

ном состоянии. Температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от конкретного значения величины  $|U_{\text{мин}}|$  для данного вещества.

У инертных газов (гелий, неон и др.)  $|U_{\text{мин}}|$  весьма мало. Поэтому подобные вещества при обычных (комнатных) температурах находятся в газообразном состоянии и переходят в жидкостное лишь при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю. В противоположность этому, у металлов, как правило,  $|U_{\text{мин}}|$  велико, при обычных температурах они поэтому находятся в твердом состоянии и плавятся лишь при сравнительно высоких температурах.

Агрегатное состояние вещества зависит не только от его температуры, но и от объема  $V$ , занимаемого системой его молекул. При достаточно большом значении  $V$  молекулы имеют возможность расходиться друг от друга на расстояния, на которых средняя энергия сил притяжения оказывается достаточно малой по сравнению с  $kT$ . Поэтому *над твердым телом и жидкостью всегда присутствует небольшое количество того же вещества в газообразном состоянии.*

### § 39. Реальный газ. Пар. Жидкость

При атмосферном давлении и  $0^\circ\text{C}$  в  $1\text{ м}^3$  воздуха содержится округленно  $2,7 \cdot 10^{25}$  молекул. Считая их в среднем равномерно распределенными в пространстве, мы получим, что на ребре куба длиной  $1\text{ м}$  располагаются  $\sqrt[3]{27 \cdot 10^{24}} = 3 \cdot 10^8$  молекул. Следовательно, среднее расстояние между молекулами воздуха составляет  $r = 1/(3 \cdot 10^8) = 3,3 \cdot 10^{-9}\text{ м}$ , что в десятки раз превышает диаметры самих молекул [ $d \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-10}\text{ м}$ ]. На таких расстояниях взаимодействие между молекулами практически отсутствует.

Глубина потенциальной ямы для взаимодействия молекул азота и кислорода составляет примерно  $|U_{\text{мин}}| = 3 \cdot 10^{-21}$  Дж/молек., а средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул  $\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 = 6 \cdot 10^{-21}$  Дж/молек. Поэтому агрегирование молекул воздуха при этих условиях происходит очень редко, а отдельные, случайно образующиеся агрегаты молекул живут лишь до следующего столкновения, т. е. примерно  $10^{-10}\text{ с}$ .

Таким образом, при давлениях порядка  $1\text{ атм}$  и ниже и при температурах порядка комнатных и выше взаимодействием молекул воздуха можно практически пренебречь и рассматривать его как *идеальный газ*. Уравнение состояния воздуха будет тогда совпадать с уравнением Менделеева — Клапейрона, выведенным нами выше, в гл. V:

$$pV = \nu RT. \quad (39.1)$$

При постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) объем газа  $V$  будет обратно пропорционален его давлению  $p$ :

$$pV = \text{const} \quad (39.2)$$

или

$$p \sim \rho. \quad (39.3)$$

Уравнение (39.2) было установлено на опыте Р. Бойлем в 1667 г. Во времена Бойля экспериментальная техника была недостаточна для создания высоких давлений и низких температур, при которых газ уже нельзя считать идеальным и при которых взаимодействие молекул начинает сказываться на состоянии газа. В 1748 г. М. В. Ломоносов, развивая молекулярно-кинетическую теорию,

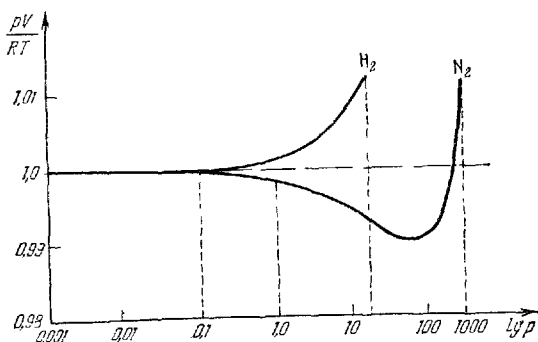


Рис. 3.3.

пришел к выводу, что при больших плотностях сумма объемов молекул станет сравнима с объемом всего газа. Поэтому при больших давлениях упругость газа ( $p$ ) должна повышаться быстрее, чем его плотность ( $\rho = M/V$ ) и произведение  $pV$  должно возрастать.

На рис. 3.3 приведена в полулогарифмическом масштабе \*) зависимость  $pV/RT$  от  $p$  при  $T = \text{const} \approx 300$  К для некоторых газов по современным данным. Как видно из графика, до давлений  $\sim 10$  атм  $\approx 10^6$  Н/м<sup>2</sup> произведение  $pV$  остается практически постоянным с точностью до 1%.

Поэтому при расчете работы паровых машин и двигателей внутреннего сгорания с достаточной степенью точности можно пользоваться уравнением состояния идеального газа.

При давлениях порядка сотен и тысяч атмосфер произведение  $pV$  уже перестает быть постоянным. Как видно из рис. 3.3, для

\*) Это значит, что при смещении на одно деление по одной из осей откладываемая на ней величина (в данном случае по оси абсцисс) меняется не на столько-то единиц, а во столько-то раз. На рис. 3.3 смещение на одно деление вправо отвечает увеличению давления в 10 раз.

водорода полностью оправдывается предсказание Ломоносова о возрастании величины  $pV$  с ростом давления. Для кислорода и азота при давлениях порядка 100 атм наблюдается сначала уменьшение величины  $pV$  и лишь затем сильный рост, как и для  $H_2$ . Это обстоятельство связано с тем, что при постепенном увеличении давления молекулы первоначально сближаются на расстояния, при которых проявляются силы притяжения. В этой области давлений взаимное притяжение молекул ослабляет интенсивность ударов молекул о стенки сосуда и снижает давление газа по сравнению с давлением идеального газа. При еще больших плотностях среднее расстояние между молекулами становится сравнимым с  $r_0$  и начинают проявляться силы отталкивания, увеличивающие давление газа. Благодаря очень малой глубине потенциальной ямы  $|U_{\text{мин}}|$  для водорода у последнего при обычных температурах минимум произведения  $pV$  практически отсутствует и становится заметным лишь при очень низких температурах.

В современной технике широко применяются высокие давления. Чистые газы хранятся и перевозятся в баллонах под давлением 150—200 атм. В прямоточных паровых котлах Рамзина применяется пар высоких параметров с давлением свыше 200 атм. При синтезе аммиака применяются азот и водород, сжатые до нескольких сотен атмосфер, и т. п. При выстреле в стволе орудия развиваются давления в несколько тысяч атмосфер. В исследовательских лабораториях изучаются свойства веществ при давлениях в десятки и сотни тысяч атмосфер. Наконец, при взрывах атомных и водородных бомб развиваются давления порядка миллиардов атмосфер.

При столь больших давлениях и плотностях реальный газ уже нельзя считать идеальным и следует учитывать силы взаимодействия между его молекулами. Экспериментальное изучение поведения газов при высоких и сверхвысоких давлениях позволило уточнить уравнение состояния для ряда практически важных реальных газов.

С другой стороны, в современной технике широко применяются процессы сжижения газов и получения низких температур. Холод необходим для хранения скоропортящихся продуктов и припасов, для специальной закалки металлов, для разделения газовых смесей, которые предварительно охлаждают и превращают в жидкость, а затем дают выкипеть наиболее легколетучим компонентам.

При понижении температуры газа величина  $kT$  становится сравнимой с  $|U_{\text{мин}}|$ . Тогда с повышением плотности газа сначала проявляются отклонения от уравнения состояния идеального газа (см. (14.14)), а затем при определенном давлении происходит агрегирование молекул и образование жидкости. Этот переход газа в жидкость (и соответствующее увеличение плотности вещества) не происходит, однако, в виде непрерывного процесса.

*Образование жидкости происходит скачком.* Над жидкостью остается некоторое количество пара, плотность которого во много раз меньше плотности жидкости. Изучая поверхностное натяжение на границе жидкости и ее пара, Д. И. Менделеев в 1860 г. установил, что по мере повышения температуры разница в свойствах между жидкостью и ее паром уменьшается и поверхностное натяжение падает. *При некоторой температуре*, которую Менделеев назвал *температурой абсолютного кипения*, поверхностное натяжение обращается в нуль и *разница между жидкостью и ее паром исчезает*. Выше этой температуры вещество может находиться только в газообразном состоянии, независимо от величины давления.

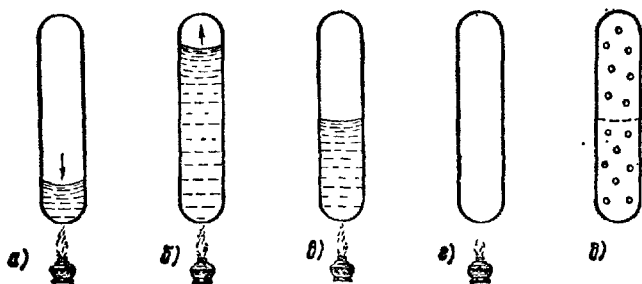


Рис. 3.4.

Исчезновение границы жидкость — пар можно наблюдать при нагревании жидкости в запаянном стеклянном сосуде, из которого предварительно был откачан весь воздух. Если первоначальный объем жидкости меньше объема сосуда, то небольшая часть жидкости испарится и в сосуде будет отчетливо виден мениск, отделяющий жидкость от находящегося над ней пара (рис. 3.4). При нагревании сосуда мениск будет перемещаться вверх или вниз, в зависимости от первоначального количества жидкости. Если начальное количество жидкости невелико, то при нагревании она будет переходить в пар и мениск будет опускаться (рис. 3.4, а) до тех пор, пока вся жидкость не испарится и весь сосуд не будет заполнен паром высокого давления и температуры. Если же вначале жидкость заполняла почти весь сосуд, то при нагревании жидкость будет расширяться и мениск — подниматься (рис. 3.4, б) до тех пор, пока жидкость не поглотит весь пар и не заполнит сосуд. Если подобрать удачное соотношение между первоначальным количеством жидкости и объемом сосуда, то при нагревании мениск будет оставаться где-то посередине, почти не перемещаясь. В последнем случае (рис. 3.4, в) испарение жидкости примерно компенсирует расширение нагреваемой жидкости; масса жидкости убывает, а масса пара соответственно возрастает, но так, что доли

объема сосуда, занимаемые обеими фазами, остаются почти постоянными. С возрастанием температуры плотность жидкости убывает, а плотность пара возрастает, приближаясь к плотности жидкости. При температуре абсолютного кипения (по Менделееву) плотности обеих фаз сравниваются, все остальные свойства этих фаз станут тождественными и граница между ними (мениск) исчезнет (рис. 3.4, *з*). Если полученную однородную систему охладить, то при переходе сверху через температуру абсолютного кипения в объеме возникнут многочисленные капельки жидкости (рис. 3.4, *д*), которые быстро сольются, и в сосуде вновь появятся две фазы — жидкость и пар, отделенные друг от друга мениском.

Для удобства наблюдения за описанным явлением указанные опыты можно проводить с этиловым эфиром. Благодаря невысокой температуре ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) и давлению ( $\sim 40$  атм) в момент исчезновения фаз его можно помещать в прозрачную стеклянную пробирку.

В 1869 г. Эндрюс экспериментально изучил изотермы для углекислого газа при температурах выше и ниже его температуры абсолютного кипения, которую он назвал критической температурой.

Результаты измерений Эндрюса изображены на рис. 3.5. При высоких температурах и больших удельных объемах изотермы углекислого газа приближаются к равнобочным гиперболам, соответствующим изотермам идеального газа (39.2). С уменьшением удельного объема давление возрастает сначала несколько медленнее, чем по уравнению (39.2), а затем при сближении молекул до их соприкосновения изотерма становится очень крутой, почти вертикальной.

При температурах ниже критической опытная изотерма распадается на три различных участка. Правая ветвь при низких давлениях соответствует газообразному состоянию вещества и сравнительно мало отклоняется от изотермы идеального газа. По достижении некоторого определенного давления  $p_{\text{нас}}(T)$ , называемого упругостью насыщенного пара при данной температуре  $T$ , начинается сжижение (точка  $\Pi$  на рис. 3.5). При дальнейшем уменьшении объема давление остается неизменным (горизонтальный участок изотермы) и лишь все большая доля

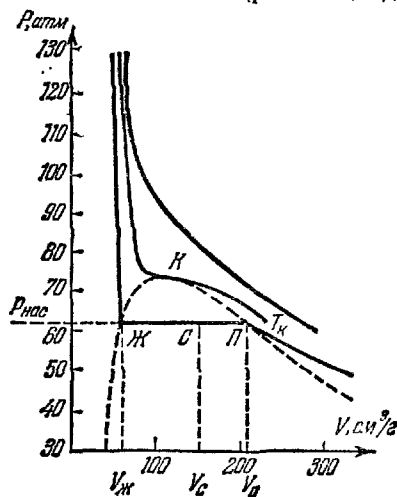


Рис. 3.5.

газа переходит в жидкое состояние. В точке  $J$  весь газ переходит в жидкость, и левая крутая ветвь кривой представляет собой изотерму сжатия жидкости.

Таким образом, горизонтальный участок изотермы изображает состояние смеси жидкости и пара. Объем смеси в точке  $C$  равен

$$V_{см} = (1 - x) V_{жидк} + x V_{пар}, \quad (39.4)$$

где  $V_{жидк}$  и  $V_{пар}$  — соответственно удельные объемы жидкости и пара при давлении  $p_{нас}$  и температуре  $T$ . Относительная доля  $x$  пара в смеси при этом определяется из графика по соотношению пропорциональности отрезков

$$\frac{x}{1-x} = \frac{ЖС}{СП}. \quad (39.5)$$

Таким образом,  $pV$ -диаграмма системы при температуре ниже критической ( $T < T_k$ ) распадается на три области: область жидкости, область пара и область смеси пара и жидкости.

Термином *пар* мы обозначаем такое состояние газа, при котором последний может быть переведен в жидкое состояние простым сжатием без изменения температуры.

При температуре выше критической такой переход без изменения температуры невозможен, и мы имеем состояние так называемого перегретого пара или просто газа. Линия, отделяющая область двухфазных состояний (смеси) от состояний жидкости и пара, изображенная на рис. 3.5 пунктиром, носит название *пограничной кривой*.

Как видно из приведенного на рис. 3.5 примера  $CO_2$ , взаимодействие молекул при изменении  $p$ ,  $V$  и  $T$  приводит к резким количественным и качественным изменениям состояния реального газа и к переходу его в жидкость. Естественно, что для какого-либо другого газа с другим строением молекул взаимодействие последних друг с другом будет отличаться величинами  $r_0$ ,  $U_{мин}$  и других параметров кривой взаимодействия. Однако общий характер этой кривой останется неизменным, и диаграмма состояния любого реального газа должна иметь вид, аналогичный изображенному на рис. 3.5.

При пренебрежении молекулярным взаимодействием молекулы разных газов могут различаться лишь по своей массе. Поэтому все идеальные газы подчиняются одному и тому же уравнению состояния — уравнению Менделеева — Клапейрона. При учете взаимодействия между молекулами (благодаря его специфичности) поведение каждого реального газа должно описываться своим уравнением состояния. *Общее уравнение состояния, пригодное для всех реальных газов, принципиально может быть лишь приближенным.*