немецким инженером Линде; они применили для сжижения газов явление *Джоуля — Томсона*.

Это явление (упомянутое в § 87) состоит в следующем: если теплоизолированный газ переходит от высшего давления к низшему, то происходящее при этом расширение вообще сопровождается изменением температуры газа. При высоких температурах расширяющийся газ нагревается, при низких температурах расширяющийся газ охлаждается. Температура, пограничная между той и другой областью, называется *температурой инверсии*¹⁾. Температура инверсии составляет для воздуха $+248^{\circ}$ С, для азота $+233^{\circ}$ С, для

¹⁾ Латинское *inversio* — переворачивание.

водорода -80°C , если газ от давления 100 ат расширяется к давлению 1 ат .

Получаемое путем расширения падение температуры может быть весьма значительно. Так, если воздух при -100°C и 136 ат давления расширяется до 1 ат , то температура его понижается на 93° , что достаточно для обращения его в жидкое состояние (жидкий воздух под давлением 1 ат имеет температуру -190°C).

Сжижение газов в свое время вызвало сенсацию и возбудило всеобщий интерес. В статье, предназначенной для самого широкого круга читателей, проф. А. Г. Столетов в 1878 г. писал: «Истекший год начался поразительным завоеванием в области физических наук: на земле впервые увидели твердый водород. Этот легчайший из газов, всех упорнее сопротивлявшийся сжижению, потек жидкой струей, посыпался, как дробь. Незадолго перед тем удалось сгустить и заморозить кислород и азот, составные части воздуха». Эти успехи в конденсации газов были достигнуты применением первого из описанных выше методов — метода Пикте. Начальное охлаждение обычно получали интенсивным испарением сернистого ангидрида, охлаждавшего змеевик, по которому под большим давлением пропусклась углекислота. Испарение углекислоты в другом сосуде аналогично вызывало охлаждение трубы со сжатым кислородом.

Непосредственно применить способ Дьюара — Линде к сжижению водорода невозможно, потому что температура инверсии этого газа слишком низка (-80°C); но если водород предварительно охлажден жидким воздухом ниже указанной температуры, то конденсация его процессом Линде не представляет уже особых затруднений.

Наиболее трудной задачей из области конденсации газов было обращение гелия в жидкое и твердое состояние. Жидкий гелий был получен в 1908 г. голландским физиком Камерлинг-Оннесом, который организовал при Лейденском университете (около 1890 г.) лабораторию, специально предназначенную для осуществления низких температур. Оннес воспользовался комбинацией методов Пикте и Линде.

Для гелия температура инверсии равна -258°C . Кипя под атмосферным давлением, он имеет температуру -269°C (т. е. с небольшим 4° , считая от абсолютного нуля). Испаряя жидкий гелий под очень малым давлением в $0,013\text{ мм}$, Оннес получил температуру немного ниже $0,9^{\circ}$, считая от абсолютного нуля; при этих условиях гелий оставался жидким. Обращение гелия в твердое состояние удалось уже после смерти Оннеса его сотруднику Кеезому не путем дальнейшего охлаждения жидкого гелия, а путем увеличения давления.

Водород и гелий в конденсированном состоянии замечательны своей малой плотностью: плотность жидкого водорода под атмосферным давлением $0,07\text{ г/см}^3$ (т. е. он в 14 раз легче воды), плотность

твердого водорода $0,08 \text{ г/см}^3$, плотность жидкого гелия примерно в семь раз меньше плотности воды.

Методом, которым пользовался Камерлинг-Оннес, удалось получить температуру около $0,7^\circ \text{К}$. Еще более низкие температуры были реализованы иначе. Подобно тому как расширение реального газа (при температуре ниже точки инверсии) и испарение жидкости приводят к охлаждению, так и *быстрое размагничивание намагниченных тел вызывает охлаждение*. Быстрым размагничиванием при самых низких температурах удалось получить (в 1956 г.) температуру, которая только на две стотысячные доли градуса отличается от абсолютного нуля. Все способы охлаждения дают снижение температуры на некоторую долю той температуры, которая имелаась. Достичь температуры, в точности равной абсолютному нулю, невозможно.

Для сжижения воздуха, кроме способов Пикте и Линде, с успехом применяется еще третий способ, разработанный французом Клодом. В *способе Клода* холод получается в результате совершения воздухом «внешней» работы, тогда как в способе Линде главную роль играет совершение «внутренней» работы, идущей на преодоление сил взаимного притяжения молекул воздуха при увеличении расстояний между ними. Применяемые в способе Клода машины, в которых воздух, расширяясь, производит внешнюю работу и вследствие этого охлаждается, называются *детандерами*. Поршневые детандеры похожи по устройству на поршневые паровые машины, но работающие не паром, а сильно сжатым воздухом (до 200 ат). В наиболее совершенных детандерах Гейланда воздух, расширяясь, охлаждается вследствие производимой им внешней работы на 150° . Благодаря ряду усовершенствований способа Клода, сделанных советским ученым П. Л. Капицей, введены в употребление турбинные детандеры: воздух, сжатый всего лишь до $4\text{--}5 \text{ ат}$, вращая турбину, производит работу и охлаждается настолько, что часть воздуха ($5\text{--}6\%$) может быть сжата. При одинаковой производительности размеры ожижительной установки с турбодетандером Капицы в несколько раз меньше размеров аналогичных установок с поршневыми детандерами.

§ 110. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Составление точного уравнения состояния сжатых газов и паров является делом весьма сложным, требующим большого числа измерений, причем обычно не удается свойства разных паров выразить простыми однотипными уравнениями состояния. Если ограничиваться качественной характеристикой термодинамических свойств паров, то особого внимания заслуживает уравнение состояния, предложенное в 1873 г. голландским физиком Ван-дер-Ваальсом:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (4)$$