

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

основан способ определения критических параметров  $P_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$ , принадлежащий Эндрюсу. Строится система изотерм при различных температурах. Предельная изотерма, у которой горизонтальный участок  $LG$  переходит в точку, будет критической изотермой, а указанная точка — критической точкой. Недостаток способа Эндрюса заключается в его громоздкости.

3. Значительно более простым является метод исчезновения мениска, по существу принадлежащий Каньяру де ля Туру. Берется стеклянная или кварцевая ампула, частично заполненная жидкостью. Воздух из ампулы удаляется кипячением, а затем ампула запаивается. После этого ампула будет заполнена физически неоднородным веществом, состоящим из жидкости и ее насыщенного пара, отделенными друг от друга резкой видимой границей, называемой мениском (рис. 101).

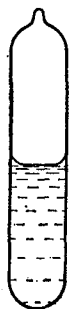


Рис. 101.

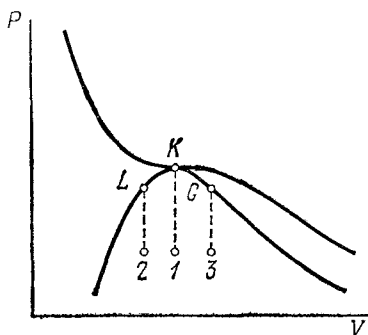


Рис. 102.

мениском (рис. 101). Для демонстрации подходящими веществами могут служить жидкая углекислота ( $t_k = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_k = 72,9$  атм) или эфир ( $t_k = 194^\circ\text{C}$ ,  $P_k = 35$  атм). Заполненная ампула помещается в печь и нагревается. Для равномерности нагрева воздух в печи интенсивно перемешивается. Тепловым расширением стенок ампулы можно пренебречь, так что процесс нагревания происходит практически при постоянном объеме. Допустим, что количество вещества подобрано так, что точка 1, изображающая начальное состояние его, лежит на вертикальной прямой  $IK$ , проходящей через критическую точку  $K$  (рис. 102). По мере нагревания изображающая точка перемещается вверх, оставаясь на прямой  $IK$ . Пока температура ниже критической, мениск виден отчетливо. При нагревании мениск остается практически на одной и той же высоте. При приближении к критической температуре кривизна мениска непрерывно уменьшается из-за уменьшения поверхностного натяжения на границе между жидкостью и ее насыщенным паром. Мениск становится плоским и, наконец, совсем исчезает, когда температура достигнет критического значения  $T_k$ . Начиная с этого момента, вещество становится физически однородным и продолжает оставаться таковым при дальнейшем нагревании. При обратном охлаждении вещество продолжает оставаться физически однородным, пока его температура выше критической. При прохождении через критическую точку  $K$  снова происходит разделение вещества на две фазы. Образуются мелкие капельки тумана, вещество становится мутным. Капельки

ампулы можно пренебречь, так что процесс нагревания происходит практически при постоянном объеме. Допустим, что количество вещества подобрано так, что точка 1, изображающая начальное состояние его, лежит на вертикальной прямой  $IK$ , проходящей через критическую точку  $K$  (рис. 102). По мере нагревания изображающая точка перемещается вверх, оставаясь на прямой  $IK$ . Пока температура ниже критической, мениск виден отчетливо. При нагревании мениск остается практически на одной и той же высоте. При приближении к критической температуре кривизна мениска непрерывно уменьшается из-за уменьшения поверхностного натяжения на границе между жидкостью и ее насыщенным паром. Мениск становится плоским и, наконец, совсем исчезает, когда температура достигнет критического значения  $T_k$ . Начиная с этого момента, вещество становится физически однородным и продолжает оставаться таковым при дальнейшем нагревании. При обратном охлаждении вещество продолжает оставаться физически однородным, пока его температура выше критической. При прохождении через критическую точку  $K$  снова происходит разделение вещества на две фазы. Образуются мелкие капельки тумана, вещество становится мутным. Капельки

быстро оседают, и снова появляется мениск, разделяющий жидкость и пар.

4. Допустим теперь, что жидкости в ампулу налито больше, «чем нужно». Тогда точка, изображающая состояние вещества, будет при нагревании перемещаться из начального положения 2 вдоль вертикальной прямой  $2L$  (рис. 102). В положении  $L$ , когда температура еще ниже критической, все вещество превратится в жидкость. Поэтому казалось бы, что никакого исчезновения мениска при нагревании происходить не должно. Мениск будет просто монотонно перемещаться вверх ампулы. Когда он достигнет верхнего конца ампулы, последняя окажется целиком заполненной однородной жидкостью. Аналогичное явление должно было бы происходить и в том случае, когда жидкости налито меньше, «чем нужно». Из исходного положения 3 изображающая точка при нагревании должна перемещаться вверх вдоль вертикальной прямой  $3G$ . В точке  $G$ , т. е. еще до достижения критической температуры, все вещество перейдет в газообразное состояние. Опять, казалось бы, никакого исчезновения мениска на границе между жидкостью и паром наблюдаться не должно. Мениск просто должен был бы перемещаться вниз и исчезать на дне ампулы, когда температура еще не достигла критической.

Таким образом, казалось бы, что для наблюдения исчезновения мениска в ампулу должно быть налито строго определенное количество жидкости. Если бы это было так, то метод исчезновения мениска практически нельзя было бы осуществить. В действительности дело обстоит совсем не так. Для исчезновения мениска вовсе не обязательно наполнять ампулу строго определенным количеством жидкости. Исчезновение мениска наблюдается при любом количестве жидкости в ампуле, если только оно не очень сильно отклоняется от того количества, «которое требуется». Дело в том, что согласно первому уравнению (100.3) сжимаемость вещества в критической точке бесконечно велика:

$$\gamma \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty. \quad (102.1)$$

Поэтому в критической точке и в ее окрестности вещество внизу ампулы должно заметно уплотняться под действием собственного веса, а сверху становиться менее плотным. На такой «гравитационный эффект» обратил внимание бельгийский физик Гуи еще в 1892 г. Однако экспериментальное обнаружение эффекта сделано сравнительно недавно. Для того чтобы получить представление о величине эффекта, мы приводим в табл. 11 распределение по высоте плотности гептана ( $C_7H_{16}$ ), измеренное А. З. Голиком и Е. Т. Шиманской в Киевском университете (см. также задачу к этому параграфу). В таблице  $t_m$  означает температуру исчезновения мениска, которая принимается равной критической. Критическая плотность для гептана

Таблица 11

Расстояние от дна ампулы, см	0,2	3,8	4,6	5,8	6,8
Плотность при $t = t_m$ , г/см <sup>3</sup>	0,273	0,235	0,205	0,195	0,185
Плотность при $t - t_m = 1^\circ\text{C}$ , г/см <sup>3</sup>	0,252	0,240	0,230	0,215	0,200

равна 0,2355 г/см<sup>3</sup>, критическая температура 266,8 °С, критическое давление 26,8 атм. Из таблицы видно, что при изменении высоты всего на 6,6 см плотность гептана при критической температуре изменяется на 37%, а при температуре градусом выше — на 22%, если критическую плотность принять за 100%. Для сравнения вычислим по барометрической формуле относительное изменение плотности воздуха с той же высотой  $h = 6,6$  см при температуре  $T = 273$  К. Оно равно

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\mu gh}{RT} = 0,82 \cdot 10^{-5} = 0,82 \cdot 10^{-3}\%,$$

т. е. примерно в пятьдесят тысяч раз меньше, чем для гептана в окрестности критической точки. При интерпретации многих опытных данных гравитационный эффект не принимался во внимание, что иногда приводило к ошибочным выводам. Теперь становится ясным, что в описанных выше опытах вовсе не обязательно наполнять ампулу строго определенным количеством жидкости. Благодаря сильному изменению плотности вещества с высотой при критической температуре в ампуле может находиться в критическом состоянии (т. е. иметь еще и критическую плотность) только бесконечно тонкий слой вещества. В этом слое и происходит исчезновение мениска. Таким образом, получается совсем не жесткое требование, которое следует предъявлять к количеству налитой жидкости. Для применимости метода исчезновения мениска требуется только, чтобы упомянутый выше бесконечно тонкий слой вещества не выходил за пределы ампулы.

5. Метод исчезновения мениска удобен для точных измерений критической температуры. Определив критическую температуру, можно затем сравнительно просто измерить критическое давление. Для этого можно, например, подвергать вещество изотермическому сжатию и наблюдать, когда на критической изотерме появится точка перегиба. Наибольшие трудности представляет измерение критической плотности, поскольку в критической точке сжимаемость вещества бесконечна. Критическую плотность можно измерить на той же установке, какая применяется в методе исчезновения мениска. Для этого надо взять много ампул и налить в них

жидкости либо «слишком много», либо «слишком мало», чтобы при нагревании мениск достигал вершины или дна ампулы. В моменты, когда это происходит, ампула будет целиком заполнена либо только жидкостью, либо только насыщенным паром. Разделив в эти моменты массу вещества на объем ампулы, найдем плотность жидкости  $\rho_{ж}$  и насыщенного пара  $\rho_{п}$  при соответствующей температуре. Построим теперь кривые зависимости плотности от температуры для насыщенного пара (нижняя кривая на рис. 103) и жидкости, находящейся с ним в равновесии (верхняя кривая на рис. 103). Кроме того, построим кривую  $AK$  для средней арифметической плотности жидкости и пара, т. е. для величины  $\frac{1}{2}(\rho_{ж} + \rho_{п})$ . Опыт показывает, что на самом деле она с большой точностью является прямой. Точка пересечения этой прямой с вертикальной изотермой  $T = T_k$  будет критической точкой.

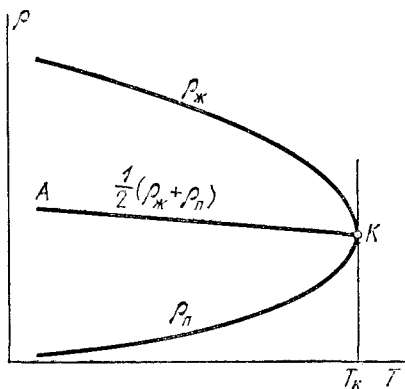


Рис. 103.

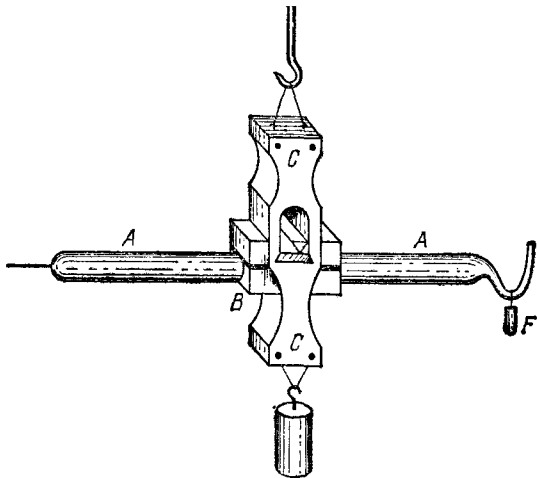


Рис. 104.

6. А. И. Надеждин (1858—1886), один из учеников профессора М. П. Авсариуса (1835—1895), применял для определения критической температуры несколько иной метод. Он изобрел прибор, названный им *дифференциальным денсиметром*. Устройство прибора понятно из рис. 104. Пустая трубка  $AA$  устанавливалась в гори-

зонтальном положении с помощью грузика  $F$ . Если трубку частично заполнить жидкостью, то жидкость собирается в одном из ее концов, и равновесие нарушается. Однако при нагревании до критической температуры, когда плотности жидкости и пара выравниваются, равновесие восстанавливается вновь. Этот остроумный метод обладает тем достоинством, что он применим и для непрозрачных веществ (бром, йод), когда мениск невидим, а также в тех случаях, когда вещество разъедает стекло (вода при высоких температурах). Однако он менее точен, чем метод исчезновения мениска, и из-за гравитационного эффекта всегда дает завышенное значение критической температуры.

7. Отметим в заключение еще некоторые свойства вещества в критической точке и ее окрестности. Из формулы (35.3), т. е.

$$C_P - C_V = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (102.2)$$

следует, что разность теплоемкостей  $C_P - C_V$  в критической точке обращается в бесконечность. Действительно, изотермическая сжимаемость в этой точке бесконечно велика, а производная  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  никаких особенностей не имеет. Поэтому должна обращаться в бесконечность и теплоемкость  $C_P$ , так как для устойчивости вещества необходимо, чтобы  $C_V$  была больше нуля. Такой результат представляется совершенно естественным, если принять во внимание, что в двухфазном состоянии вещества теплоемкость  $C_P$  бесконечно велика (см. задачу 2 к предыдущему параграфу). Она остается таковой и в пределе, когда двухфазное состояние переходит в критическое. Что касается теплоемкости  $C_V$ , то теоретические соображения, на которых мы останавливаться не можем, также приводят к заключению, что в критической точке  $C_V = \infty$ . Этот вывод, по-видимому, подтверждается опытом.

Более интересной особенностью вещества в критическом состоянии является *медленность установления равновесного состояния*. Например, для гептана равновесное распределение плотности вещества в поле тяжести при сохранении температуры строго постоянной устанавливается в течение не менее суток. Если после установления равновесия температура изменится хотя бы на сотые доли градуса, то также требуется время не менее суток, чтобы установилось новое равновесное состояние. С этим связано явление *гистерезиса плотности*. Оно состоит в следующем. Если плотность вещества в ампуле измерять в одной и той же точке, постепенно повышая температуру, а затем постепенно понижая ее, то при одной и той же температуре получатся разные значения плотности в зависимости от того, как достигнута эта температура — при нагревании или при охлаждении. Гистерезис плотности (для гептана) исчезает при температуре на 10—15 °C выше критической.

## ЗАДАЧА

Найти распределение плотности в поле тяжести физически однородного вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, в окрестности критической точки.

Решение. В критической точке  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ . Поэтому первый член разложения Тейлора в окрестности этой точки имеет вид

$$P - P_k = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{кр} (V - V_k)^3 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{кр} (T - T_k).$$

Вычислив производные из уравнения Ван-дер-Ваальса и воспользовавшись формулами (100.2), получим

$$P - P_k = -\frac{9}{16} \frac{RT_k}{V_k^4} (V - V_k)^3 + \frac{3}{2} \frac{R}{V_k} (T - T_k).$$

Вместо  $V$  введем плотность  $\rho = \mu/V$ , где  $\mu$  — молекулярный вес. Используя еще уравнение гидростатики  $P - P_k = -\rho_k g h$ , получим в рассматриваемом приближении

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3} \sqrt[3]{6 \frac{\mu g h + \frac{3}{2} R (T - T_k)}{RT_k}}. \quad (102.3)$$

Высота  $h$  отсчитывается от того уровня, где плотность вещества равна критической, причем положительным считается направление вверх. В частности, при  $T = T_k$

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3} \sqrt[3]{\frac{6\mu g h}{RT_k}}. \quad (102.4)$$

Вдали от критической точки газ можно считать идеальным. В этом случае для относительного изменения плотности с высотой мы имели бы

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = -\frac{\mu g h}{RT}. \quad (102.5)$$

При одинаковых температурах и молекулярных весах эта величина меньше предыдущей в  $\alpha = \frac{2\sqrt{6}}{3} \left(\frac{RT}{\mu g h}\right)^{2/3}$  раз. Для воздуха ( $\mu = 28,8$ ,  $T_k = 132,5$  К) при высоте  $h = 1$  см  $\alpha \approx 8700$ ,  $(\rho - \rho_k)/\rho_k \approx -1/100$ .

## § 103. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

1. Если известно уравнение состояния физически однородного вещества, то с помощью общих методов термодинамики можно найти внутреннюю энергию его как функцию объема  $V$  при постоянной температуре. Для этого надо воспользоваться уравнением (34.2). Применим этот метод к газу Ван-дер-Ваальса, предполагая, что газ взят в количестве одного моля. Перепишем еще раз уравнение (34.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (103.1)$$