

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 сжигана. 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:

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

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона двумя поправками: *объемной поправкой* b и поправкой на так называемое *внутреннее давление* $\frac{a}{v^2}$. По мысли Ван-дер-Вальса a и b должны быть величинами постоянными, не зависящими от температуры, плотности и давления. Для химически различных веществ a и b имеют различные значения.

Объемная поправка в уравнении Клапейрона приобретает значение, когда общий объем, занятый телом, не настолько велик, чтобы в сравнении с ним можно было пренебречь той частью этого объема, которая занята самими молекулами тела. При обычной плотности газов среднее расстояние между молекулами примерно в несколько десятков раз превышает диаметр молекул. Поэтому объемная поправка существенную роль играет лишь для более сильно сжатых газов и для жидкостей.

То же самое следует сказать и о *внутреннем давлении* $\frac{a}{v^2}$, которое возникает в результате взаимного притяжения молекул. Пока молекулы газа находятся друг от друга на расстояниях, превышающих примерно одну десятимиллионную долю сантиметра (10^{-7} см), между ними почти не замечается сил притяжения; но если при уплотнении газа среднее расстояние соседних молекул станет меньше, чем 10^{-7} см, то начинается сказываться взаимное притяжение молекул. Рассмотрим эффект этого притяжения.

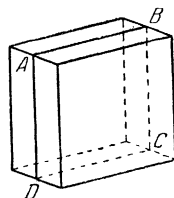


Рис. 218.

Вообразим внутри газа площадку в 1 см^2 (площадка $ABCD$ на рис. 218). Внешнее давление p передается на эту площадку согласно закону Паскаля. Таким образом, на последнюю действует по нормали сила, численно равная p ; но это еще не есть полная сила, действующая на площадку. Вообразим на площадке как на основании две прямые призмы, причем высота каждой призмы равна 10^{-7} см; молекулы, заключающиеся внутри одной призмы, притягивают к себе молекулы, находящиеся внутри другой призмы. В результате такого притяжения возникает равнодействующая сила, нормальная к площадке $ABCD$ и усиливающая собой гидростатическое давление p . Представим себе, что число молекул в одном из призматических объемов увеличилось вдвое. Ясно, что в таком случае и равнодействующая сила, приложенная к площадке $ABCD$, увеличится вдвое. Если же количество молекул удвоится не только в одном, а в обоих призматических объемах, то равнодействующая сила на площадку $ABCD$ должна будет увеличиться в четыре раза. Следовательно, внутреннее давление, обусловленное взаимодействием молекул, пропорционально квадрату плотности среды, или, другими словами, обратно пропорционально квадрату удельного объема среды.

Взаимным притяжением молекул обуславливается наличие запаса потенциальной энергии в газе. Мы можем найти математическое выражение этой потенциальной энергии, исходя из того, что работа сил внутреннего давления равняется убыли потенциальной энергии¹⁾:

$$d\Pi = -\frac{a}{v^2} dv,$$

откуда, интегрируя, получаем:

$$\Pi = -\frac{a}{v} + \text{const.}$$

Условимся считать, что молекулярно-потенциальная энергия равна нулю, если газ приведен к состоянию бесконечной распыленности молекул в пространстве; это означает, что для $v = \infty$ мы полагаем $\Pi = 0$; тогда для всякого конечного объема молекулярно-потенциальная энергия Π есть величина отрицательная, равная $-\frac{a}{v}$. Таким образом, по Ван-дер-Вальсу, внутренняя энергия реального газа выражается формулой

$$U = C_v T - \frac{a}{v}. \quad (5)$$

Здесь первый член $C_v T$ — тот же, как и в случае идеального газа. Он выражает собой молекулярно-кинетическую энергию (если нет колебательных степеней свободы); второй член ($-\frac{a}{v}$) выражает молекулярно-потенциальную энергию.

В жидкостях внутреннее давление $\frac{a}{v^2}$ достигает тысяч и даже десятков тысяч атмосфер. Величина внутреннего давления зависит от формы поверхности (для вогнутой поверхности оно меньше, для выпуклой — больше). Этой зависимостью внутреннего давления от формы поверхности, как будет пояснено в следующей главе, объясняются некоторые капиллярные явления. Теплота, которую необходимо затратить для испарения жидкости, тем больше, чем больше внутреннее давление жидкости.

Для разреженных газов (когда поправка на внутреннее давление $\frac{a}{v^2}$ мала в сравнении с p и когда b мало в сравнении с v) уравнение Ван-дер-Вальса совпадает с уравнением Клапейрона. Для

¹⁾ Величина $\frac{a}{v^2}$ представляет собой силу, действующую на площадку в 1 см^2 .

Сила F , действующая на площадь S , равна $\frac{a}{v^2} S$. Когда происходит изменение объема на dv , то можно представить себе, что площадка S перемещается на расстояние dl , а именно на такое расстояние, что $dv = S dl$. При этом производится работа $F dl = \frac{a}{v^2} S dl = \frac{a}{v^2} dv$.

сжатых газов уравнение Ван-дер-Вальса оправдывается в немногих случаях; обычно оно оказывается, к сожалению, неточным.

Нижеследующие значения a и b имеют место, если за единицу объема принять объем, занимаемый газом при давлении в 1 ат при 0° С (тогда $R = \frac{1}{273,16} = 0,00369$):

	a	b
Водород H_2	0,00038	0,00088
Азот N_2	0,00276	0,00166
Кислород O_2	0,00272	0,00142
Аргон Ar	0,00727	0,00134
Углекислота CO_2	0,00727	0,00192

Для жидкостей уравнение Ван-дер-Вальса непригодно; обычно оно грубо расходится с данными опыта.

Чтобы получить совпадение с данными опыта и сохранить в то же время форму уравнения Ван-дер-Вальса, необходимо в различных интервалах температур и плотности пользоваться различными численными значениями величин a и b . Приходится, следовательно, признать, что эти величины являются функциями температуры и объема. Выполненное Ван-Лааром обстоятельное исследование этого вопроса показывает, что зависимость a и b от температуры и объема весьма сложна. Поэтому большого практического значения уравнение Ван-дер-Вальса не имеет. Главная его ценность в том, что качественно оно не теряет смысла при переходе к жидкому состоянию и приближенно отражает в весьма простой форме много важных закономерностей ¹⁾.

Исторически уравнение Ван-дер-Вальса сыграло большую роль в развитии наших сведений о термодинамических свойствах веществ. Оно привело к учению о термодинамически неустойчивых состояниях, определило важное значение критических параметров для ха-

¹⁾ Для точного описания данных опыта пользуются эмпирическими уравнениями состояния, чаще всего уравнением Камерлинг-Оннеса. Уравнение Камерлинг-Оннеса построено с таким расчетом, чтобы всегда имелась возможность привести это уравнение к согласию с данными опыта простым вписыванием дополнительных членов без изменения формы уравнения. Оно таково:

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^5} + \frac{F}{v^8} \right\};$$

Здесь $A = RT$. Коэффициенты B, C, \dots, F называются вириальными коэффициентами и представляются в виде многочленов, расположенных по возрастающим степеням T^{-1} :

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^3} + \frac{b_5}{T^4}$$

и аналогично C, D, E, F .

рактические характеристики вещества и послужило основой для теории соответственных состояний.

Рассмотрим первый из этих вопросов подробнее.

На рис. 219 изображены изотермы газа и жидкости по уравнению Ван-дер-Вальса. При высоких температурах (например, изотермы T_1 и T_2) они мало отличаются (в особенности в области больших v) от гипербол. При понижении температуры (изотерма T_3) заметно искривление, которое при критической температуре T_k приводит к перегибу изотермы в точке K — точке критического состояния вещества.

Для всех температур ниже T_k на изотермах, вычерченных по уравнению Ван-дер-Вальса, существует изгиб, который выражен тем резче, чем ниже температура, и имеет вид волны (например, на изотерме T_5 волна в участке A_1A_2).

Здесь наблюдается своеобразное противоречие между уравнением Ван-дер-Вальса и данными опыта. Противоречие заключается в том, что соответствующие изотермы, вычерченные по данным опыта, имеют вместо волнового изгиба прямолинейный участок.

Область, очерченная на рис. 219 пунктиром, является областью равновесия жидкости и насыщенного пара. Как было пояснено раньше,

в области равновесия жидкости и пара действительные изотермы совпадают с изобарами (ср. рис. 215 и 219). Спрашивается, каков же смысл волнообразного изгиба в этой области изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Вальса? По мысли Ван-дер-Вальса, изгиб изотермы в участке A_1A_2 определяет неустойчивые, так называемые *метастабильные* состояния. Эта мысль связана с гипотезой, что процесс, изображаемый участком изгиба теоретической изотермы, означает переход жидкости в газообразное состояние *без расслоения* вещества на две фазы (хотя такой процесс никогда не был наблюден). Некоторым подтверждением этого взгляда служат действительно обнаруженные метастабильные состояния жидкости и пара. Опыт показывает, что *жидкость можно перегреть перед испарением и переохладить перед замерзанием*. Даже более того: можно сказать, что жидкость переходит в пар или в лед при нормальной для данного давления температуре лишь тогда, когда обеспечены условия, облегчающие этот переход; в противном случае закипание наступит при температуре более высокой, а замерзание — при более низкой. Загрязнение воды песчинками, а также пористость сосуда, стенки которого обычно содержат поглощенный

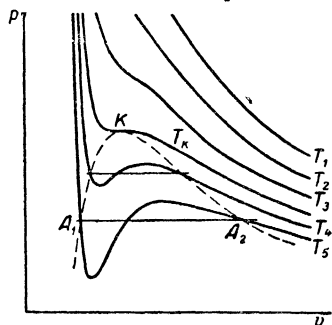


Рис. 219. Изотермы по уравнению Ван-дер-Вальса.

воздух, благоприятствуют процессу кипения. Воду, тщательно очищенную от механических примесей, можно нагреть при нормальном давлении до 140°C и даже выше, после чего она вскипает со взрывом.

Указанный сдвиг температуры закипания относится только к начальному моменту процесса закипания; когда кипение уже началось, температура быстро падает до того значения, которое является нормальным для поддерживаемого во время опыта давления.

Чтобы связать идею о метастабильных состояниях с формой изотерм Ван-дер-Вальса, следует представить себе, что в непосредственной близости к изотерме T_5 , выше нее, проведен еще ряд изотерм. Так как все они имеют изгиб, аналогичный изображенному на чертеже пунктиром, то они, очевидно, дважды пересекут прямую A_1A_2 в участке, примыкающем к точке A_1 . Следовательно, точки, расположенные на прямой A_1A_2 поблизости от A_1 , должны, по уравнению Ван-дер-Вальса, соответствовать более высоким температурам, чем T_5 , и перемещение точки вдоль этой прямой (в начале ее) должно означать перегрев жидкости.

Состояния, которые характеризуются участком изотермы Ван-дер-Вальса слева от точки A_2 , отличаются от насыщенного пара (A_2) повышенной плотностью и повышенным давлением. Это указывает, что может существовать *пересыщенный пар*. Действительно, опыты подтверждают, что насыщенный пар при отсутствии в нем «ядер конденсации», которыми чаще всего служат микроскопические пылинки и ионизированные молекулы газа, легко может быть уплотнен без выделения из него капель жидкости.

§ 111. Учение о соответственных состояниях

Важнейшее свойство уравнения Ван-дер-Вальса заключается в том, что константы a и b связаны, как показано ниже, с параметрами критического состояния: p_k , v_k и T_k .

Уравнение Ван-дер-Вальса есть уравнение третьей степени относительно объема v . Перепишем его в следующем виде:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0, \quad (A)$$

и будем рассматривать мольный объем v как величину, играющую роль основной переменной, а давление и температуру — как величины, определяющие совместно с константами a и b численное значение коэффициентов уравнения (A).

Очевидно, что написанное уравнение имеет, вообще говоря, три корня (v_1, v_2, v_3), значения которых зависят от значений коэффициентов. При температурах выше критической два корня являются мнимыми и только один — вещественным; в этой области газообразных состояний каждому значению давления и температуры,