

Глава 4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

4.1. Взаимодействие молекул газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

4.1.1. Взаимодействие молекул.

Законы идеальных газов являются приближенными законами. Отступления от них для реальных систем носят как количественный, так и качественный характер. Уравнение состояния идеального газа

$$pV = \nu RT$$

годится для описания реальных газовых систем лишь в узкой области температур и давлений: а именно при высоких температурах T , малых давлениях p и, следовательно, для систем с малыми плотностями. Вне этого интервала наблюдаются существенные отклонения от поведения, предсказываемого этим уравнением. Так, например, само произведение pV , стоящее в левой части уравнения состояния, становится зависящим от давления p .

Эксперимент показывает следующие отклонения от законов поведения идеальных газов. При низких давлениях сжать реальный газ легче, чем идеальный, а при высоких давлениях – реальный газ сжимается труднее идеального. Таким образом опыт показывает, что между молекулами газа существуют силы притяжения и отталкивания. Их необходимо учитывать, чтобы описать поведение газа в более широком интервале. В частности, идеальный газ не превращается в жидкость или в твердое тело, а реальные газы испытывают такие превращения. Причина фазовых превращений – *взаимодействие между молекулами*.

В этой главе ограничимся рассмотрением систем (газов), состоящих из электрически нейтральных молекул или атомов. Однако и в этом случае в основе межмолекулярных взаимодействий лежат силы электромагнитной природы. Так отрицательные заряды электронов, расположенные вокруг положительно заряженных ядер молекул или атомов, чаще всего не компенсируют полностью электрическое поле ядра. Такие молекулы, называемые *полярными*, имеют собственный дипольный момент и соответственно создают электрическое поле в окружающем пространстве. Электроны в *неполярных* молекулах в своем основном состоянии практически полностью компенсируют электрический заряд ядра, однако под действием даже слабого внешнего электрического поля смещаются относительно равновесного положения. Тем самым возникает наведенный дипольный момент и таких молекул появляется свое наведенное электрическое поле. Эти собственные и наведенные электрические поля определяют характер взаимодействия между молекулами в веществе.

Возникающие при этом силы на малых расстояниях между соседними молекулами имеют характер отталкивания, а на больших – характер

притяжения. Впервые взаимодействие между атомами и молекулами рассматривал и учитывал при определении уравнения состояния реального газа И. Ван-дер-Ваальс, поэтому межмолекулярное взаимодействие часто называют *взаимодействием Ван-дер-Ваальса*.

Притяжение между молекулами имеет ту же природу, что и притяжение двух электрических диполей. Диполь – это система, состоящая из двух зарядов, противоположных по знаку, но одинаковых по модулю, и находящихся на некотором расстоянии друг от друга (подробнее см раздел Электромагнетизм). При этом потенциальная энергия этого притяжения достаточно быстро убывает с расстоянием r между молекулами

$$U(r) \sim -\frac{1}{r^6}.$$

Основные физические причины возникновения притяжения между молекулами состоят в следующем:

- 1) электрическая поляризация молекул и, как следствие, – образование дипольного момента у каждой молекулы (дисперсионные силы);
- 2) дипольно-ориентационные силы возникают для полярных молекул, которые изначально имеют дипольные моменты.

Отталкивание возникает за счет проникновения атомных или молекулярных электронных оболочек друг в друга и отталкивания зарядов одинакового знака. Отталкивающий потенциал очень резко увеличивается при уменьшении расстояния между центрами молекул.

Точно учесть межмолекулярное взаимодействие не представляется возможным. Даже приближенный учет этого взаимодействия, исходя из микроскопических представлений об атомной или молекулярной структуре, являет собой достаточно сложную задачу. Поэтому на практике часто используются приближенные параметрические потенциалы для описания межмолекулярного взаимодействия. Параметры этого потенциала для различных молекул и атомов подбираются из наилучшего согласия вычислений и экспериментальных данных.

Успешным приближением для описания взаимодействия пары молекул, учитывающим и отталкивание, и притяжение одновременно, является *потенциал Ленарда–Джонса*:

$$U(r) = \frac{\alpha_1}{r^{12}} - \frac{\alpha_2}{r^6}, \quad (4.1.1)$$

где r – расстояние между центрами молекул, а α_1 и α_2 – постоянные величины (параметры), которые подбираются для каждой пары взаимодействующих молекул. На рисунке 1.1 показана примерная зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами. На малых расстояниях получаем отталкивание между молекулами, на больших расстояниях – притяжение.

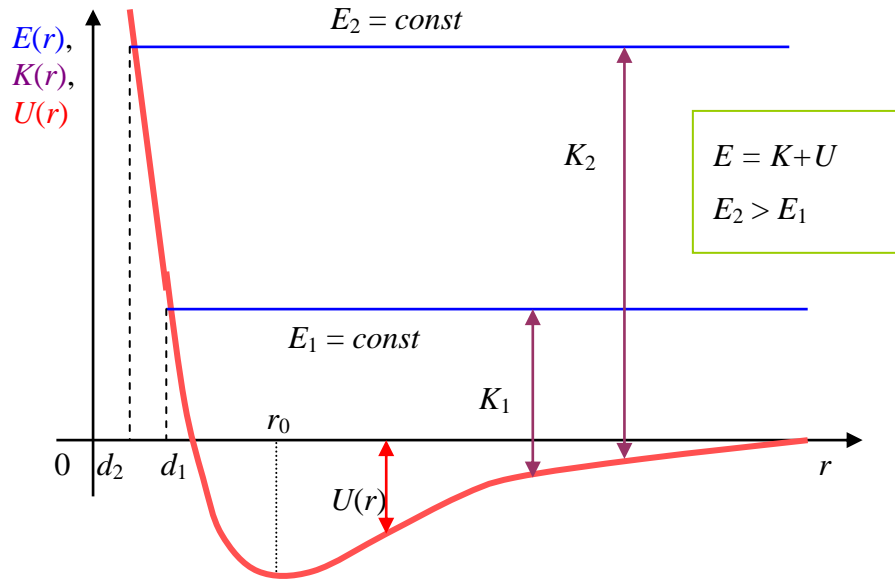


Рис. 1.1.

Пусть одна молекула с полной энергией E налетает на другую неподвижную молекулу. Или, что то же, рассматриваем процесс столкновения 2-х частиц как движение одной частицы приведенной массы в центральном поле (рис. 1.1). Энергия E сохраняется в процессе столкновения, меняются с расстоянием только отдельно кинетическая энергия K и потенциальная энергия взаимодействия U . При столкновении молекул они могут подойти друг к другу на расстояние d_1 или d_2 (см рис. 1.1) в зависимости от энергии столкновения E . Минимальное сближение, определяемое классическими точками поворота d_1 или d_2 , где кинетическая энергия обращается в 0, носит название *эффективного диаметра молекулы*. Последний зависит от энергии сталкивающихся молекул E , или, что то же самое, от температуры, поскольку с ростом температуры T растет E и уменьшается эффективный диаметр, т.е. уменьшаются эффективные размеры атома или молекулы. Однако эта зависимость довольно слабая, если потенциальная энергия резко возрастает с уменьшением расстояния r .

4.1.2. Модель Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для описания состояния реального газа является наиболее простым и удобным обобщением уравнения состояния идеального газа. Оно было получено опытным путем и отличается от уравнения состояния идеального газа поправками к давлению и объему газа. Эти поправки происходят от учета в рамках простейших модельных представлениях отталкивания молекул на малых расстояниях и притяжения на больших. Качественно это уравнение можно получить путем замены реального взаимодействия между молекулами (см штрихпунктирную кривую на рис. 1.2) упрощенным потенциалом (сплошная красная линия на рис. 1.2) в рамках следующих рассуждений.

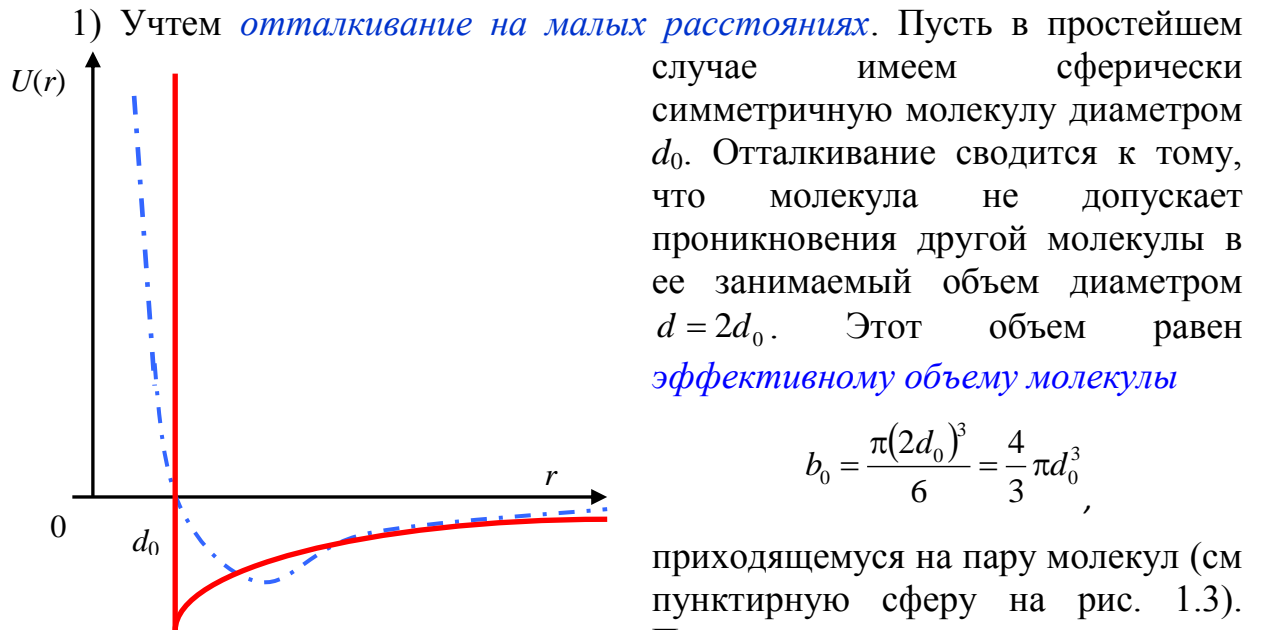


Рис. 1.2.

$$b_0 = \frac{\pi(2d_0)^3}{6} = \frac{4}{3}\pi d_0^3,$$

приходящемуся на пару молекул (см пунктирную сферу на рис. 1.3). Пусть имеем один моль газа, тогда объем доступный для движения молекул газа равен $(V - b)$, где b

представляет собой суммарный (эффективный) недоступный объем молекул одного моля:

$$b = \frac{N_A}{2} b_0 = \frac{N_A}{2} \frac{\pi d^3}{6} = \frac{N_A}{2} \frac{\pi 8d_0^3}{6} = 4N_A V_0, \quad (4.1.2)$$

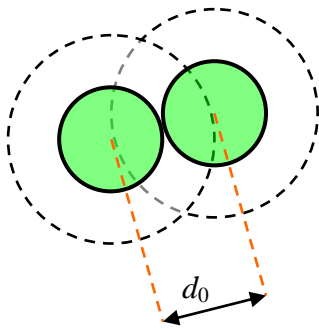


Рис. 1.3.

Здесь $V_0 = 1/6 \cdot \pi d_0^3$ – объем одной молекулы, а коэффициент $1/2$ учитывает то, что объем b_0 приходится на пару молекул. Если заменить объем в уравнении состояния идеального газа на доступный для движения объем $(V - b)$, то получаем следующее

уравнение:

$$p(V - b) = RT_k, \quad (4.1.3)$$

т.е. при увеличении давления p газ можно сжать лишь до минимального объема, равного b , дальше возникает сильнейшее отталкивание.

2). Учтем *притяжение между молекулами*. Притяжение приводит к дополнительному давлению внутри газа. Рассмотрим это дополнительное давление через взаимодействие газа со стенкой сосуда.

Молекулы идеального газа, сталкиваясь со стенками сосуда, передают свой импульс и оказывают давление на стенку. При учете притяжения между молекулами на каждую подлетевшую к стенке молекулу действует некомпенсированная сила, “отталкивающая” ее от стенки обратно в объем – сила притяжения молекул объема. Это притяжение со стороны объема ослабляет силу удара молекул о стенку, при этом давление на стенку уменьшается на некоторую величину Δp . Эта величина пропорциональна, во-первых, числу молекул, ударяющихся о единичную площадку стенки сосуда,

иначе пропорционально концентрации $\Delta p \sim N/V = n_0$, и во-вторых, числу молекул, “оттягивающих” другие подлетающие молекулы от стенки, то есть снова концентрации $\sim N/V = n_0$. Откуда получаем, что поправка к давлению пропорциональна квадрату концентрации молекул: $\Delta p \sim (N/V)^2$. Тогда для одного моля поправку к давлению можно записать в виде:

$$\Delta p = \frac{a}{V^2} \quad (4.1.4)$$

где a – некоторая постоянная величина. Таким образом, вводится поправка к давлению, оказываемого на стенку и уменьшающая его величину:

$$p = \frac{RT_k}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (4.1.5)$$

Окончательно *уравнение Ван-дер-Ваальса* для одного моля записывается в виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT_k \quad (4.1.6)$$

Заметим, что это не вывод уравнения Ван-дер-Ваальса, а просто рассуждения, поясняющие опытную формулу (4.1.6). Уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает термодинамические свойства неидеального газа в довольно широком интервале температур и давления.

Входящие в (4.1.6) константы a и b имеют свое значение для каждого газа и определяются из опыта для наилучшего согласия с ним. Константа (параметр) a характеризует взаимодействие между молекулами на больших расстояниях – *дальнодействие* сил притяжения, параметр b характеризует взаимодействие на малых расстояниях – *близкодействие* сил взаимодействия (отталкивание). При этом имеем следующую размерность этих констант:

$$[a] = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{(\text{Кмоль})^2}, \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{Кмоль}} \quad (4.1.7)$$

Можно записать уравнение Ван дер Ваальса для ν молей газа путем замены $V_{\text{моль}} \Rightarrow V/\nu$ в уравнении (4.1.6):

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT_k \quad (4.1.8)$$

Во всех рассуждениях мы ограничивались только парным взаимодействием молекул. Одновременное сближение 3-х, 4-х и более молекул маловероятно, что справедливо для газа малой плотности. В плотном газе тройными (и более) соударениями пренебрегать нельзя и параметры a и b теряют свой простой физический смысл.

Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса из статистики, подобный выводу уравнения состояния идеального газа, достаточно сложен. Это связано с тем, что в явном виде нужно вычислять интеграл

$$\int \exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma,$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия всех молекул друг с другом, а $d\Gamma$ – многомерный фазовый объем. В то же время точная формульная запись энергии потенциального взаимодействия между молекулами не может быть представлена в аналитическом виде, при этом это взаимодействие является различным для разных молекул. Поэтому чаще используют модельные представления взаимодействия между молекулами (типа потенциала Ленарда-Джонса) и в рамках этих моделей проводят сложные расчеты на компьютерах. Поскольку такие расчеты весьма сложны, то они проведены только для некоторых неидеальных газов.

4.1.3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса складывается из внутренней энергии самих молекул, составляющих газ, а также из кинетической энергии движения молекул и потенциальной энергии взаимного притяжения.

Кинетическая энергия молекул определяется, как и для идеального газа, температурой и для одного моля газа равна $C_v T$. Потенциальная энергия молекул (см модель межмолекулярного взаимодействия на рис. 1.2) – отрицательна. Эта энергия равна работе, которую нужно затратить против сил притяжения для удаления молекул на бесконечное расстояние, где взаимодействие между ними отсутствует. Давление за счет притяжения между молекулами газа в уравнении (4.1.6) равно $\Delta p = \frac{a}{V^2}$. Тогда потенциальная энергия взаимодействия 1 моля газа определяется работой против сил притяжения:

$$U = \int_{\infty}^V \Delta p dV = \int_{\infty}^V \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} \quad (4.1.9)$$

Откуда изменение полной внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса dE и ее величина равны, соответственно:

$$\begin{aligned} dE &= C_v dT + \frac{a}{V^2} dV \\ E &= C_v T - \frac{a}{V} \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

Последняя формула записана в случае пренебрежения зависимостью теплоемкости реального газа от температуры. Видно, что с увеличением объема ($V \rightarrow \infty$) внутренняя энергия реального газа совпадает с внутренней

энергией идеального газа. При получении уравнения (4.1.10) предполагалось, что внутренняя энергия самой молекулы не меняется и ее можно не учитывать.

Примечание 1. *Иоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс, нидерландский физик, 1837–1923, Нобелевская премия в 1910 г. за работы, содержащие уравнения агрегатных состояний газов и жидкостей;*
Джон Эдвард Ленард-Джонс, английский физик-теоретик, 1894–1954

4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

4.2.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Главное достоинство уравнения Ван-дер-Ваальса (4.1.6) и (4.1.8) состоит не только в том, что оно описывает газовую фазу вещества в более широкой области температур и давления, чем уравнение идеального газа, но и в том, что оно описывает картину превращения газа в жидкость или твердое тело. Для пояснения этого факта рассмотрим зависимость давления от объема при постоянной температуре (изотермы).

Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля (4.1.6)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_k$$

и запишем его по степеням объема, считая постоянной температуру $T (\equiv T_k)$:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (4.2.1)$$

Получаем кубическое уравнение для определения зависимости $p = p(V)$ и при выбранном значении давления $p = const$ имеем в принципе три корня (три значения V) этого уравнения. При этом получаем 2 возможности

либо все три корня вещественные,

либо один вещественный и два мнимых корня.

Графики зависимости давления от объема при разных, но постоянных температурах – *изотермы Ван-дер-Ваальса* – изображены на рисунке 2.1.

При температурах, ниже некоторого значения $T_{кр}$, в уравнении (4.2.1) имеется 3 вещественных корня. При этом изотерма имеет дополнительные максимум и минимум в отличие от изотерм идеального газа. На рис. 2.1 показаны две такие изотермы при температурах $T_1, T_2 < T_{кр}$. Отметим также, при $T < T_{кр}$ получаем некоторую колоколообразную область немонотонной зависимости давления от объема газа $p = p(V)$, изображенной на рис. 2.1 пунктирной линией. Эта область сужается с ростом температуры T и при $T =$

$T_{кр}$ исчезает. Изотермы при $T > T_{кр}$ превращаются в монотонно изменяющиеся кривые, близкие к изотермам идеального газа.

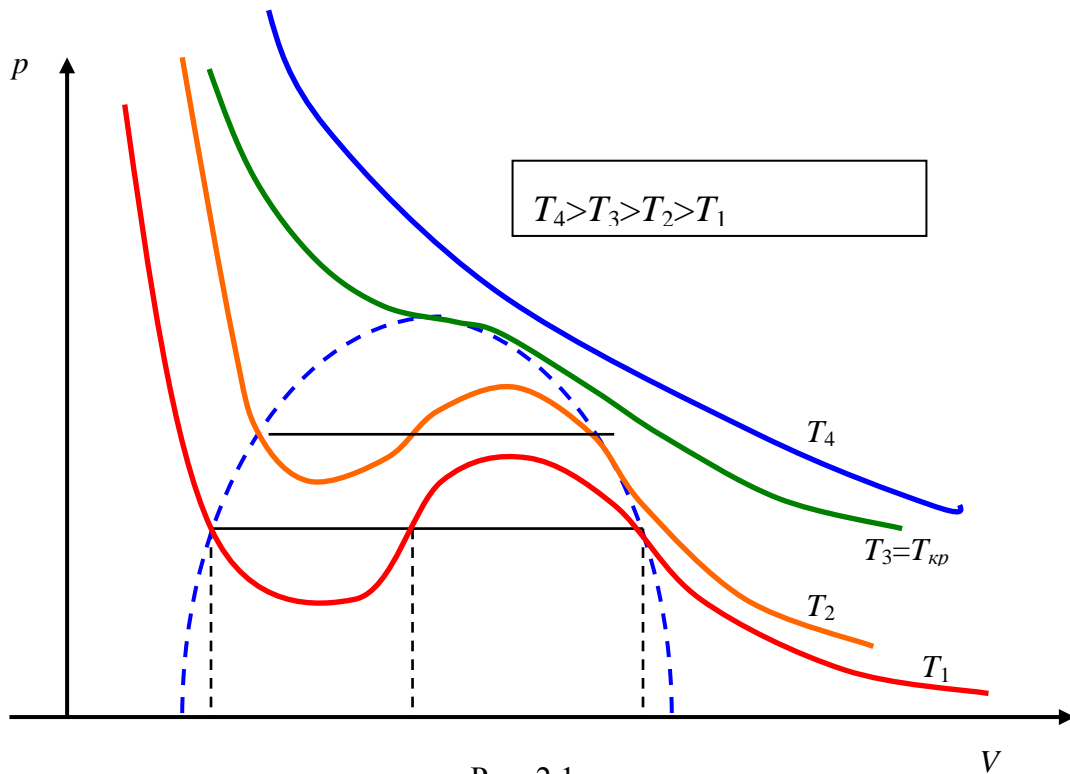


Рис. 2.1.

Итак, при $T = T_{кр}$ имеется точка перегиба, в которой все три решения для V сливаются в одно, то есть получаем трехкратно вырожденный корень уравнения (4.2.1). Температура $T_{кр}$, при которой это происходит, называется *критической температурой*.

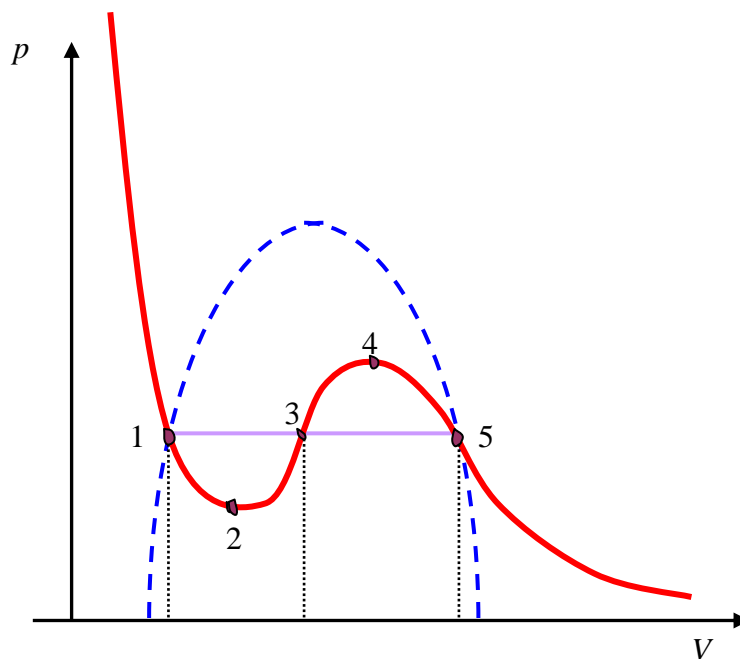


Рис. 2.2.

Соответствующая этой температуре изотерма также называется *критической изотермой*.

Точке перегиба соответствуют критические давление $p_{кр}$ и объем $V_{кр}$. Итак, при $T < T_{кр}$ имеем немонотонную зависимость давления от объема, при $T > T_{кр}$ - монотонную.

Рассмотрим подробнее физический смысл различных участков изотермы при $T < T_{кр}$, изображенной на рис. 2.2. Участки изотермы от малых объемов V до точки 1 на графике и от точки 5 в

сторону больших объемов соответствуют обычным изотермам, когда при уменьшении объема давление газа растет согласно уравнению состояния идеального газа. И на участках 2-1 и 5-4 при уменьшении объема давление также растет с уменьшением объема:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T < 0$$

Однако на участке 2-4 при уменьшении объема давление падает:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T > 0$$

Очевидно, что этот участок 2-4 описывает неустойчивое состояние, при котором система начинает самопроизвольно сжиматься. Обычно на опыте эти участки не реализуется, поскольку система переходит в устойчивое состояние, и при рассмотрении практических изотерм эти участки должны быть выброшены.

Физический смысл всего немонотонного участка 5-1 состоит в том, что эта область описывает *фазовый переход – превращение пара в жидкость*. Опыт показывает, что эта колоколообразная область делит изотерму на 2 части, которые соответствуют разным агрегатным состояниям вещества: справа от области 5-1 имеем газ, а слева от нее – жидкость. Такие изотермы были получены и изучались голландцем Ван Марумом в XVIII веке на аммиаке, который и обнаружил отклонения поведения изотерм от закона Бойля-Мариотта $pV = const$.

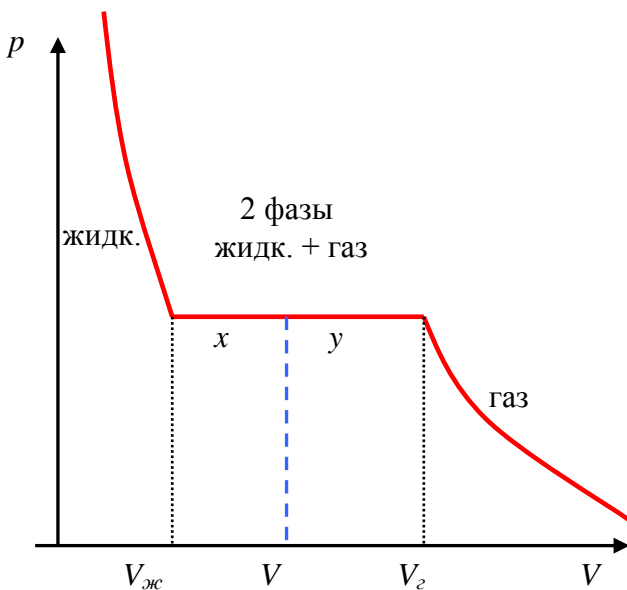


Рис. 2.3.

Систематические исследования изотерм проводил Т. Эндрюс на углекислом газе CO_2 . Он обнаружил двухфазное состояние "газ + жидкость" и постоянное давление в этой области. Реальная изотерма, которая получалась на эксперименте, изображена на рис. 2.3, где плоский участок дает равновесие двух фаз: газа и жидкости и соответствует области 5-1 на рис. 2.2.

Определение фазы вещества: физически однородные части вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой по границе раздела, называют *фазами вещества*.

Итак, изотерма имеет плоский участок, на котором осуществляется превращение одной фазы в другую. То есть с сокращением объема газ переходит в жидкость при постоянном давлении. Причем газ и жидкость все время находятся в равновесии, т.е. при данном объеме мы имеем постоянное

количество *насыщенного пара* над постоянным количеством жидкости. С молекулярной точки зрения – это динамическое равновесие: молекулы непрерывно переходят из одной фазы в другую. В крайней левой точке плоского участка мы получаем, что весь газ перешел в жидкость, т.е. получаем объем жидкости ($V_{жс}$). Напротив, в правой точке этого участка мы получаем только объем газа ($V_г$, см рис. 2.3).

Можно получить отношение масс жидкости $m_{жс}$ и пара $m_г$ при произвольном объеме на двухфазном участке. Запишем очевидное равенство:

$$\frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_г} + \frac{m_г}{m_{жс} + m_г} = 1. \quad (4.2.2)$$

На рис. 2.3 выберем объем V в промежуточной точке на плоском участке и обозначим длины отрезков плоского участка (плечи) через x и y . Пусть $V_{жс}$ и $V_г$ – объемы жидкости и газа в крайних точках плоского участка, как показано на рис. 2.3, соответственно. Тогда из рисунка видно, что промежуточный объем V смеси складывается из промежуточных объемов жидкости и газа:

$$V = \frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_г} V_{жс} + \frac{m_г}{m_{жс} + m_г} V_г \quad (4.2.3)$$

Преобразуем (4.2.3) и найдем отношение масс жидкости и газа:

$$m_г V + m_{жс} V = m_{жс} V_{жс} + m_г V_г$$

Получаем окончательно

$$\frac{m_{жс}}{m_г} = \frac{V_г - V}{V - V_{жс}} = \frac{y}{x} \quad (4.2.4)$$

Отношение масс жидкости и газа равно отношению соответствующих отрезков – плеч на плоском участке. Таким образом, по экспериментально измеренной изотерме можно установить, какие доли вещества находятся в жидком и газообразном состояниях для каждой точки горизонтального двухфазного участка. Соотношение (4.2.4) оказывается верным для любых двухфазных участков.

Отметим, однако, что участки 1-2 и 5-4 изотерм Ван-дер-Ваальса на рис. 2.2, описывающие неустойчивые состояния, при соблюдении определенных условий могут проявляться на эксперименте. В частности, участок 1-2 соответствует “перегретой” жидкости, когда процесс образования пара должен происходить, но из-за отсутствия центров парообразования он еще не начинается при дальнейшем расширении. При уменьшении объема пара проявление участка 5-4 также возможно на эксперименте. При этом появляется состояние, так называемого, “перенасыщенного” пара, когда при сжатии нет центров конденсации пара.

Состояния “перенасыщенного” пара и “перегретой” жидкости часто используются для детектирования высокоэнергичных микрочастиц, ионизирующих пар или жидкость.

4.2.2. Критическое состояние.

В результате рассмотрения изотерм Ван-дер-Ваальса мы получаем следующую картину. При температуре $T > T_{кр}$ имеем монотонную зависимость давления от объема системы, определяющую поведение одной однородной фазы - газа. Эти изотермы аналогичны изотермам идеального газа. При $T < T_{кр}$, из уравнения Ван-дер-Ваальса получаем изотермы состояний, изменяющиеся с объемом немонотонно и описывающие изменение и превращение двух фаз вещества. При больших объемах получаем газовое состояние, при малых - жидкость, а в промежуточной (колоколообразной) области - равновесные состояния двух этих фаз, разделенные хорошо определенной границей. При температуре $T = T_{кр}$ получаем монотонно изменяющуюся изотерму с перегибом в одной точке, описывающее однородное состояние, в котором исчезает различие двух фаз.

Рассмотрим более подробно критическую изотерму и ее точку перегиба, где все три решения сливаются в одно (уравнение (4.2.1) имеет одинаковые корни). Найдем параметры – критическую температуру $T_{кр}$, критическое давление $p_{кр}$ и объем $V_{кр}$. – соответствующие этой точке перегиба. Уравнение Ван-дер-Ваальса в критической точке можно записать в виде:

$$(V - V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0 \quad (4.2.5)$$

С другой стороны, из (4.2.1) имеем:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + a\frac{V}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (4.2.6)$$

Тогда из сравнения уравнений (4.2.5) и (4.2.6) получаем систему уравнений для определения критических параметров:

$$\begin{cases} 3V_{кр} = b + R \frac{T_{кр}}{p_{кр}} \\ 3V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}} \\ V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}} \end{cases} \quad (4.2.7)$$

Решая систему (4.2.7), получаем критические параметры системы:

$$V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр} = \frac{8a}{27Rb} \quad (4.2.8)$$

Таким образом, критические параметры выражаются через константы реального газа, которые характеризуют взаимодействие между молекулами рассматриваемого газа.

Вводя температуру, давление и объем, измеряемые в критических единицах:

$$T' = \frac{T}{T_{кр}}, \quad p' = \frac{p}{p_{кр}}, \quad V' = \frac{V}{V_{кр}}, \quad (4.2.9)$$

можно записать *приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса*

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T' \quad (4.2.10)$$

В этих переменных уравнение Ван-дер-Ваальса выглядит одинаковым для всех газов и не зависит от констант, описывающих взаимодействие между его молекулами.

Примечание 1. *Мартин Ван Марум, нидерландский физик, 1750-1837;*
Роберт Бойль, английский физик, 1627-1691;
Эдм Мариотт, французский физик, 1620-1684.
Томас Эндрюс, ирландский физико-химик, 1813-1885

4.3. Эффект Джоуля-Томсона.

4.3.1. Процесс Джоуля-Томсона.

Внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема (см в §4.1 пункт (4.1.3)), который газ занимает. Меняя в теплоизолированном сосуде объем газа, можно менять его температуру. Рассмотрим дросселирование, или пропускание, газа через пробку или пористую перегородку. Этот процесс заключается в медленном протекании газа через пористую перегородку под действием постоянного перепада давлений без теплового обмена. Стационарное течение газа через такую перегородку носит название *процесса Джоуля-Томсона* (1852-1862), а изменение температуры газа при таком протекании – *эффектом Джоуля-Томсона*. Процесс дросселирования имеет большой практический интерес, в частности для сжижения газов.

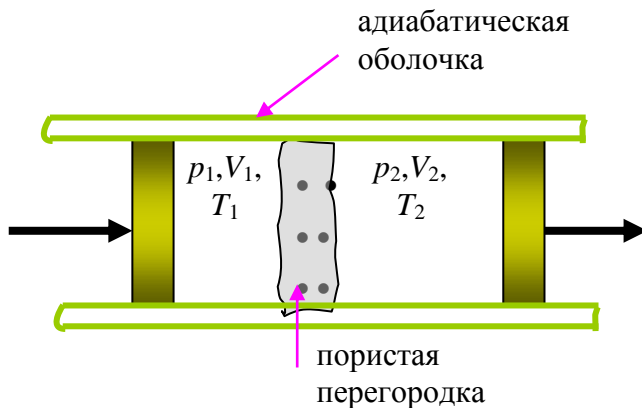


Рис. 3.1.

Итак газ продавливается через пористую перегородку из области с высоким давлением p_1 в область с низким давлением p_2 (часто $p_1 \gg p_2$, см рис. 3.1). При этом обычно объем второй части, находящейся за пористой перегородкой, значительно больше объема в области высокого давления: $V_2 \gg V_1$.

При адиабатическом процессе дросселирования дает неравенство температур газа в этих объемах $T_1 \neq T_2$. При комнатной температуре ($T_K \sim 300^\circ\text{K}$) практически для всех газов, кроме водорода H_2 и гелия He , эксперимент обнаруживает охлаждение газа при прохождении через пористую перегородку: $T_1 > T_2$. Физическая причина

изменения температуры – ”трение” газа в дросселе, иначе говоря, наличие взаимодействия между молекулами. Газ, проходя через дроссель, совершает работу против сил взаимного притяжения и уменьшает свою кинетическую энергию. Следовательно, изменение температуры справедливо только для реальных газов, молекулы которого взаимодействуют между собой.

Итак, на входе и выходе получаем разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$, при этом говорят, что если изменение температуры:

$\Delta T < 0$ – то имеем *положительный* эффект Джоуля-Томсона,

$\Delta T > 0$ – то имеем *отрицательный* эффект Джоуля-Томсона.

4.3.2. Адиабатическое расширение реального газа.

Рассмотрим сначала адиабатическое расширение реального газа без всякой перегородки от объема V_1 до объема V_2 , т.е. при условии $dQ = 0$. Ограничимся случаем, когда $V_2 \gg V_1$, т.е. расширение происходит практически в вакуум. Работа газа при расширении равна нулю 0, поскольку мы просто убираем перегородку или создаем отверстие. Следовательно, внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса, определяемая формулой (4.1.10), остается неизменной:

$$E_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1} = E_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \quad (4.3.1)$$

Откуда получаем следующее изменение температуры газа:

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (4.3.2)$$

Из (4.3.2) видно, что если $V_2 \gg V_1$, то температура уменьшается $\Delta T < 0$. Газ охлаждается за счет перераспределения его внутренней энергии между кинетической и потенциальной энергиями. Часть кинетической энергии тратится на преодоления сил притяжения между молекулами.

Рассмотрим теперь протекание газа через пористую перегородку под давлением. Пусть для простоты поршень прошел весь объем до конца (это вовсе не обязательное условие, можно рассматривать проталкивание газа по кусочкам объема). Тогда имеем работу внешних сил – работу компрессора над газом – равной:

$$A_1 = p_1 V_1 \quad (4.3.3)$$

Работа также совершается самим газом при расширении газа в правой части до объема V_2 при давлении p_2 . Эта работа, в свою очередь, равна:

$$A_2 = p_2 V_2 \quad (4.3.4)$$

Тепло извне не поступает, тогда вся работа газа определяется разностью внутренних энергий до проталкивания газа и после:

$$A = E_1 - E_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (4.3.5)$$

Перепишывая последнее равенство, перенося характеристики газа, относящиеся к одному объему в одну сторону уравнения (4.3.5), можно убедиться, что мы имеем дело с ранее рассмотренной функцией состояния - энтальпией $W_1 = E_1 + p_1V_1$ (см пункт 3.6.2. в §3.6). Таким образом, при адиабатическом процессе проталкивания газа через пористую перегородку энтальпия не меняется, т.е. имеем дело с *изоэнтальпийным* процессом:

$$W_1 = E_1 + p_1V_1 = W_2 = E_2 + p_2V_2 \quad (4.3.6)$$

Итак, процесс продавливания газа через пористую перегородку есть *изоэнтальпийный процесс*

$$W_1 = W_2 = const.$$

Воспользуемся этим в дальнейшем рассмотрении эффекта.

4.3.3. Интегральный эффект Джоуля-Томсона.

Рассмотрим интегральный эффект Джоуля - Томсона в наиболее простом случае:

- а) когда в первой камере давление p_1 велико, газ рассмотрим, как газ Ван дер Ваальса, и
- б) во второй камере p_2 мало, и в ней можно рассматривать газ как идеальный.

Тогда давление в первой камере, следуя уравнению Ван дер Ваальса, равно:

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \quad (4.3.7)$$

Напомним, что параметр b представляет собой суммарный (эффективный) недоступный объем молекул одного моля. Умножив последнее уравнение на объем, представим (4.3.7) в виде:

$$p_1V_1 = RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} \quad (4.3.8)$$

Запишем внутреннюю энергию газа в первой камере:

$$E_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1} \quad (4.3.9)$$

Во второй камере с учетом условия $V_2 \gg V_1$ имеем соответственно:

$$E_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \approx C_v T_2 \quad (4.3.10)$$

Тогда произведение давления газа на его объем для второй камеры - выражение, аналогичное (4.3.8), запишется в виде:

$$p_2V_2 = RT_2 + RT_2 \frac{b}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2} \approx RT_2 \quad (4.3.11)$$

Здесь мы опять воспользовались условием, что $V_2 \gg V_1$, что означает, что мы пренебрегаем неидеальностью газа в правой (второй) камере на рис. 3.1.

Тогда из постоянства энтальпии $W_1 = W_2 = const$ в этом процессе последовательно получаем следующие равенства:

$$\begin{aligned}
 E_1 + p_1 V_1 &= E_2 + p_2 V_2 \\
 C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} &= (C_v + R) T_2 \\
 (C_v + R)(T_2 - T_1) &= RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}
 \end{aligned} \tag{4.3.12}$$

Окончательно для разности температур газа в первой и второй камерах получаем следующее уравнение:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_v + R} \left[RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right] \tag{4.3.13}$$

Так как $C_v + R > 0$, то знак ΔT зависит от знака выражения в квадратных скобках (4.3.13). Если это выражение меньше нуля, то имеем $\Delta T < 0$ – положительный эффект Джоуля - Томсона. Когда выражение в квадратных скобках больше нуля, то $\Delta T > 0$ – отрицательный эффект Джоуля - Томсона.

Изменение знака эффекта Джоуля-Томсона происходит при температуре, когда выражение в квадратных скобках (4.3.13) обращается в 0:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right) \tag{4.3.14}$$

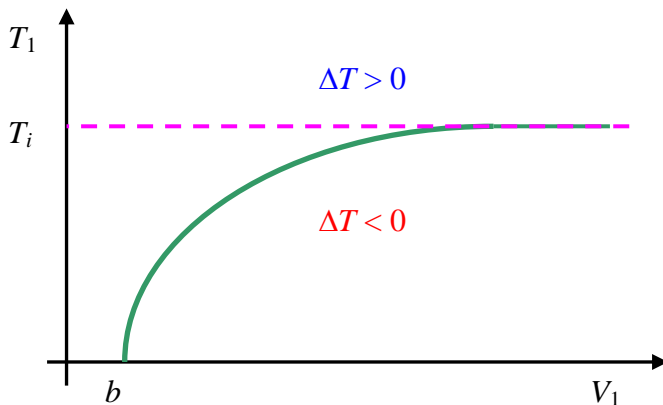


Рис. 3.2.

Зависимость температуры T_1 от объема V_1 в первой камере изображена на рис. 3.2. Вдоль этой кривой $T = T(V_1)$ эффект отсутствует. При обычных условиях объем в первой камере значительно больше объема, занимаемого молекулами при плотной упаковке, т.е. $V_1 \gg b$, тогда изменение знака эффекта Джоуля - Томсона происходит при температуре, называемой *температурой инверсии*:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \tag{4.3.15}$$

Подставив параметры конкретного газа, можно получить температуру инверсии для каждого газа. И если эффект Джоуля - Томсона происходит при температурах выше температуры инверсии, то имеем возрастание температуры при протекании газа через пористую перегородку: $\Delta T > 0$. Наоборот, при температурах ниже T_i , получаем $\Delta T < 0$.

Температура инверсии связана с критической температурой:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_{кр} = 6.75 \cdot T_{кр}, \quad (4.3.16)$$

где $T_{кр}$ определяется из (4.2.8).

Для большинства газов температура инверсии $T_i > 300^\circ K$, поэтому для них получаем положительный эффект Джоуля-Томсона. Например, для кислородосодержащих газов имеем:

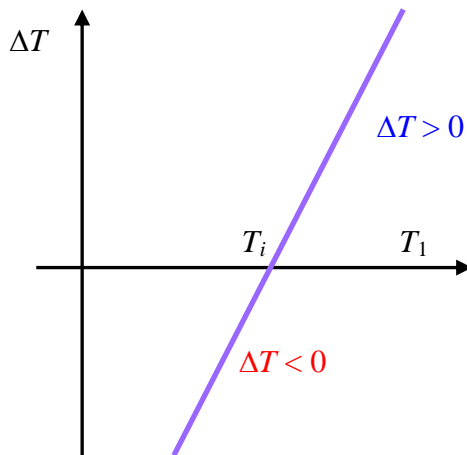


Рис. 3.3.

$$T_i(\text{O}_2) = 1063^\circ K,$$

$$T_i(\text{CO}_2) = 2073^\circ K.$$

Для легких газов водорода H_2 и гелия He — $T_i < 300^\circ K$, и для них получаем отрицательный эффект Джоуля-Томсона. Их температуры инверсии равны:

$$T_i(\text{He}) = 50^\circ K,$$

$$T_i(\text{H}_2) = 200^\circ K.$$

Можно построить зависимость изменения температуры как функцию начальной температуры $\Delta T = \Delta T(T_1)$ из соотношения (4.3.13) при постоянном объеме V_1 . Эта зависимость изображена на рисунке 3.3.

4.3.4. Дифференциальный эффект Джоуля -Томсона.

Рассмотрим малую разность давлений: $\Delta p = p_1 - p_2$. Пусть соответствующая разность температур ΔT измеряется, а течение газа через пробку считаем установившимся (стационарным). Задача состоит в том, что зная Δp найти ΔT . Так как имеем теплоизолированный процесс $\Delta Q = 0$, то изменение энтальпии равно нулю $\Delta W = 0$, и поскольку рассматриваем малые изменения давления и температуры, то можно записать (см формулы (3.6.8)-(3.6.12) §3.6 Главы 3):

$$\Delta W = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T \Delta p = 0 \quad (4.3.17)$$

Рассмотрим частные производные. Первая частная производная есть не что иное как теплоемкость при постоянном давлении :

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (E + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E + p \partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (4.3.18)$$

Для вычисления второй частной производной воспользуемся формулой (3.6.10), а именно $dW = TdS + Vdp$:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{T\partial S + V\partial p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (4.3.19)$$

Подставляя в (4.3.17), получаем:

$$C_p \Delta T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Delta p + V\Delta p = 0$$

Преобразуем последнее уравнение так, чтобы вошли обычные параметры в окончательную формулу для дифференциального эффекта Джоуля - Томсона. Вспомянув формулы (3.6.27) из §3.6 Главы 3 для термодинамического потенциала $G = G(T, p)$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

можно получить следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.3.20)$$

Тогда подставляя в (4.3.19), получаем:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.3.21)$$

Итак, дифференциальный эффект Джоуля-Томсона описывается следующим соотношением:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_w = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \quad (4.3.22)$$

Зная уравнение состояния газа, можно получить в какую сторону изменяется температура при изоэнтальпийном процессе.

Если рассматриваем идеальный газ, то для него можно воспользоваться уравнением состояния Менделеева – Клапейрона $pV = RT$ и получить необходимую производную:

$$V = \frac{RT}{p}, \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V, \quad (4.3.23)$$

Подставляя эту производную в (4.3.22), имеем $\Delta T = 0$. Т.е. для идеального газа эффект Джоуля - Томсона не имеет места.

Подставляя в (4.3.22) производную от объема по температуре для газа Ван дер Ваальса получаем изменение температуры отличное от нуля. Для газа Ван-дер-Ваальса удобнее немного преобразовать формулу (4.3.22), поскольку оно является уравнением третьей степени относительно V . Запишем следующее тождество:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (4.3.24)$$

Тогда вместо (4.3.22) имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V + V(\partial p/\partial V)_T}{C_p(\partial p/\partial V)_T}$$

Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, считаем производные $(\partial p/\partial T)_V$ и $(\partial p/\partial V)_T$ и подставим в предыдущее уравнение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_p(\partial p/\partial V)_T} \quad (4.3.25)$$

Чтобы получить изменение температуры в интегральном эффекте Джоуля - Томсона, необходимо сосчитать следующий интеграл:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} dp \quad (4.3.26)$$

Если во всем диапазоне давлений дифференциальный эффект Джоуля - Томсона положителен, то интегральный эффект также будет положительным, т.е. газ будет охлаждаться.

Используя выражение (4.3.25) для реального газа Ван-дер-Ваальса для интегрального эффекта Джоуля- Томсона, т.е. подставляя его в (4.3.26) можно получить формулу (4.3.13), рассмотренную выше.

Примечание 1. *Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889) – английский физик* (любитель), владелец пивоваренной фабрики. Установил: 1) закон сохранения энергии и механический эквивалент теплоты и 2) закон Джоуля при прохождении постоянного тока через сопротивление.

Уильям Томсон (лорд Кельвин) (1824-1907) – английский физик. Большие достижения в термодинамике и электромагнетизме.

4.4. Получение низких температур и сжижение газов.

В этом параграфе кратко рассмотрим условия и способы сжижения газов (подробнее о получении низких температур см в книгах, в частности в курсе физики Д.В. Сивухин, том 2 §105).

Сжижение газов достигается при температуре ниже $T_{кр}$ при сжатии газа. Однако существует много газов, у которых критическая температура меньше комнатной. Следовательно, эти газы нельзя перевести в жидкое состояние путем сжатия при комнатной температуре. К таким газам, например,

относятся: O_2 , H_2 , N_2 , He . В таблице ниже представлены характерные температуры для этих газов: T_i – температура инверсии (если T_i больше комнатной, то наблюдается положительный эффект Джоуля-Томсона), $T_{кр}$ – температура, при которой исчезает различие между жидкостью и газом, и температура кипения жидкости T при нормальном давлении.

Для сжижения таких газов необходимо получить сначала низкие температуры, ниже $T_{кр}$, а потом при необходимости применить сжатие.

| Газ | T_i (K) | $T_{кр}$ (K) | T (кипения при 1 атм) (K) |
|-------------------|-----------|--------------|-----------------------------|
| кислород O_2 | 1063 | 154.4 | 90.1 |
| азот N_2 | ~850 | 126.1 | 77.32 |
| водород H_2 | 200 | 33.3 | 20.4 |
| гелий He | 50 | 5.3 | 4.21 |

Существует 3 основных метода получения низких температур:

- 1) испарение жидкостей (холодильные машины, в том числе домашние холодильники),
- 2) эффект Джоуля-Томсона при температуре меньше T_i (см пункт 4.3.2),
- 3) обратимое адиабатическое расширение газов с совершением внешней работы (см пункт 4.3.3).

Для получения низких температур и непрерывного сжижения газов созданы специальные циклы, которые используют комбинированные методы.

Машина Карла Линде использовала эффект Джоуля - Томсона. Пористую перегородку заменяли узким отверстием (дресселирование). В общих чертах схема действия машины Линде состоит в следующем. Сжатый компрессором газ охлаждается проточной водой, проходит через дроссельный вентиль, при этом охлаждается за счет эффекта Джоуля - Томсона и поступает в противоточный теплообменник, охлаждая при этом новый сжатый газ, который поступает в дроссель и т.д.

Детандеры (см схему на рис. 4.1 и также подобные схемы в учебниках) – это машины, которые используют адиабатическое расширение для совершения работы и охлаждения, а также эффект Джоуля – Томсона. Однако в детандерах существует проблема смазки, обычная смазка при низких температурах неэффективна.

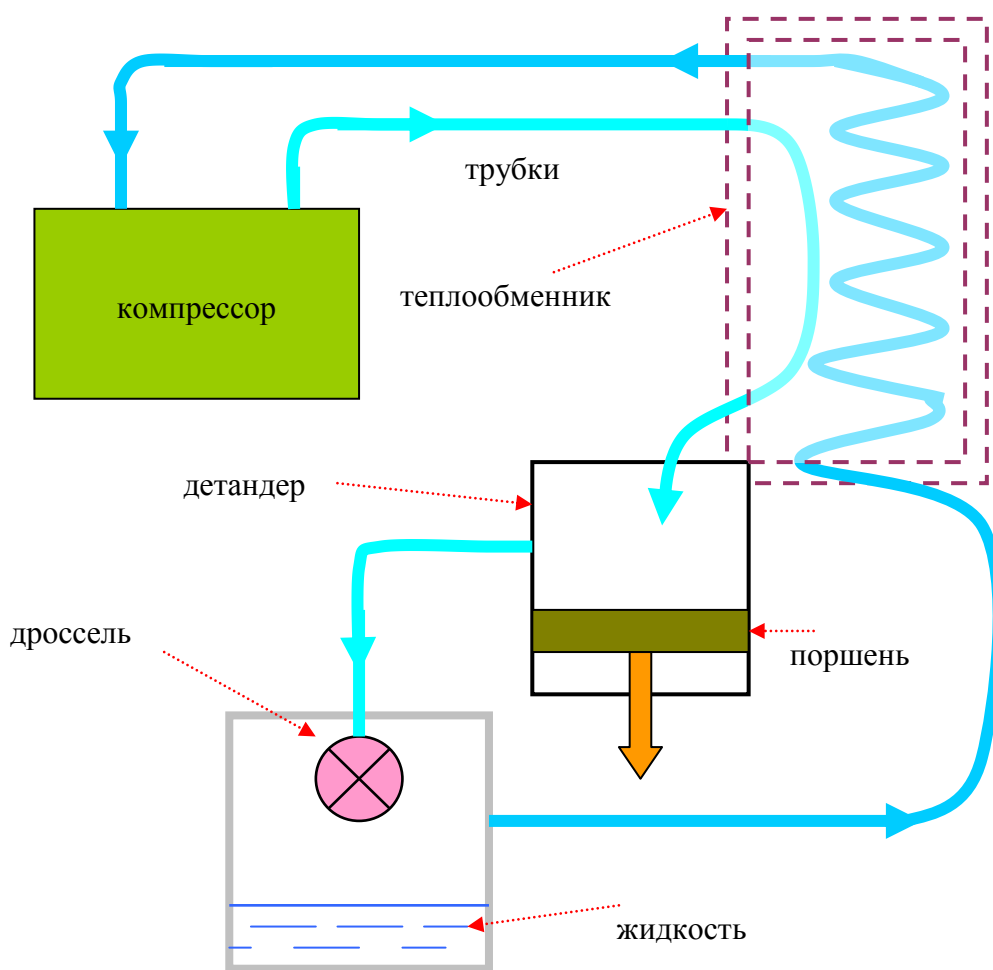


Рис. 4.1.

Метод Клода (французский инженер) (см схемы в учебниках). Клод использовал для смазки прокладки из сухой кожи. П.Л. Капица (1934) внес существенный вклад в решение этой проблемы: он использовал воздушный зазор вместо смазки трущихся поверхностей, а вместо поршня детандера использовал турбину. Отсюда название таких машин – *турбодетандеры*.

Циклы, описанные выше, предназначены для непрерывного сжижения газов. Более простые способы получения сжиженных газов – однократное адиабатическое расширение сжатого газа. Сжатый газ подвергался сначала предельно возможному предварительному охлаждению, а затем адиабатически расширялся. Р.П. Пикте первым получил жидкий азот таким методом, затем одновременно с Кальете получил жидкий кислород в 1877 году.

Однако способ однократного адиабатического расширения не всегда сопровождается успехом. Так, Л.П. Кальете в 1877 году пытался получить сжижение воздуха, а смог наблюдать только кратковременное появление тумана, состоящего из мельчайших капелек жидкости. Имея в распоряжении сжиженный газ, можно добиться дальнейшего понижения температуры, заставляя жидкость кипеть под пониженным давлением. Этим воспользовались польские ученые С. Врублевский и К. Ольшевский, впервые

получившие жидкий кислород. В 1895 году Ольшевский первым сконденсировал жидкий аргон, сумел получить также жидкий азот и водород, однако не смог сохранить последний в сжиженном состоянии.

Жидкий водород был впервые получен в 1898 г. Дж. Дьюаром непрерывным способом в Лондонском Королевском институте. Им был использован эффект Джоуля — Томсона. Сжатый до высокого давления водород предварительно охлаждался ниже температуры инверсии в змеевике, погруженном в жидкий воздух, кипящий под пониженным давлением, а затем подвергался дросселированию.

Жидкий гелий был получен в 1908 г. Г. Камерлингом — Оннесом с сотрудниками в Лейденском университете. И только в 1932 г. Ф. Симон получил жидкий гелий однократным адиабатическим расширением. Температура кипения обычного гелия (^4He) при нормальном давлении равна 4,2 К. Заставляя ^4He кипеть под пониженным давлением, можно достигнуть температуры 0,7–1 К. Для получения температур ниже 1 К употребляют ванны с жидким ^3He , который имеет более низкую температуру кипения (3,2 К). Откачивая ванну с жидким ^3He , удается понизить температуру до 0,3 К. При определённых условиях жидкий гелий представляет собой **квантовую жидкость**, то есть жидкость, в макроскопическом объёме которой проявляются квантовые свойства составляющих её атомов. Из-за квантовых эффектов (молекулы испытывают **нулевые колебания**), при нормальном давлении гелий не затвердевает даже при абсолютном нуле. Твёрдый гелий в α -фазе удастся получить лишь при давлении выше 25 атмосфер.

Абсолютный нуль по шкале Кельвина (0 К) соответствует $-273,15^\circ$ по шкале Цельсия или $-459,67^\circ$ по шкале Фаренгейта. Сверхнизкие рекордные температуры получаются при адиабатическом размагничивании парамагнитных солей. В настоящее время рекордное значение низкой температуры достигает $\sim 10^{-6}$ °К.

Самая низкая температура, $2 \cdot 10^{-9}$ К (двухбиллионная часть градуса) выше абсолютного нуля, была достигнута в двухступенчатом криостате ядерного размагничивания в Лаборатории низких температур Хельсинкского технологического университета (Финляндия), группой учёных под руководством профессора Олли Лоунаasmaа, о чём было объявлено в октябре 1989 г. Он также экспериментально обнаружил, что **гелий-3** может становиться **сверхтекучим**.

Примечание 1. Карл Пауль Готфрид фон Линде, немецкий инженер, 1842-1934;

Петр Леонидович Капица, советский физик, 1894–1986, окончил политехнический институт в 1918г., работал на кафедре экспериментальной физики Политехнического института в 1918-1921г.г., Нобелевская премия 1978г. за фундаментальные исследования в области физики низких температур.

Рауль-Пьер Пикте, швейцарский физик, 1846-1929

Луи-Поль Кальете, французский физик, 1832–1913.

Сигизмунд Флорентий Врублевский, польский физик и химик, 1845—1888

Кароль Станислав Ольшевский, польский физик и химик, 1846–1915

Джеймс Дьюар, шотландский физик и химик, 1842–1923.

*Гейке Камерлинг-Оннес, нидерландский физик, 1853–1926, Нобелевская премия 1913г.
за обнаружение сверхпроводимости*

*Франц Ойген Симон, немецкий и британский физик-экспериментатор, 1893–1956,
крупный специалист в области физики низких температур*

Олли Виктор Лоунасмаа, финский физик, 1930–2002.

4.5. Условия равновесия фаз.

4.5.1. Условие равновесия 2-х фаз.

Для однородных тел, состоящих из одной фазы ранее в Главах 1 и 3 мы рассматривали условия теплового и механического равновесия в замкнутой системе. Механическое равновесие приводило к равенству давлений, а тепловое – к равенству температур. Рассмотрим условия равновесных состояний при наличии двух и более фаз. Оказывается, что помимо равенства давлений и температур для равновесия необходимы условия, определяющие количественное соотношение между массами вещества в этих фазах.

Неоднородные равновесные состояния вещества, в частности, жидкость и газ, находящиеся в равновесии, мы уже встречали, когда рассматривали изотермы Ван-дер-Ваальса. Горизонтальный участок изотермы Ван-дер-Ваальса при постоянных T и p описывает одновременное существование газа и жидкости, причем соотношение масс жидкости и газа определяется отношением соответствующих отрезков – плеч на плоском участке (см §4.2 формула (4.2.4)). Если к такой системе подвести некоторое количество тепла, то часть жидкости перейдет в газ – изменяются массы жидкости и газа. Следовательно, постоянство температуры T и давления p не означает, что система **ГАЗ+ЖИДКОСТЬ** находится в равновесии. Полное равновесное состояние достигается тогда, когда остаются постоянными также и массы соприкасающихся фаз. Очевидно, что помимо постоянства T и p должно быть еще одно дополнительное – третье условие равновесия.

Ранее в §3.6 (Глава 3) выяснили, что равновесному состоянию молекулярных систем соответствует минимальное значение одной из термодинамических функций. Поскольку в рассматриваемом случае постоянными являются температура T и давление p , то следует воспользоваться термодинамическим потенциалом G (см формулы (3.6.25–26)), который зависит именно от этих параметров:

$$G = G(T, p) = F + pV = E - TS + pV \quad (4.5.1)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

Если температуру и давление поддерживать постоянными, то при любых других изменениях в системе термодинамический потенциал может только убывать и в равновесии он принимает минимальное значение.

Пусть имеем систему, состоящую из двух фаз, которые могут превращаться друг в друга. Одна фаза имеет массу m_1 , другая – m_2 . При этом, поскольку сумма масс остается постоянной:

$$m = m_1 + m_2 = \text{const}, \quad (4.5.2)$$

то термодинамический потенциал G фактически является функцией только одной массы, например, m_1 :

$$G(m_1, m_2) = G(m_1) \quad (4.5.3)$$

Как и все термодинамические функции, термодинамический потенциал есть аддитивная величина, поэтому для всей системы он равен сумме термодинамических потенциалов двух этих фаз:

$$G = G_1(m_1) + G_2(m_2) \quad (4.5.4)$$

Введем *удельные термодинамические потенциалы* каждой из фаз:

$$\mu_1 = \frac{G_1}{m_1}, \quad \mu_2 = \frac{G_2}{m_2} \quad (4.5.5)$$

Тогда формулу (4.5.4) можно переписать следующим образом:

$$G(m_1) = m_1\mu_1 + (m - m_1)\mu_2 \quad (4.5.6)$$

На примере перемещения вдоль изотерм Ван-дер-Ваальса в двухфазной (горизонтальной) области происходит фазовое превращение, т.е. переход одной фазы в другую, но при этом давление и температура остаются постоянными:

$$T_1 = T_2 = T = \text{const} \quad \text{и} \quad p_1 = p_2 = p = \text{const}.$$

При таких фазовых превращениях удельные термодинамические потенциалы μ_1 и μ_2 не будут меняться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Из этого следует, что при этих условиях термодинамический потенциал в равновесном состоянии двух фаз принимает минимальное значение. Здесь требование минимума термодинамического потенциала означает требование минимума G относительно массы m_1 . Поэтому из (4.5.6) получаем:

$$\frac{dG}{dm_1} = \mu_1 - \mu_2 = 0 \quad (4.5.7)$$

Таким образом, получаем *третье условие равновесия 2-х фаз – равенство удельных термодинамических потенциалов* этих фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (4.5.8)$$

С микроскопической точки зрения это равновесие не статическое, а динамическое, поскольку происходит непрерывное превращение фазы 1 в

фазу 2 и обратно, но в целом при данных p и T массы каждой из фаз остаются постоянными: $m_1 = const$ и $m_2 = const$.

Условие равновесия (4.5.8) можно рассматривать как уравнение, связывающее давление p и температуру T , т.е. при данной температуре T можно определить давление p . Можно сказать, что фазовый переход имеет место при строго определенной зависимости

$$p = p(T).$$

Эта примерная зависимость изображена на рисунке 5.1 – кривая DCK . Все точки этой кривой, которая называется *кривой равновесия*, соответствуют равновесию 2-х фаз.

Проведем изотерму $T = const$, которая на рис. 5.1 представлена вертикальной пунктирной линией 1-2. При данной температуре T точки выше

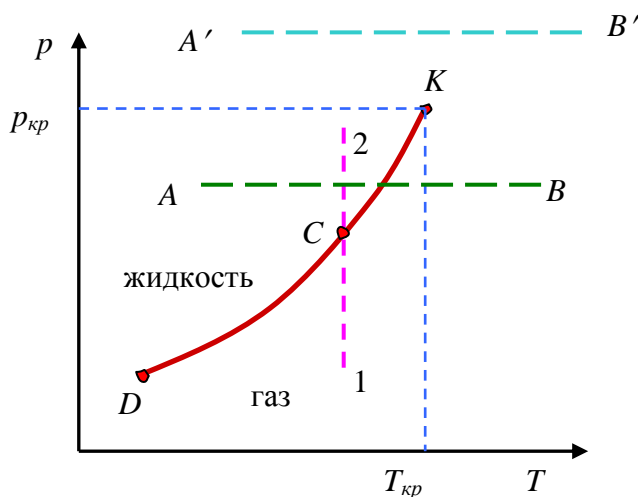


Рис. 5.1.

кривой DCK соответствуют одной устойчивой фазе (например, жидкость), ниже кривой DCK – другой фазе (газ). В точке C происходит фазовый переход. В нашем примере перехода жидкость – газ (система $\Gamma+Ж$), точка C – это *точка кипения*, а кривая DCK – *кривая испарения*, если мы движемся на графике сверху вниз, уменьшая давление.

Если мы идем по изотерме вверх, увеличивая давление, то точку C называют иногда *точкой конденсации*. При этом можно отметить три основных этапа. При переходе от точки 1 к точке C увеличиваем давление и сжимаем газ, далее в точке C при постоянном давлении продолжаем сжимать газ до тех пор, пока весь газ не перейдет в жидкое состояние, и затем движемся от точки C к точке 2 увеличивая давление на жидкое состояние.

Пересечем кривую испарения на рис. 5.1 прямой горизонтальной линией AB – изобарой. Точка A находится в области жидкого состояния, а точка B в области газового состояния, т.е. с ростом температуры прямая AB дает также переход от жидкого состояния к газу, но по изобаре. Опять здесь можно выделить три этапа. При переходе от точки A к кривой DCK температура жидкости увеличивается за счет переданного тепла. Затем, находясь в точке пересечения с кривой DCK , переданное тепло затрачивается на испарение жидкости, при этом температура не меняется, и система остается в этой точке до момента полного испарения. Далее при движении к точке B газовая фаза увеличивает свою температуру при дальнейшем сообщении тепла.

В критической точке изотермы Ван дер Ваальса (см рис. 2.1 §4.2), где исчезает различие между газом и жидкостью при $p_{кр}$ и $T_{кр}$, заканчивается кривая $ДСК$ – она не продолжается выше точки K . Поэтому, когда изобара находится выше критической точки K , как, например, прямая – изобара $A'B'$ на рисунке 5.1, то движение вдоль этой прямой не сопровождается переходом жидкость – газ. Более того, можно перейти из точки B в точку A без фазового перехода, если выбрать путь выше критической точки и обойти ее сверху. При этом вещество всегда будет однофазным и однородным, и его свойства будут меняться непрерывно. Таким образом, различие между газом и жидкостью чисто количественное и связано с разной степенью взаимодействия между атомами или молекулами.

4.5.2. Тройная точка.

Соотношение равенства удельных термодинамических потенциалов (4.5.8)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T),$$

определяющее условие равновесия 2-х фаз, относится к любым двум фазам и описывает кривые различных фазовых превращений: *испарение – конденсация*, *плавление – отвердевание* (кристаллизация), *сублимация – возгонка*. Это все – *фазовые переходы 1-го рода*. Они сопровождаются *теплотой фазового перехода*, или иначе скрытой теплотой. Скрытая теплота – теплота, сообщаемая или выделяемая при переходе (превращении) единицы массы вещества из одного агрегатного состояния в другое.

До сих пор мы рассматривали равновесие 2-х фаз. Из опыта мы знаем, что практически для каждого вещества имеется 3 агрегатные состояния: газ, жидкость и твердое тело. Однако часто существуют различные состояния в рамках одного агрегатного состояния. Так, например, для некоторых твердых тел существуют разные кристаллические модификации, т.е. появляются дополнительные фазы тел. Это явление называется *полиморфизмом*. Возникает вопрос: могут ли находиться в равновесии более 2-х фаз одновременно? Например, 3 фазы в равновесии?

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть равенство удельных термодинамических потенциалов для трех фаз. Вводя следующие обозначения: 1 – газ (или пар), 2 – жидкость, 3 – твердое тело, в равновесии для трех фаз можно записать следующие уравнения:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (4.5.9)$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (4.5.10)$$

$$\mu_1(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (4.5.11)$$

Эти три уравнения не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Пример графической записи всех трех уравнений для воды

представлен на рис. 5.2. Уравнение (4.5.9) определяет кривую *испарения* (1) – равновесие между жидкой и газовой фазами. Уравнение (4.5.10) определяет кривую *плавления* (2) – равновесие между жидкой и твердой фазами вещества. И, наконец, уравнение (4.5.11) дает кривую *возгонки* (3) – равновесие между газовой фазой и твердым состоянием. Кривая (1) пересекается с кривой (2) в одной точке (например, пусть в точке *A* на рис. 5.2), которую назовем *тройной точкой*. Тройной точкой ее называют, поскольку кривая возгонки (3) также должна проходить через эту точку согласно уравнениям (4.5.9) – (4.5.11).

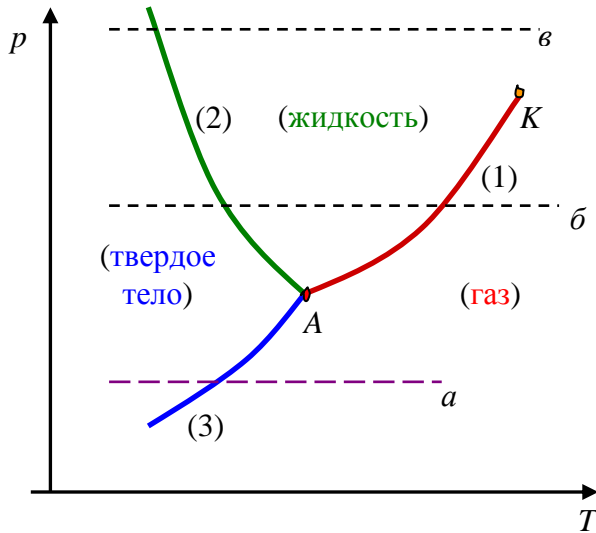


Рис. 5.2.

Отметим еще раз, что диаграмма состояний на рис. 5.2 показана для воды. Специфика воды состоит в том, что температура плавления льда становится меньше с ростом давления. Этим объясняется наклон кривой равновесия (2). Для большинства веществ температура плавления растет с ростом давления.

Таким образом, три фазы могут находиться в равновесии друг с другом лишь в одной тройной точке, а именно при вполне определенных значениях температуры и давления. Эти кривые (1) – (3) разбивают

пространство в плоскости (p, T) на 3 области – газ, жидкость, твердое тело.

Плоскость (p, T) с 3-мя (и более) кривыми равновесия называется *диаграммой состояний*.

Примеры изобарических процессов, сопровождающихся фазовыми превращениями, показаны на рисунке 5.2 пунктирными линиями. Так, переходу из твердого состояния в газообразное соответствует пунктирная прямая a , при пересечении пунктир с кривой (3) имеем процесс возгонки. Обратный процесс перехода из газового состояния в твердое тело называется *сублимацией*. Примеры явления возгонки и сублимации: а) твердый йод на воздухе, минуя жидкое состояние, испаряется; б) “сухой” лед превращается в газ, и обратный процесс – углекислый газ при дросселировании через узкое отверстие превращается в сухой лед.

Изобарический процесс выше тройной точки, но ниже критической, (пунктир $б$ на рис. 5.2) с ростом температуры дает последовательное превращение фаз: твердое состояние – (плавление) – жидкое – (испарение) – газообразное. При понижении температуры и постоянном давлении можно пройти в обратном порядке.

Изобарический процесс выше критической температуры изображен пунктиром $в$. В этом случае с ростом температуры получаем превращение

твёрдого тела в однородное состояние, в котором исчезло различие между жидкой и газообразной фазами.

Вообще для ряда соединений может существовать 3, 4 и более различных фаз, например, две-три фазы в твёрдом состоянии, несколько фаз в жидком состоянии. Для всех этих фаз имеются свои дополнительные кривые равновесия между двумя фазами. Возникает вопрос о возможности одновременного существования 4-х фаз в равновесии. Однако подобный вариант практически никогда не осуществляется, так как для этого необходимо, чтобы 3 кривые $\mu(p, T)$ пересекались в одной точке. Вероятность такого пересечения практически равна нулю, поэтому с такими возможностями можно не считаться.

Итак, *максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать 3-х ни при каких давлениях и температурах*. Иногда это правило называют *правилом фаз Гиббса*.

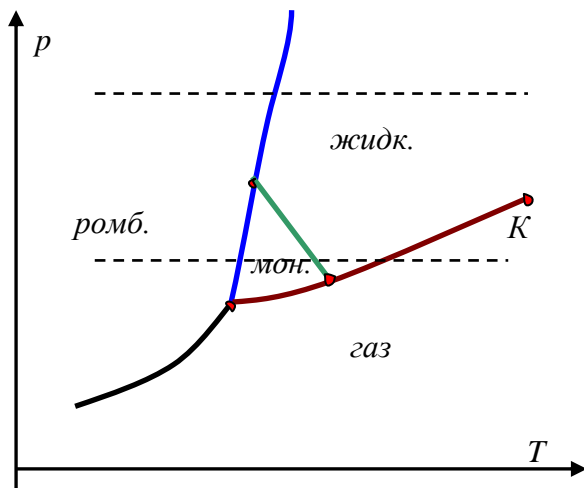


Рис. 5.3.

С другой стороны, при наличии 4-х фаз и более может существовать 2 и большее число тройных точек. На рисунке 5.3 показана примерная диаграмма состояния для серы, твёрдое состояние которой может находиться в 2-х фазах: **сера моноклинная** и **сера ромбическая**. В этом случае имеется три тройных точки, дающих равновесие 3-х различных фаз из имеющихся четырех.

Важно в этом параграфе отметить следующее. Непрерывный переход **ГАЗ↔ЖИДКОСТЬ** может быть осуществлен при обходе критической точки. Это следствие того, что газ и жидкость изотропны, имеют примерно одинаковую симметрию внутреннего строения и отличаются друг от друга только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Поэтому с ростом температуры кривая равновесия газ-жидкость обрывается в некоторой точке *К*, называемой критической.

Другой характер имеет различие между кристаллической и жидкой, или газообразной, фазами или между различными кристаллическими фазами. Эти фазы отличаются друг от друга не только количественно, но и качественно, а именно симметрией внутреннего строения. Поэтому непрерывный переход, подобный переходу между жидкостью и газом, невозможен для анизотропных сред. Как следствие кривые равновесия состояний с разными симметриями не могут обрываться в изолированной точке. Эти кривые должны заканчиваться в точке пересечения их с другой кривой равновесия, либо уходить на бесконечность.

4.6. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

4.6.1. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Условие равновесия двух фаз определяется равенством удельных термодинамических потенциалов для этих фаз. Рассмотрим уравнение, выражающее равновесие 2-х фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (4.6.1)$$

Для определенности рассмотрим процессы испарения и конденсации. Выражение (4.6.1) в принципе может быть разрешено относительно давления p , при этом получаем давление как функцию температуры $p = p(T)$, как это было рассмотрено в предыдущем параграфе. Найдем *наклон кривой испарения*, т.е. найдем производную $\frac{dp}{dT}$. При смещении вдоль кривой испарения имеем равенство приращения удельных термодинамических потенциалов, так как должно выполняться уравнение (4.6.1):

$$d\mu_1 = d\mu_2. \quad (4.6.2)$$

Приращение удельного термодинамического потенциала может быть записано согласно соотношению (3.6.26):

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \\ d\mu &= -sdT + vdp, \end{aligned} \quad (4.6.3)$$

где $s = S/m$ – *удельная энтропия*, а $v = V/m$ – *удельный объем*. Тогда получаем из (4.6.2):

$$\begin{aligned} v_1 dp - s_1 dT &= v_2 dp - s_2 dT \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

Здесь для определенности ввели обозначения: s_2, v_2 – удельные энтропия и удельный объем пара, соответственно, а s_1, v_1 – то же для жидкости.

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются изменениями энтропии, т.е. при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. При равновесном процессе имеем, как и ранее

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Так при переходе единицы массы из газовой фазы (состояние 2) в жидкую фазу (состояние 1) выделяется тепло, называемое иногда *скрытым теплом*:

$$q = T(s_2 - s_1) \quad (4.6.5)$$

Соответственно, при переходе из жидкого состояния в газовое это же тепло поглощается. Фазовый переход происходит при постоянном давлении и постоянной температуре. В рамках рассматриваемого случая в уравнении (4.6.5) имеем q – *удельная теплота испарения* (парообразования). В общем случае фазового перехода q – *теплота фазового превращения*.

Итак, подставляя разность удельной энтропии из (4.6.5) в (4.6.4), получаем *уравнение Клапейрона -Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (4.6.6)$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса, определяющее наклон кривой $p(T)$ равновесия двух фаз, справедливо для всех фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

Уравнение Клапейрона - Клаузиуса может быть также получено через цикл Карно, если его рассмотреть в двухфазной области, изображенной на рисунке 6.1 в координатах (p,V) . Пусть 2 изотермы отличаются на малое значение температуры ΔT , они соединены между собой 2-мя адиабатами. Проведем цикл Карно с этими близкими изотермами. На рис. 6.1 стрелками показано направление рассматриваемых процессов. На верхнем участке цикла (изотерма с $T+\Delta T$ на рис. 6.1), где часть жидкости массы m переходит в пар, тепло принимается, и оно равно

$$Q_+ = qm \quad (4.6.7)$$

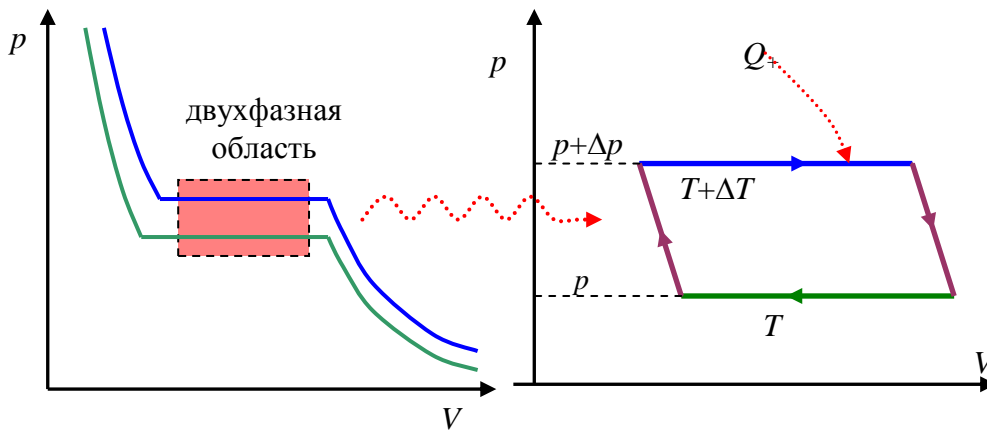


Рис. 6.1.

Работа, совершенная веществом, определяется по площади под замкнутой кривой. Пренебрегая разностным вкладом в работу на адиабатических участках (или, что, то же, вычисляя площадь параллелограмма на рис. 6.1), работа приближенно может быть вычислена только по участкам изотермического расширения и сжатия:

$$A = A_1 + A_2 = (V_2 - V_1)(p + \Delta p) + (V_1 - V_2)p = (V_2 - V_1)\Delta p \quad (4.6.8)$$

Коэффициент полезного действия цикла Карно равен:

$$\eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p(V_2 - V_1)}{qm} = \frac{\Delta p(v_2 - v_1)}{q} \quad (4.6.9)$$

Отсюда опять получаем уравнение Клапейрона – Клаузиуса (4.6.6).

Физическое содержание уравнения Клапейрона – Клаузиуса состоит в том, что оно определяет изменение температуры фазового перехода в зависимости от давления. При положительном знаке скрытой теплоты q (подогреваем), знак производной dp/dT определяется изменением удельных объемов $(v_2 - v_1)$.

Так при испарении $(v_2 - v_1) > 0$, и отсюда давление повышается с ростом температуры или, что то же самое, температура испарения растет с повышением давления. Уменьшая давление, понижаем температуру кипения. Так, например, в горах, где давление меньше, чем у подножья, температура кипения воды ниже 100°C .

Подобная картина наблюдается и при плавлении, когда плотность жидкой фазы 2 меньше плотности твердой фазы 1, и тогда объем жидкого состояния больше объема твердой фазы $(v_2 - v_1) > 0$. При этом с увеличением давления температура плавления также растет. Такое происходит для большинства веществ.

Однако существует ряд веществ, у которых удельный объем в жидком состоянии меньше (плотность больше), чем в твердом состоянии. Наиболее распространенный пример – вода и лед. Лед занимает больший объем, и для перехода "лед \rightarrow вода" получаем $(v_2 - v_1) < 0$. Это означает, что при повышении давления температура плавления льда уменьшается. Этим, например, объясняется скольжение железных полозьев (коньков) по льду: под давлением между полозьями и льдом появляется тонкая прослойка растаявшей воды, которая и обеспечивает скольжение.

4.6.2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.

Изменения агрегатных состояний вещества, такие как кипение, плавление, возгонка и обратные им процессы, а также многие превращения одной кристаллической модификации в другую, являются *фазовыми переходами первого (1-го) рода*. Они сопровождаются теплотой фазового перехода, при этом удельные термодинамические потенциалы фаз остаются постоянными. Первые производные от удельного термодинамического потенциала $\mu(p, T)$, связанные с удельным объемом и удельной энтропией соотношениями

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \quad \text{и} \quad s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, \quad (4.6.10)$$

меняются при таком переходе скачком. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (4.6.6) описывает эти переходы. Скачкообразное изменение удельной

энтропии означает, что фазовое превращение сопровождается выделением или поглощением тепла – теплотой фазового превращения q (4.6.5):

$$q = T(s_2 - s_1).$$

С микроскопической точки зрения при структурных фазовых переходах 1-го рода атомы вещества перемещаются на относительно большие расстояния – порядка размеров постоянной решетки. При этом изменение симметрии решетки происходит скачком.

Однако в природе существуют и *другие фазовые переходы*, при которых остается непрерывным не только удельный термодинамический потенциал $\mu(p, T)$, но и его первые производные (4.6.10). Откуда следует, что удельный объем $v = V/m$ и удельная энтропия $s = S/m$ при таком фазовом превращении не изменяются. Эти переходы не требуют скрытой теплоты фазового перехода. Зато другие физические параметры, такие как удельная теплоемкость, упругие постоянные, коэффициент теплового расширения и другие, являющиеся вторыми производными от термодинамических функций, меняются вблизи точки перехода скачком.

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial q}{T \partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (4.6.11)$$

Здесь мы воспользовались выражением для удельной энтропии $ds = dq/T$ и определением удельной теплоемкости $c_p = dq/dT$. Далее получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right) = \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4.6.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Коэффициенты теплового расширения и изотермического коэффициента сжатия вещества определяются соответственно через соотношения (4.6.12):

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (4.6.13)$$

Чтобы такой фазовый переход произошел, достаточно малых флуктуаций плотности вещества, которые всегда имеют место. Такие фазовые переходы называют *фазовыми переходами второго рода*.

С микроскопической точки зрения в фазовых переходах второго рода перемещение атомов происходит незначительное, не требующее больших затрат энергии. Однако обычно такие перемещения меняют *симметрию кристалла*, и в этом состоит суть этих переходов.

В качестве примера фазовых переходов второго рода можно привести превращение железа, никеля, кобальта и различные магнитные сплавы из

ферромагнитного состояния в парамагнитное. Такие переходы происходят при нагревании материала до определенной температуры, называемой точкой Кюри. Аналогичные фазовые превращения происходят при нагревании и охлаждении сегнетовой соли и ряда других сегнетоэлектриков, у которых меняются диэлектрические свойства вещества. К фазовым превращениям второго рода при уменьшении температуры относятся переходы металлов и сплавов в сверхпроводящее состояние, а также явление сверхтекучести в жидком гелии.

Свойства вещества в точке фазового перехода второго рода нельзя описать средними значениями физических величин, как это обычно делается в статистическом рассмотрении. В точке перехода крайне велики флуктуации этих физических величин. Физика фазовых переходов второго рода было прояснена в работах Л.Д. Ландау и позже К.Г. Вильсона. Вильсон понял, что флуктуации вблизи точки фазового перехода не полностью беспорядочны. Он установил, что они взаимодействуют друг с другом, если только имеют близкие размеры, в то время как флуктуации сильно различающихся масштабов не влияют друг на друга. Это устанавливает “иерархию” взаимодействия флуктуаций: самые крупные флуктуации взаимодействуют с самыми маленькими не непосредственно, а через последовательность флуктуаций всех промежуточных размеров. При этом предполагается, что характер взаимодействия на больших масштабах подобен характеру взаимодействия на малых масштабах.

Такой характер взаимодействия флуктуаций приводит к универсальной зависимости, например, теплоемкости от температуры вблизи точки фазового перехода второго рода. Теплоемкость определяется множителем

$$C_p \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (4.6.14)$$

где степень α одинакова для всех кристаллов. В точке перехода теплоемкость имеет острый максимум. Похожими свойствами обладают вещества в критическом состоянии, поэтому все явления такого рода принято называть *критическими*.

Несколько слов о фазовых превращениях второго рода в гелии. Жидкий гелий (^4He) – *бозе-жидкость*, то есть жидкость, частицы которой являются *бозонами*. Бозоны – это частицы с нулевым или целым спином, которые при абсолютном нуле температуры занимают низшее энергетическое состояние, так называемое состояние бозе-конденсата. Выше температуры 2,17 К гелий ^4He ведёт себя как обычная криожидкость, то есть кипит, выделяя пузырьки газа. При достижении температуры 2,17 К (при давлении паров 0,005 МПа – так называемая *λ -точка*) жидкий ^4He претерпевает фазовый переход второго рода, сопровождающийся резким изменением ряда свойств: теплоёмкости, вязкости, плотности и других. При температуре ниже температуры перехода He I переходит в He II и эти две фазы с сильно различающимися свойствами сосуществуют одновременно. Состояние жидкости в фазе гелия-II в

некоторой степени аналогично состоянию бозе-конденсата. Эта фаза не обладает вязкостью и из-за этого обладает свойством *сверхтекучести*.

Фазовый переход в гелии хорошо заметен, он проявляется в том, что кипение прекращается, жидкость становится совершенно прозрачной. Испарение гелия продолжается, но оно идёт исключительно с поверхности. Различие в поведении объясняется необычайно высокой теплопроводностью сверхтекучей фазы (во много миллионов раз выше, чем у He I). При этом вязкость нормальной фазы остаётся практически неизменной, что следует из измерений вязкости методом колеблющегося диска.

Жидкий гелий-3 (^3He) – это *ферми-жидкость*, то есть жидкость, частицы которой являются *фермионами*. Фермионы – частицы с полуцелым спином, они являются "индивидуалистами", на каждом энергетическом уровне может находиться только одна частица и при абсолютном нуле занимают низшие энергетические уровни вплоть до уровня Ферми. В таких системах сверхтекучесть может осуществляться при определённых условиях, когда между фермионами имеются силы притяжения, которые приводят к образованию связанных состояний пар фермионов — так называемых *куперовских пар*. Силы притяжения между квазичастицами в ^3He очень малы, лишь при температурах порядка нескольких милликельвинов в ^3He создаются условия для образования куперовских пар квазичастиц и возникновения сверхтекучести в так называемой фазе А. Переход нормальной ферми-жидкости в фазу А представляет собой *фазовый переход II* рода (теплота фазового перехода равна нулю). В фазе А образовавшиеся куперовские пары обладают спином 1 и отличным от нуля моментом импульса. В ней могут возникать области с общими для всех пар направлениями спинов и моментов импульса. Поэтому фаза А является анизотропной жидкостью.

Примечание 1. *Лев Давидович Ландау, советский физик-теоретик, 1908-1968, Нобелевская премия 1962 за исследования по теории конденсированных сред и особенно жидкого гелия;*
Кеннес Геддес Вильсон, американский физик-теоретик, 1936 - 2013, Нобелевская премия 1982 за теорию критических явлений в связи с фазовыми переходами
