

## § 101. Изотермы реального газа. Правило Максвелла. Непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества

1. Не все состояния вещества, совместимые с уравнением Ван-дер-Ваальса, могут быть реализованы в действительности. Для этого необходимо еще, чтобы они были *термодинамически устойчивы*. Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости физически однородного вещества состоит в выполнении неравенства (51.14), т. е.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (101.1)$$

Физически оно означает, что при изотермическом увеличении давления объем тела должен уменьшаться. Иными словами, при возрастании  $V$  все изотермы должны монотонно опускаться. Между тем, ниже критической температуры на изотермах Ван-дер-Ваальса имеются поднимающиеся участки типа  $BSCA$  (рис. 98). Точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые практически реализованы быть не могут. При переходе к практическим изотермам эти участки должны быть выброшены, как это и сделано на рис. 99.

Таким образом, реальная изотерма распадается на две ветви  $EGA$  и  $BLD$ , отделенные друг от друга. Естественно предположить, что этим двум ветвям соответствуют различные агрегатные состояния вещества. Ветвь  $EA$  характеризуется относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности; она соответствует *газообразному состоянию вещества*. Напротив, ветвь  $BD$  характеризуется относительно малыми объемами, а следовательно, большими плотностями; она соответствует *жидкому состоянию вещества*.

Мы распространяем, следовательно, уравнение Ван-дер-Ваальса и на область жидкого состояния. Таким путем удастся получить удовлетворительное качественное описание явления перехода газа в жидкость и обратно.

2. Возьмем достаточно разреженный газ при температуре ниже критической. Исходное состояние его на диаграмме  $VP$  изображается точкой  $E$  (рис. 99). Будем сжимать газ квазистатически, поддерживая температуру  $T$  постоянной. Тогда точка, изображающая состояние газа, будет перемещаться по изотерме вверх. Можно было бы думать, что она достигает крайнего положения  $A$ , где изотерма обрывается. В действительности, однако, начиная с некоторой

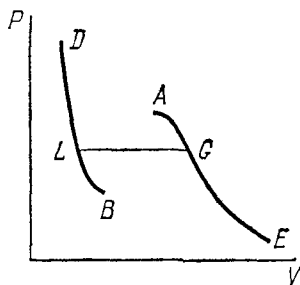


Рис. 99.

точки  $G$ , давление в системе перестает повышаться, и она распадается на две *физически однородные части* или *фазы*: газообразную и жидкую.

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается участком  $GL$  горизонтальной прямой. При этом во время сжатия плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными их значениям в точках  $L$  и  $G$  соответственно. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе — увеличивается, пока не будет достигнута точка  $L$ , в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

Такой ход изотерм впервые был обнаружен на опыте в конце 18 века голландским ученым ван Марумом (1750—1837). Ван Марум провел серию опытов с целью проверки закона Бойля — Мариотта. Одним из исследуемых газов был аммиак. С увеличением давления объем газа сначала уменьшался обратно пропорционально давлению, как того требовал закон Бойля — Мариотта. Однако, когда давление достигло 7 атм, оно неожиданно перестало расти при дальнейшем сжатии, хотя объем и продолжал уменьшаться. При давлении 7 атм произошло сжижение газообразного аммиака. Начиная с этого момента, сжатие вещества приводило лишь к увеличению количества жидкого и уменьшению газообразного аммиака.

После ван Марума последовали многочисленные попытки путем сжатия газов перевести их в жидкое состояние. Особенно больших успехов в этом направлении достиг Фарадей (1791—1867). Он применял комбинированный метод, сочетая сжатие газа с его охлаждением. Однако все эти исследования производились вслепую. Оставалось неясно, почему при сжатии одних газов происходит сжижение, а других — нет. Влияние охлаждения и сама возможность сжижения газов не были ясны. Положение разъяснилось после классических работ английского физика Томаса Эндрюса (1813—1885), выполненных в течение 1861—1869 гг. Эндрюс систематически исследовал ход изотерм углекислоты ( $\text{CO}_2$ ) при различных температурах и на основе этих исследований ввел понятие критической температуры. Углекислота им была выбрана сознательно, так как она обладает критической температурой ( $31^\circ\text{C}$ ), лишь незначительно превышающей комнатную, и сравнительно невысоким критическим давлением (72,9 атм). Оказалось, что при температуре выше  $31^\circ\text{C}$  изотермы углекислоты монотонно опускаются вниз, т. е. имеют гиперболический вид. Ниже этой температуры на изотермах углекислоты появляются горизонтальные участки, на которых изотермическое сжатие газа приводит к его конденсации, но не к увеличению давления. Таким путем было установлено, что *сжатием газ можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической. Но это невозможно сделать никаким повышением давления, если температура газа выше критической.*

3. Положение горизонтального участка изотермы  $GL$  легко определить, пользуясь термодинамическим равенством Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (101.2)$$

Для этого заметим, что из состояния  $G$  (рис. 98) вещество можно перевести в состоящие  $L$  двумя изотермическими процессами: по изотерме  $GCL$  двухфазного состояния вещества и по теоретической изотерме физически однородного вещества  $GACBL$ , содержащей неустойчивый участок  $ACB$ . Применим равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу  $GCLBCAG$ . Это — изотермический процесс, а потому равенство Клаузиуса принимает вид  $\oint \delta Q = 0$ . Кроме того,  $\delta Q = dU + PdV$ ,  $\oint dU = 0$ , так что  $\oint P dV = 0$ , или

$$\int_{GCL} P dV + \int_{LBCAG} P dV = 0.$$

Это соотношение можно переписать так:

$$\int_{LCG} P dV = \int_{LBCAG} P dV.$$

Отсюда следует, что площадь прямоугольника  $QLGR$  должна быть равна площади криволинейной фигуры  $QLBCAGR$ . Значит, прямую  $GCL$  надо провести так, чтобы равнялись площади  $GACG$  и  $CBLC$ , заштрихованные на рис. 98. Это правило называется *правилом Максвелла*. В § 112 (пункт 2) мы приведем другое доказательство этого правила.

4. Если за исходное состояние вещества взять жидкое (точка  $D$  на изотерме), то при изотермическом расширении точка, изображающая его состояние, будет перемещаться вниз по изотерме, пока она не достигнет положения  $L$ , начиная с которого появится новая — газообразная — фаза. Дальнейший изотермический процесс расширения двухфазной системы пойдет вдоль горизонтального участка изотермы  $LCG$ . В точке  $G$  все вещество перейдет в газообразное состояние. Затем изотермическое расширение идет по участку изотермы  $GE$ , причем вещество все время остается в газообразном состоянии.

При специальных условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками изотермы  $GA$  и  $BL$ . Эти состояния называются *метастабильными*. Участок  $GA$  изображает так называемый *пересыщенный пар*, участок  $BL$  — *перегретую жидкость*. Обе фазы обладают ограниченной устойчивостью. Каждая из них может существовать до тех пор, пока она не граничит с другой, более устойчивой фазой. Например, пересыщенный пар переходит в насыщенный, если в него ввести каплю жидкости. Перегретая жидкость закипает, если в нее попадают пузырьки воздуха или

пара \*). Подробнее метастабильные состояния будут рассмотрены в гл. X.

5. На рис. 100 схематически изображено семейство реальных изотерм. Жирная кривая  $ALKG$ , соединяющая концы горизонтальных участков изотерм, делит плоскость  $VP$  на две области. Область между кривой  $ALKG$  и изобарой  $P = 0$  соответствует *двухфазным состояниям вещества*. Это значит, что каждая точка этой области изображает такое состояние вещества, в котором оно не является физически однородным, а состоит из жидкости и ее насыщенного пара. Ниже изобары  $P = 0$  двухфазное состояние невозможно, так как давление пара не может быть меньше нуля. Область над кривой

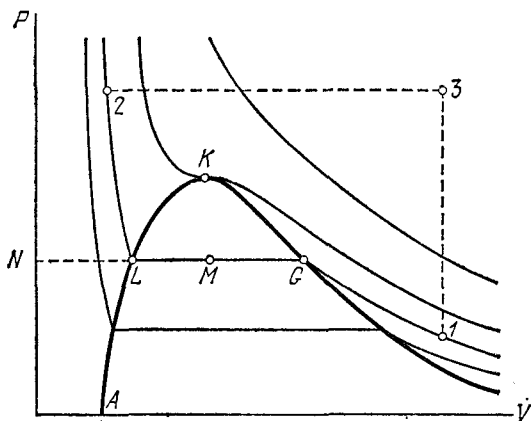


Рис. 100.

$ALKG$  и ниже изобары  $P = 0$ , напротив, соответствует *однофазным состояниям*. Каждая точка этой области изображает состояние физически однородного вещества. Впрочем, точки под граничной кривой  $ALKG$ , наряду с двухфазными состояниями вещества, могут изображать и однофазные состояния, которым соответствуют теоретические изотермы, имеющие волнообразный характер. Это, во-первых, метастабильные состояния — *перегретая жидкость* и *пересыщенный пар*. Во-вторых, это абсолютно неустойчивые состояния, которым соответствуют поднимающиеся участки теоретических

\*) Наряду с термином «газ» распространен также термин «пар». Эта двойственная терминология возникла в то время, когда считалось, что пар может быть превращен в жидкость, а газ нет. После того как все газы были сконденсированы, для такой двойственности не осталось оправдания. Газ и пар — это одно и то же. Когда говорят о паре какой-либо жидкости, то этим желают подчеркнуть, что речь идет о газе, получающемся испарением этой жидкости. Только по привычке мы говорим о водяном паре, а не о водяном газе, о насыщенном паре, а не о насыщенном газе и пр.

изотерм. Такие состояния могут играть роль только в теоретических рассуждениях, подобных тем, которые применялись при доказательстве правила Максвелла.

6. Возьмем в двухфазной области какую-либо точку  $M$  (рис. 100). Вещество, состояние которого изображается этой точкой, состоит из жидкости и газа. Определим относительное содержание этих фаз. Для простоты будем предполагать, что масса взятого вещества равна единице. Тогда удельные объемы жидкости и газа изобразятся длинами отрезков  $NL$  и  $NG$  соответственно, а объем всего вещества  $V_M$  — длиной отрезка  $NM$ . Если масса газа равна  $m_r$ , а жидкости —  $m_{ж}$ , то

$$V_M = NM = m_{ж}NL + m_r NG.$$

Так как  $m_{ж} + m_r = 1$ , то это соотношение можно переписать в виде

$$(m_{ж} + m_r) NM = m_{ж}NL + m_r NG.$$

Отсюда

$$\frac{m_{ж}}{m_r} = \frac{NG - NM}{NM - NL},$$

или

$$\frac{m_{ж}}{m_r} = \frac{MG}{LM}. \quad (101.3)$$

Таким образом, точка  $M$  делит отрезок  $LG$  на части  $LM$  и  $MG$ , обратно пропорциональные массам жидкости и газа. Этот результат называется *правилом рычага*.

7. Рассматривая рис. 100, можно прийти к важному принципиальному заключению. Пусть начальное состояние газа изображается точкой  $I$  при температуре ниже критической. Будем изотермически сжимать газ. В точке  $G$  начнется превращение его в жидкость. Этот процесс закончится в точке  $L$ . При дальнейшем сжатии по изотерме  $L2$  вещество будет оставаться все время жидким. Мы превратили вещество из газообразного состояния  $I$  в жидкое  $2$  и имели возможность наблюдать, *где начинается и как происходит это превращение*. Но можно тот же переход произвести иначе. Нагреем газ при постоянном объеме, чтобы его температура и давление стали выше критических (прямая  $13$ ). Затем, оставляя давление постоянным, охладим газ ниже критической температуры (прямая  $32$ ). Мы придем в то же состояние  $2$ , т. е. сконденсируем газ в жидкость. Однако при этом *вещество все время будет оставаться физически однородным, свойства его будут меняться непрерывно, и не имеет смысла говорить, что в какой-то момент произошла конденсация*.

Начальное и конечное состояния  $1$  и  $2$  физически однородного вещества в однофазной области можно выбрать какими угодно. Переход из одного состояния в другое может быть произведен вдоль произвольной кривой, соединяющей точки  $1$  и  $2$ . Если эта кривая пересекает двухфазную область, то будет нарушаться физическая

однородность вещества — вещество разделится на жидкость и газ. При выходе из двухфазной области вещество снова станет физически однородным и останется таковым в конечном состоянии 2. Если же кривая перехода обходит двухфазную область, то никаких скачкообразных превращений вещества из газа в жидкость или обратно наблюдаться не будет — вещество все время будет оставаться физически однородным. Такое поведение вещества было установлено Эндрюсом путем анализа экспериментальных изотерм углекислоты. Когда состояние вещества изображается точкой над граничной кривой  $ALKG$ , то, согласно Эндрюсу, различие между жидкостью и газом будет только *количественным, но не качественным*. Вещество из одного состояния можно перевести в другое непрерывно. Именно это имеют в виду, когда, следуя Ван-дер-Ваальсу, говорят о *непрерывности жидкого и газообразного состояний вещества*. Только в области под граничной кривой  $ALKG$ , где вещество распадается на две фазы, отделенные одна от другой границей раздела и обладающие различными физическими свойствами, физически оправдано различать жидкое и газообразное состояния вещества.

8. Теория Ван-дер-Ваальса, которую мы излагали выше, при всей ее простоте дает стройную, качественно верную картину поведения вещества при его превращениях из жидкого состояния в газообразное и обратно. Она впервые привела в систему запутанные явления, связанные с такими превращениями. Невольно испытываешь чувство восхищения перед простотой и красотой теории, охватывающей столь громадный круг явлений. И тем не менее мы еще очень далеки от полного физического понимания этих явлений. В наиболее интересной области сильно сжатых газов и жидкостей, включая область двухфазных состояний вещества, уравнение Ван-дер-Ваальса не только не обосновано теоретически, но даже приводит к значительным количественным расхождениям с опытом. Теория Ван-дер-Ваальса может быть охарактеризована как термодинамическая теория, основанная на уравнении состояния, которое является результатом экстраполяции теоретических и экспериментальных данных. Между тем, всякая последовательная молекулярная теория должна без привлечения каких бы то ни было добавочных соображений дать полную количественную и качественную картину поведения вещества и, в частности, его фазовых превращений. Такой физической теории пока еще нет.

### ЗАДАЧИ

1. Применим к круговым процессам  $LBCL$  и  $SAGC$  (рис. 98) равенство Клаузиуса (101.2). Тогда найдем, что площади циклов  $LBCL$  и  $SAGC$  равны нулю, т. е. кривая  $LBCAG$  должна совпадать с прямой  $LCG$ . В чем причина этого противоречия?

Решение. Дело в том, что в двухфазной области изображающая точка определяет состояние вещества не однозначно. Она может изображать равновесное состояние либо двухфазной системы, либо физически однородного, но абсолютно

неустойчивого вещества. Рассмотрим, например, цикл  $LBCL$ . В точке  $C$  при переходе с кривой  $BC$  на прямую  $CL$  физически однородное вещество распадается на жидкость и газ. Это — необратимый процесс. К нему равенство Клаузиуса неприменимо. Надо пользоваться неравенством (38.5). В рассматриваемом случае оно сводится к неравенству  $\oint_{LBCL} P dV \leq 0$  и означает, что площадь цикла  $LBCL$  отрицательна. Это действительно так. Для обратного цикла  $LCBL$  площадь положительна, и неравенство Клаузиуса выполняться не может. Это означает, что такой цикл невозможен, т. е. в точке  $C$  вещество из двухфазного состояния не может превратиться в однофазное. Аналогично обстоит дело с циклом  $GACG$ . Прямой цикл  $GACG$  термодинамически возможен, обратный — невозможен.

2. Чему равна теплоемкость  $C_p$  вещества в двухфазном состоянии, изображаемом точкой под кривой  $ALKG$  (рис. 100)?

Отвст.  $C_p = \infty$ . Достаточно заметить, что в указанной области изобары совпадают с изотермами.

## § 102. Свойства вещества в критическом состоянии. Определение критических параметров

1. Понятие критической температуры и критического состояния, как уже указывалось выше, было введено Эндрюсом на основе исследования экспериментальных изотерм углекислоты ( $CO_2$ ). Предшественниками Эндрюса были Каньяр де ля Тур (1776—1859) и Д. И. Менделеев (1834—1907). Каньяр де ля Тур в 1822 г. заметил, что кварцевый шарик, помещенный в запаянную с обоих концов толстую металлическую трубу, заполненную спиртом, перекатывался в ней, почти не встречая сопротивления, когда труба была нагрета выше определенной температуры. С целью сделать явление видимым Каньяр де ля Тур повторил опыт, заменив металлическую трубу запаянными толстостенными стеклянными трубками, заполненными различными жидкостями. Оказалось, что указанное явление наступает при температуре исчезновения видимой границы раздела между паром и жидкостью. На основе таких опытов Каньяр де ля Тур пришел к заключению, что для каждой жидкости существует такая температура, выше которой вещество может существовать только в газообразном состоянии. К аналогичному заключению пришел и Д. И. Менделеев в 1861 г. Он заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т. е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования. Такую температуру Менделеев назвал *температурой абсолютного кипения*. Выше этой температуры, согласно Менделееву, газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления.

2. Критическую точку  $K$  мы определили как точку перегиба критической изотермы, в которой касательная к изотерме горизонтальна (см. § 100, пункт 1). Ее можно определить также как точку, в которую в пределе переходят горизонтальные участки изотерм при повышении температуры до критической (см. рис. 100). На этом