

малые поправки и пренебрегали более точным их учетом. Так, например, при учете влияния сил притяжения мы пренебрегали тройными столкновениями молекул и поправка записывалась в виде  $\frac{a}{V^2}$ , а не  $\frac{a}{(V-b)^2}$ . Поэтому уравнение (40.8) дает особенно большие отклонения на левых участках изотерм, соответствующих состоянию жидкости, и правильно передает лишь общую тенденцию этих участков — их большую крутизну.

Точный учет многократных взаимодействий молекул представляет огромные математические трудности. Эта статистическая задача была решена сравнительно недавно (в 1937 г.) различными методами Н. Н. Боголюбовым и И. Мейером. Полученные решения, к сожалению, имеют вид бесконечных рядов и практически мало пригодны для технических расчетов.

### § 41. Сжижение газов

На рис. 3.13 изображен примерный ход изотерм для любого реального газа. Изотерма, соответствующая критической температуре  $T_k$ , и пограничная кривая, нанесенная на этом рисунке штрихпунктиром, разделяют  $pV$ -плоскость на четыре области: газ, жидкость, пар и смесь пара и жидкости.

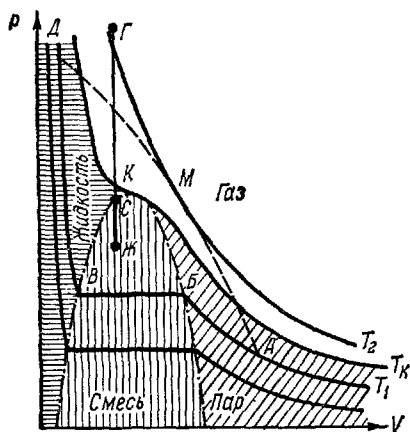


Рис. 3.13.

Газ с температурой  $T_1$  ниже критической (ненасыщенный пар) при постепенном сжатии увеличивает свою упругость, как это изображено на рис. 3.13 на участке  $AB$ . По достижении точки пересечения изотермы с пограничной кривой (точка  $B$ ) давление пара становится равным упругости насыщенного пара  $p_{нас}(T_1)$ . При дальнейшем уменьшении объема давление на участке  $BB$  остается постоянным и происходит переход все большей части вещества из паробразного состояния в жидкое. В точке  $B$  весь пар превращается в жидкость, и далее на участке  $BD$  идет сжатие жидкости.

При температуре  $T_2$  выше критической изотерма газа вся лежит выше пограничной кривой. При изотермическом сжатии газа его состояние изменяется непрерывно, и газ не превращается в жидкость. Даже при очень большой плотности, когда молекулы газа подходят почти вплотную друг к другу, кинетическая энергия их

хаотического теплового движения превышает величину  $|U_{\text{мин}}|$  и не дает возможности длительного агрегирования молекул.

Ко второй половине XIX века целый ряд веществ, находящихся обычно в газообразном состоянии, удалось превратить в жидкость простым сжатием. Однако некоторые газы, в частности кислород и азот, являющиеся основными компонентами атмосферного воздуха, при этом в жидкое состояние не переходили. Возникло даже предположение, что жидкий кислород и жидкий азот вообще существовать не могут, и подобные вещества было предложено называть «постоянными газами».

Д. И. Менделеев, впервые введший понятие критической температуры, объяснил причину неудачи попыток сжижения так называемых «постоянных газов». Он предположил, что у этих газов критическая температура значительно ниже комнатной и, следовательно, для их сжижения необходимо предварительно понизить их температуру ниже  $T_k$ . И действительно, идя по этому пути, Кайете и Пикте в 1877 г. сжижили ряд «постоянных газов» ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ). В 1898 г. Дьюар получил жидкий водород, и, наконец, в 1908 г. Камерлинг-Оннес охладил до достаточно низкой температуры и превратил в жидкость последний «постоянный газ» — гелий.

Количественное определение критических параметров  $T_k$ ,  $p_k$  и  $V_k$  представляет значительные трудности. Вернемся к опытам, описанным в предыдущем параграфе и схематически изображенным на рис. 3.4. Поместим в запаянную трубку некоторое количество газа при температуре  $T_2 > T_k$  и достаточно высоком давлении  $p$ . На диаграмме рис. 3.13 его состояние изобразится некоторой точкой  $G$ . Будем охлаждать этот газ. Тогда его состояние будет изменяться по изохоре  $GSЖ$ .

При переходе через пограничную кривую в точке  $C$  система расщелится на две фазы. Поскольку точка  $C$  лежит на левой ветви пограничной кривой, то основная масса будет находиться в состоянии жидкости, и мениск, отделяющий жидкость от пара, расположится в верхней части трубки. По мере дальнейшего охлаждения (линия  $SЖ$ ) состояние жидкости будет изменяться в соответствии с левой ветвью пограничной кривой, плотность жидкости будет возрастать, а объем уменьшаться, мениск будет опускаться, и объем, занимаемый паром, возрастет. Количество пара, однако, возрастает медленнее занимаемого им объема, так как с понижением температуры давление и плотность насыщенного пара понижаются. Поэтому при сильном охлаждении объем жидкости почти не меняется. При нагревании в соответствии с линией  $ЖС$  объем жидкости будет возрастать, пока она не заполнит всю трубку, как изображено на рис. 3.4, б.

Если объем исходного газа равен критическому  $V_k$ , то эта изохора пересечет пограничную кривую в самой ее верхней точке

$K$  — критической точке, и мениск возникнет посередине трубки. Наблюдая за появлением и исчезновением в трубке границы раздела между двумя фазами и местом появления мениска, можно таким путем определить параметры критической точки  $T_k$ ,  $p_k$  и  $V_k$ . Как показал А. Г. Столетов, этот метод может дать достаточно точные значения критической температуры и давления, но с его помощью довольно трудно определить точную величину  $V_k$ : в точке  $K$  пограничная кривая и критическая изотерма идут горизонтально, и небольшие изменения и неточности в определении  $p$  и  $T$  приводят к значительным погрешностям в оценке объема.

Широкое развитие в XIX веке паровых двигателей и поиски рабочих веществ, которые могли бы заменить в технике водяной пар, поставили задачу изучения термодинамических характеристик ряда газов и паров и, в первую очередь, определения их критических температур и давлений. Те же требования выдвигало и развитие холодильной техники и поиски наилучших рабочих веществ для холодильных установок. После основных работ Менделеева, Эндрюса и ван-дер-Ваальса в ряде физических лабораторий различных стран было предпринято широкое изучение критических параметров многих неорганических и органических соединений.

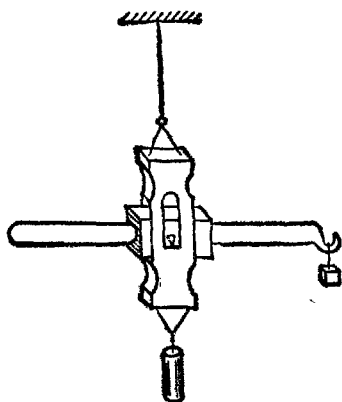


Рис. 3.14.

Ведущая роль в этих исследованиях в последней четверти XIX века принадлежала Киевской лаборатории проф. Авенариуса. Для изучения критических параметров окрашенных газов и веществ, обладающих большими критическими давлениями, молодым ученым Надеждиным был разработан оригинальный метод. Стекло́нная или металлическая трубка устанавливалась на острие призмы и уравнивалась в горизонтальном положении (рис. 3.14). Затем трубка заполнялась испытуемым веществом, запаивалась и помещалась в нагревательную печь. Пока температура была ниже критической, одно из колен трубки, в котором находилась жидкость, перевешивало.

Как только температура достигала  $T_k$ , двухфазная система (жидкость — пар) превращалась в однородную систему (газ) и трубка устанавливалась горизонтально. Таким путем была впервые определена критическая температура воды.

Следует подчеркнуть, что приведенная на рис. 3.13 изотерма  $T = T_k$  отделяет области газа и пара лишь чисто условно. Паром, или, точнее, ненасыщенным паром, мы называем газ, который

может быть переведен в жидкость чисто изотермическим сжатием, причем переход из парообразного состояния в жидкое совершается скачком. При низких давлениях ненасыщенные пары ведут себя практически так же, как и идеальные газы, и подчиняются уравнению Менделеева — Клапейрона.

Если же при сжатии одновременно изменять и температуру, то переход из точки  $A$  в точку  $D$  может быть произведен без расслоения фаз. Подобный непрерывный переход из парообразного состояния в жидкое изображен на том же рис. 3.13 пунктиром по пути  $AMД$ . При этом на участке  $AM$  при сжатии газ нагревают до  $T_2 > T_k$ , а на участке  $MD$  при дальнейшем сжатии охлаждают до первоначальной температуры  $T_1$ .

Столь же условной является и граница между областью газа и областью жидкости. Свойства сильно сжатых газов лишь количественно отличаются от свойств жидкости. Это особенно ярко проявляется в случае смесей нескольких веществ. Например, газы, близкие к идеальным, смешиваются друг с другом в любых отношениях. Те же вещества в жидком состоянии могут обладать ограниченной взаимной растворимостью. Так, если слить вместе воду и керосин, то такая система обязательно будет расслаиваться. Внизу будет расположен более тяжелый слой раствора ничтожного количества керосина в воде, а сверху расположится более легкий слой раствора ничтожного количества воды в керосине.

Изучая поведение сильно сжатых газовых смесей, И. Р. Кричевский обнаружил весьма интересное явление расслоения газовых смесей, т. е. реальные газы при достаточно высоких плотностях и давлениях также могут обладать ограниченной взаимной растворимостью, как и жидкости.

Как видно из диаграммы рис. 3.13, для сжижения газов их необходимо охлаждать до температуры ниже критической. Поэтому вещества с высокими значениями  $T_k$  (выше комнатной температуры) могут быть легко превращены в жидкость. Для веществ с низкими значениями  $T_k$ , например водорода ( $T_k = -250^\circ\text{C}$ ), в нашем распоряжении нет естественных источников низких температур. Достаточно низкие температуры могут быть получены лишь искусственным путем. Для сжижения подобных газов их можно предварительно охладить не путем передачи тепла какому-либо более холодному телу (которого нет в нашем распоряжении), а заставляя совершать работу против внутренних или внешних сил.

Первый путь осуществляется в машине Линде, схема которой приведена на рис. 3.15. Компрессор  $K$  засасывает воздух и сжимает его до давления  $\sim 200$  атм. Поскольку при почти адиабатическом сжатии воздух нагревается, то его пропускают через холодильный аппарат  $X$ , охлаждаемый холодной проточной водой. При давлении 200 атм воздух является реальным газом, и в нем при обычных температурах преобладают силы притяжения, т. е. молекулы в среднем

находятся на расстояниях, близких к  $r_0$ , но превышающих это значение (см. рис. 3.2, а). Сжатый воздух из холодильника поступает в резервуар большого объема (так называемый ресивер  $P$ ) для сглаживания толчков давления, создаваемых компрессором. Из ресивера воздух высокого давления проходит по внутренней трубе теплообменника  $T$  и выпускается через кран с узким отверстием (дрессель)  $D$  в резервуар низкого давления. При резком падении давления после дресселя от 200 до 1 атм воздух расширяется, расстояние между молекулами увеличивается, а потенциальная энергия их взаимодействия возрастает. Увеличение потенциальной энергии совершается за счет уменьшения кинетической энергии хаотического движения молекул, т. е. за счет охлаждения газа.

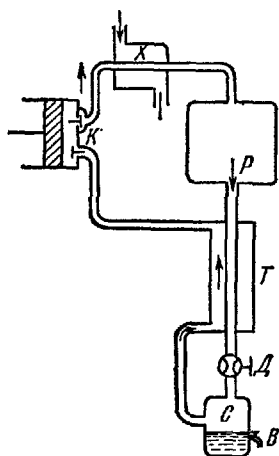


Рис. 3.15.

Через 6—8 часов после запуска установки температура дресселированного воздуха снижается настолько, что часть его ( $\sim 5 \div 6\%$ ) превращается в жидкость, а остальной поток продолжает возвращаться в теплообменник. Жидкий воздух, по мере его накопления в конденсаторе  $C$ , через кран  $B$  выливается в дьюаровские сосуды, предназначенные для его хранения и транспортировки.

Большая работа, затрачиваемая на предварительное сжатие газа, делает цикл Линде малоэкономичным. Поэтому в современных холодильных установках для сжижения газов последние совершают внешнюю работу и отдают свою энергию в специальных расширительных машинах, называемых детандерами.

На рис. 3.16 изображена схема установки П. Л. Капицы с так называемым турбодетандером. Компрессор  $K$  сжимает воздух всего до 5—6 атм. Сжатый воздух проходит через теплообменник  $T$ , где предварительно охлаждается встречным потоком несжиженного воздуха. Далее поток разделяется на две части. Небольшая часть сжатого воздуха поступает непосредственно

в конденсатор  $C$ , а основной поток поступает в турбодетандер  $D$ . В турбодетандере сжатый воздух ударяет о лопасти турбинки и, вращая последнюю, совершает работу. При этом его давление падает до атмосферного и температура снижается дополнительно на некоторую величину  $\Delta T$ . Расширившийся и охлажденный воздух поступает в конденсатор  $C$ , поднимается по трубам вверх и затем выходит через теплообменник  $T$  наружу. Сжатый воздух, не прошедший через детандер, поступает в межтрубное пространство конденсатора, где охлаждается встречным потоком воздуха. При температуре, достигаемой в конденсаторе, упругость насыщенных паров воздуха превышает 1 атм, но менее 5 атм. Поэтому сжимается не основная масса воздуха, расширившаяся в детандере, а оставшийся сжатый воздух в межтрубном пространстве. Жидкий воздух перепускается через дроссель  $B$  в конденсатор. При уменьшении его давления часть жидкого воздуха испаряется и поднимается вверх, а вследствие затраты на это скрытой теплоты испарения оставшаяся жидкость охлаждается до температуры, при которой упругость насыщенных паров не превышает 1 атм.

Жидкий воздух имеет при атмосферном давлении температуру  $-180^\circ\text{C}$ . При его испарении в первую очередь улетучивается азот и остается жидкий кислород. Таким путем можно отделить друг от друга основные составляющие атмосферного воздуха и использовать их для различных целей. Из чистых азота и водорода при повышенных давлениях на специальных катализаторах получают аммиак. Чистый кислород применяется в медицине, для автогенной сварки, для ускорения доменного процесса. Смешанный с органическими горючими жидкий кислород дает взрывчатые вещества, так называемые окислители, применяемые в горно-рудной промышленности.

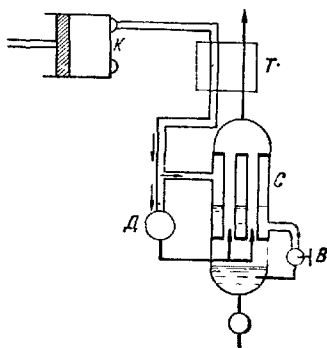


Рис. 3.16.