### Лабораторная работа 2.4

# Наблюдение фазовых переходов «жидкость – газ» и определение критической температуры Фреона-13

Составитель: Р. А. Хайрулин, канд. физ.-мат. наук (Институт теплофизики СО РАН, Новосибирский государственный университет)

Рецензент: Г. И. Сухинин, д-р физ.-мат. наук, профессор (Институт теплофизики СО РАН, Новосибирский государственный университет)

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	Введение	2
2.	Теоретическая часть	
	2.1. Фазы и фазовые равновесия	
	2.2. Кривая равновесия «жидкость – пар» в <b>Pv-</b> и	
	Ту-плоскостях	6
	2.3. Метастабильные состояния	12
	2.4. Условия устойчивости	15
	2.5. Критическое состояние вещества	
3.	Экспериментальная часть	17
	3.1. Описание метода определение линии равновесия	
	«жидкость – пар»	17
	3.2. Описание экспериментальной установки	
	3.3. Требования по технике безопасности при работе	
	на установке	19
	3.4. Порядок выполнения работы и обработки результатов	
4.	Контрольные вопросы	21
5.	Литература	21
6.	Приложение. Координаты критической точки Фреона-13	21

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2.4

# НАБЛЮДЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ «ЖИДКОСТЬ – ГАЗ» И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ФРЕОНА-13

**Цель работы**: знакомство с фазовыми переходами, определение линии равновесия «жидкость – пар» в **Tv-**координатах, наблюдение критического состояния вещества.

**Оборудование:** ампулы с исследуемым веществом, термостат, ртутный термометр.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход – это скачкообразный переход вещества из одной фазы (см. ниже) в другую при непрерывном изменении условий температуры, давления, внешних магнитных электрических полей Фазовые переходы др. распространенное в природе явление. К ним относятся испарение и конденсация (переход «жидкость - газ»), плавление и затвердевание (переход «твердое тело – жидкость»), сублимация и конденсация в твердую фазу (переход «твердое тело – газ»), а также некоторые структурные переходы в твердых телах. На явлении фазового перехода основаны работа многих машин и устройств (холодильные установки, кондиционеры, тепловые насосы, тепловые трубы и т. п.), а также большое количество методов и технологий получения материалов. Поэтому экспериментальное и теоретическое изучение фазовых переходов и, в частности, условий равновесия фаз является, одной из важнейших задач молекулярной физики и термодинамики. Данная лабораторная работа посвящена изучению фазовых превращений «жидкость – газ» в соединении Фреон-13 (трифторхлорметан CCIF<sub>3</sub>), используемом в холодильной технике как хладоагент высокого давления.

#### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Фазы и фазовые равновесия

С точки зрения термодинамики системой (термодинамической системой) называется любое макроскопическое тело, т. е. тело, состоящее из огромного количества микрочастиц (молекул, атомов и т. п.) и находящееся в равновесном или близком к равновесному состоянии. Термодинамическая система, в свою очередь, может состоять из одной, двух или нескольких фаз. Фазой называется физически однородная часть системы, отличающаяся от других ее частей физическими свойствами и отделенная от них четко выраженными границами. Примерами двухфазных систем могут служить жидкость и ее насыщенный пар, жидкость и кристалл, находящиеся в соприкосновении друг с другом.

Равновесные состояния любой термодинамической системы могут быть однозначно заданы с помощью ряда параметров. В частности, как показывает опыт, состояние однокомпонентных (т. е. состоящих из частиц одного сорта) жидкости, газа или двухфазной системы, состоящей из жидкости и газа, однозначно описываются параметрами Р (давление), Т (температура) и у (удельный объем):  $\mathbf{v} = \mathbf{V}/\mathbf{M}$ , где  $\mathbf{M}$  – масса системы, а  $\mathbf{V}$  – ее объем (если система состоит из нескольких фаз, то под у подразумевают ее средний удельный объем:  $\mathbf{v} = \Sigma \mathbf{V_i} / \Sigma \mathbf{M_i}$ , где  $\mathbf{V_i}$ ,  $\mathbf{M_i}$  – объем и масса i-й фазы). Вместо параметра v можно использовать параметр  $\rho = 1/v$  – плотность системы. При этом параметры Т и Р во всех точках системы, находящейся в равновесном состоянии, одинаковы и неизменны во времени, если неизменны внешние условия. Кроме того, если система не однофазная, то в состоянии равновесия постоянны и количества вещества в каждой из фаз. Отметим, что описании системы МЫ пренебрегаем межфазных границ. Это справедливо, если количества вещества в каждой из фаз достаточно велики, а кривизна межфазных границ мала.

Одной из важнейших задач термодинамики является выяснение условий равновесия двух или нескольких фаз. Заметим, что

изменение внешних условий (например, подвод или отвод тепла, изменение внешнего давления и т. п.) приводит к тому, что количество одной фазы растет, а другой уменьшается. Поэтому, изучая условия равновесия фаз, мы одновременно изучаем протекание так называемых фазовых переходов («плавление -«испарение – конденсация», полиморфные кристаллизация», превращения одной твердой фазы в другую и т. д.). Опыт показывает, что когда однокомпонентная система находится в однофазном равновесном состоянии, то ее параметры P, T и v (или р) находятся в однозначной функциональной зависимости друг от друга. Это означает, что задание двух каких-либо параметров системы (например, Р и Т) однозначно определяет третий параметр (в данном случае v). Эту функциональную зависимость можно выразить с помощью так называемого уравнения состояния:

$$F(P, v, T) = 0.$$

Вид уравнения состояния, естественно, различен для разных тел (в частности, для идеальных газов уравнением состояния является уравнение Клапейрона:  $\mathbf{Pv}\boldsymbol{\mu} - \mathbf{RT} = 0$ , где  $\boldsymbol{\mu}$  – молярная масса вещества,  $\mathbf{R}$  – газовая постоянная).

Уравнение состояния определяет поверхность в трехмерном пространстве с координатами **P**, **v**, **T** (точнее говоря – несколько поверхностей, в соответствии с количеством фаз). Каждая из точек этой поверхности соответствует равновесному состоянию системы. Для наглядного представления поверхности **pvt** удобно рассматривать ее проекции на плоскости **PT**, **Pv** и **Tv**.

Из рис. 1 видно, что проекция на плоскость **РТ** образует три отдельные области, соответствующие трем известным агрегатным состояниям (фазам) вещества: твердому, жидкому и газообразному (для простоты мы считаем, что твердая фаза существует только в одной полиморфной модификации).

Твердая и газообразная фазы находятся в равновесии вдоль кривой сублимации, твердая и жидкая фазы — вдоль кривой плавления, а жидкая и газообразная — вдоль кривой кипения. Каждая точка этих трех кривых соответствует равновесному состоянию, в котором могут сосуществовать две фазы, а тройная точка — это

единственное равновесное состояние, в котором могут сосуществовать все три фазы.

Заметим, однако, что кривая кипения (или, иначе, кривая равновесия «жидкость – пар») не уходит в бесконечность, как это, по-видимому, происходит с кривой плавления, а обрывается в некоторой точке. Эта точка называется *критической*, и ее координаты обозначаются через  $\mathbf{P_C}$ ,  $\mathbf{v_C}$ ,  $\mathbf{T_C}$ , где  $\mathbf{P_C}$  — критическое давление,  $\mathbf{v_C}$  — критический удельный объем,  $\mathbf{T_C}$  — критическая температура. То обстоятельство, что кривая кипения оканчивается в критической точке, означает, что можно перевести жидкость в газ непрерывно, не пересекая линию фазового перехода, как это указано пунктиром на рис. 1.

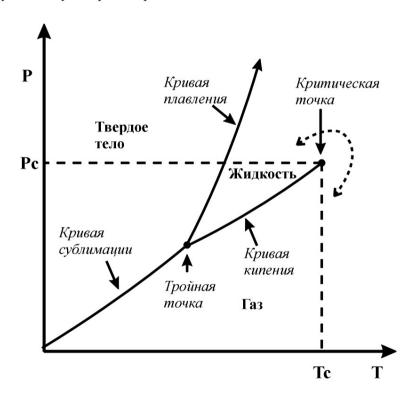


Рис. 1. Проекция поверхности  ${\bf PvT}$  на плоскость  ${\bf PT}$ 

В этом смысле можно считать, что между жидкой и газообразной фазами нет существенной разницы.

### 2.2. Кривая равновесия «жидкость – пар» в Рv- и Tv-плоскостях

Чтобы понять, как кривая равновесия «жидкость – пар» выглядит в **Pv-** и **Tv-**плоскостях, проведем два мысленных эксперимента.

Опыт 1 (изотермическое сжатие и расширение вещества), позволяющий определить вид кривой кипения в **Pv**-плоскости

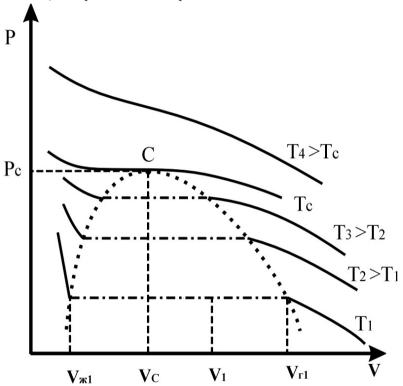


Рис. 2. Изотермы однокомпонентного вещества вблизи критической точки кривой кипения: *пунктир* – линия равновесия

6

Имеется некоторое количество однокомпонентного вещества массой  $\mathbf{M}$ , занимающее в начале процесса сжатия объем  $\mathbf{V}$ .

Величины объема V и, соответственно, удельного объема v задаются достаточно большими, чтобы вещество первоначально находилось в газообразном состоянии. Объем находится в термостате с заданной температурой. Процесс сжатия (уменьшения объема) предполагается достаточно медленным, чтобы температура тела всегда была равна температуре термостата (изотермический процесс).

Проведем изотермическое сжатие вещества при некоторой температуре  $T_1$  (рис. 2).

Вначале, по мере уменьшения удельного объема (увеличения плотности), давление газа будет расти. Однако по достижении удельного объема  $\mathbf{v}_{r1}$  давление прекращает изменяться, а вещество перестанет быть однофазным - часть газа сконденсируется в жидкость. При дальнейшем уменьшении объема (штрихпунктирный участок изотермы) давление остается постоянным (давление насышенного пара при данной температуре). Постоянными остаются и удельные объемы обеих фаз – жидкой и газообразной: они равны соответственно  $\mathbf{v}_{\mathbf{x}\mathbf{1}}$  и  $\mathbf{v}_{\mathbf{r}\mathbf{1}}$ . Количество жидкой фазы при уменьшении объема растет, а газообразной – падает. В момент, когда средний удельный объем системы станет равным  $v_{\pi 1}$ , все вещество перейдет в жидкое состояние, т. е. снова станет однофазным. Дальнейшее уменьшение удельного объема снова сопровождается ростом давления. В жидкой фазе этот рост более крутой, так как сжимаемость у жидкости меньше, чем у газа.

Таким образом, при любом промежуточном между  $\mathbf{v}_{\mathbf{x}\mathbf{1}}$  и  $\mathbf{v}_{\mathbf{r}\mathbf{1}}$  значении среднего удельного объема (штрихпунктирный участок изотермы) вещество состоит из двух фаз.

Температуры, давления и удельные объемы обеих фаз при (фазовом) переходе системы от точки  $\mathbf{v}_{\mathbf{x}\mathbf{1}}$  к  $\mathbf{v}_{\mathbf{r}\mathbf{1}}$  (и обратно) остаются неизменными, а их значения определяются соответствующими уравнениями состояния. Единственное что меняется — это количества вещества в каждой из фаз. Если средний удельный объем системы равен  $\mathbf{v}_{\mathbf{1}}$ , то из закона сохранения массы следует, что отношение масс газа и жидкости в двухфазном состоянии подчиняется так называемому *правилу рычага*:

$$\frac{\mathbf{M}_{\Gamma}}{\mathbf{M}_{\mathcal{K}}} = \frac{\mathbf{v}_{1} - \mathbf{v}_{\mathcal{K}1}}{\mathbf{v}_{\Gamma 1} - \mathbf{v}_{1}}.$$
 (1)

Вывод правила рычага (1) предлагается провести самостоятельно.

Если проводить процесс изотермического сжатия вещества при различных температурах, то, как видно на рис. 2, с ростом температуры горизонтальный (штрих пунктирный) **участок** изотерм, соответствующий двухфазному состоянию системы, постепенно сокращяется. Соответственно уменьшается различие в удельных объемах (в плотностях) находящихся в равновесии жидкости и пара. Наконец, на изотерме с температурой, равной  $\mathbf{T}_{\mathbf{C}}$ (критическая изотерма), останется только одна точка (критическая точка, о которой уже говорилось выше), где производная  $(\partial P/\partial v)_T$ обращается в ноль, а  $(\partial \mathbf{v}/\partial \mathbf{P})_{T}$  обращается, соответственно, в бесконечность. В критической точке удельные сосуществующих жидкости и пара, а также все другие свойства идентичны. На изотермах с температурой, большей  $T_{\rm C}$ , производная  $(\partial \mathbf{v}/\partial \mathbf{P})_{T}$  уже нигде не обращается в бесконечность. Это означает, что качественные различия между жидким и газообразным состояниями в этой области пропадают, так как изменение удельного объема вещества по мере изменения давления протекает непрерывным образом, без резких скачков.

Проведем линию через крайние точки горизонтальных участков изотерм (см. рис. 2). Эта линия и есть кривая равновесия «жидкость – пар» в **Pv**-плоскости. Область, находящаяся под линией, – это область двухфазных состояний системы. Если давление **P** в системе и ее (средний) удельный объем **v** таковы, что точка с координатами **P** и **v** попадает в данную область, то система будет состоять из двух фаз – жидкости и ее насыщенного пара. Чтобы определить удельные объемы сосуществующих фаз, нужно провести горизонтальную линию через точку с координатами **P** и **v** до пересечения с линией фазового равновесия. Отношение масс пара и жидкости рассчитывается из правила рычага.

Примечание: Термины «газ» и «пар» в данной работе Некоторые авторы являются синонимами. выделяют в области газообразных состояний на Ру-диаграмме часть. лежащую под правой ветвью критической изотермы, называя Однако пара. именно ee областью подразделение состояний газообразных на газ пар не является общепринятым.

Опыт 2 (изобарический нагрев и охлаждение вещества), позволяющий определить вид кривой кипения в **Tv**-плоскости

Поместим исследуемое вещество В теплоизолированный цилиндр с подвижным поршнем. Давление над поршнем может задаваться и поддерживаться постоянным в течение Первоначальная температура системы предполагается достаточно низкой, так что вещество находится в жидкой фазе. Начнем подводить тепло к системе, поддерживая давление, равное  $P_1$  (рис. 3). При этом начнут увеличиваться температура жидкости и ее удельный объем (левый наклонный участок изобары  $P_1$ ) – происходит термическое расширение жидкости. Когда удельный объем жидкости станет равен величине  $v_{\pi 1}$ , температура системы перестанет расти, а вещество не будет однофазным - часть жидкости превратится в пар. При дальнейшем подводе тепла (штрихпунктирный участок изобары) температура будет оставаться постоянной (температура кипения при данном давлении). Тепло на этом участке затрачивается на испарение жидкости. Постоянными остаются и удельные объемы обеих фаз – жидкой и газообразной: они равны соответственно  $\mathbf{v}_{\mathbf{x}\mathbf{1}}$  и  $\mathbf{v}_{\mathbf{r}\mathbf{1}}$ . Количество вещества в жидкой фазе при подводе тепла уменьшается, а в газообразной – растет. Отношение масс газа и жидкости в двухфазном состоянии также подчиняется правилу рычага. В момент, когда средний удельный объем системы станет равным  ${\bf v}_{\rm r1}$ , все вещество перейдет в газообразное состояние. Т. e. снова станет однофазным. Дальнейший подвод тепла снова сопровождается ростом температуры. Этот участок соответствует термическому расширению пара.

Проведем ряд опытов, аналогичных описанному выше, при все более высоких давлениях в системе (см. рис. 3). С ростом давления горизонтальный (штрихпунктирный) участок изобар, соответствующий двухфазному состоянию системы, постепенно сокращается. Соответственно уменьшается различие в удельных объемах (в плотностях) находящихся в равновесии жидкости и пара. Наконец, на изобаре с давлением, равным  $P_{\rm C}$  (критическая изобара), останется только одна точка (критическая точка), где производная  $(\partial \mathbf{T}/\partial \mathbf{v})_{\mathbf{P}}$ обращается в ноль. Здесь, однако, важно отметить, что производная  $(\partial T/\partial Q)_P$  (Q – подводимое тепло) в критической точке также равна нулю, а величина  $(\partial \mathbf{Q}/\partial \mathbf{T})_{\mathbf{P}}$ , т. е. теплоемкость при постоянном давлении (С<sub>р</sub>), равна бесконечности.

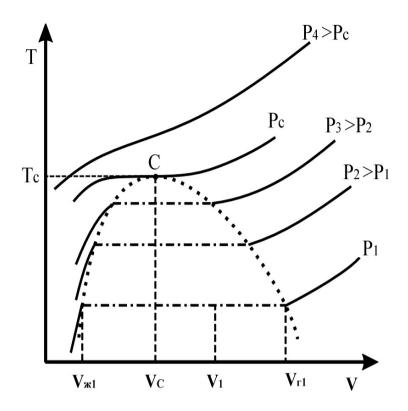


Рис. 3. Изобары однокомпонентного вещества вблизи критической точки кривой кипения: nyhkmup — линия равновесия «жидкость — пар» в **Tv**-плоскости; C — критическая точка

Более того, экспериментально установлено, что теплоемкость при постоянном объеме  $C_v = (\partial Q/\partial T)_v$  (или  $\partial U/\partial T$ , где U – внутренняя энергия) также стремится к бесконечности при приближении к критической точке. На изобарах с давлением,

большим  $P_{C}$ , теплоемкость уже нигде не обращается в бесконечность.

Как и в предыдущем случае (опыт 1), это означает, что качественные различия между жидкой и газообразной состояниями в этой области пропадают.

Проведем линию через крайние точки горизонтальных участков изобар (см. рис. 3). Эта линия и есть кривая равновесия «жидкость – пар» в **Tv**-плоскости. Область, находящаяся под линией, — это область двухфазных состояний системы. Все сказанное выше об этой области в **Pv**-координатах справедливо и в данном случае.

Из проведенных выше мысленных экспериментов следует, что области двухфазных состояний — это «пустые места» на  $\mathbf{Pv}$ - и  $\mathbf{Tv}$ -плоскостях, образующееся при проекции на них  $\mathbf{PvT}$ -поверхностей, описываемых уравнениями состояния жидкости и газа. Не существует *стабильных* однофазных состояний системы с координатами  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{T}$  и  $\mathbf{v}$ , попадающими в данные области.

#### 2.3. Метастабильные состояния

Опыт показывает, что при охлаждении пара (или при его сжатии) конденсация не обязательно начинается при достижении соответствующими изобарами и изотермами линии равновесия «жидкость – пар». Аналогично кипение жидкости может и не начаться при ее нагреве или расширении именно в точке касания кривой кипения (рис. 4).

Соответствующие изотермы или изобары (они показаны сплошными линиями, в отличие от штрихпунктирных линий, соответствующих двухфазному состоянию системы) могут «проникать» в область под линией фазового равновесия, при этом вещество остается в однофазном (жидком или газообразном) состоянии. Эти состояния вещества называются метастабильными: переохлажденный (пересыщенный) пар и перегретая жидкость (для **Ру**-диаграммы правильнее были бы термины «пережатый» пар и «перерасширенная» жидкость, однако они не применяются в силу их неблагозвучия).

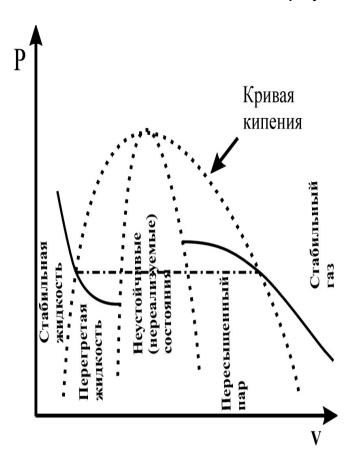


Рис. 4. Изотермы однокомпонентного вещества в метастабильной области: точки, где производные  $\partial \mathbf{P}/\partial \mathbf{v}$  вдоль изотерм обращаются в ноль, определяют границы устойчивых однофазных состояний

Подчеркнем, что изотермы и изобары вещества в метастабильной области являются аналитическим продолжением соответствующих изолиний из области стабильных состояний (при пересечении кривой фазового равновесия на изотермах и изобарах не наблюдается никаких особенностей, типа скачков и изломов). Иными словами, поведение газообразной фазы в стабильной и

метастабильной областях описывается одним и тем же уравнением состояния. То же самое относится и к жидкой фазе. Вещество может находиться в метастабильном состоянии длительное время, метастабильное состояние наряду со стабильным также устойчивым. Напомним. является что равновесная термодинамическая система будет устойчивой, если возникновении в ней какого-либо возмущения (т. е. при нарушении ее равновесия) изменение энтропии системы отришательно. В этом обратный (самопроизвольный) сопровождаемый возрастанием энтропии, который вернет систему в исходное равновесное состояние.

В курсе термодинамики показано, что в равновесном состоянии достигается минимум свободной энергии F (если процесс протекает температуре объеме) или постоянных И термодинамического потенциала G (если процесс протекает при постоянных температуре и давлении). Возмущения (нарушения равновесия) ΜΟΓΥΤ вноситься систему извне «зародышей» иной фазы) или возникать произвольно, вследствие флуктуаций, приводящих к отклонениям локальных параметров системы от их равновесных значений. Отличие метастабильного состояния от стабильного заключается в том, что метастабильная фаза устойчива только по отношению к малым возмущениям. Если, например, в стабильной жидкости в результате флуктуации возникнет пузырек пара, то он через некоторое время снова исчезнет. То же самое произойдет и в перегретой жидкости, но только если пузырек достаточно мал. Если же размер флуктуации будет велик, то он начнет расти, и в системе макроскопическое количество газовой фазы. Система перейдет из метастабильного состояния В стабильное (в данном стабильной является двухфазная система). Механическая аналогия (рис. 5) наглядно (хотя и не совсем строго) показывает различия в поведении системы, находящейся в стабильном и метастабильном равновесиях.

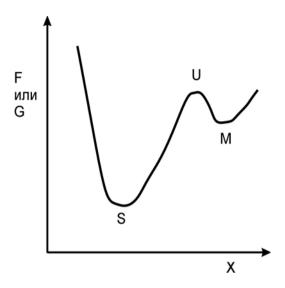


Рис. 5. Механическая аналогия: точка S — положение стабильного равновесия системы; точка M — положение метастабильного (устойчивого по отношению к малым возмущениям) равновесия; точка U — положение неустойчивого равновесия

### 2.4. Условия устойчивости

На рис. 5 показана точка *неустойчивого* равновесия. При любом, бесконечно малом, отклонении от этого положения система уже не вернется в исходную точку, а перейдет в иное состояние. Фактически, в связи с неизбежным наличием в любом веществе молекулярных флуктуаций такие состояния не реализуются.

Для того чтобы система была устойчива по отношению к отклонениям от равновесия, необходимо выполнение двух условий.

1. Теплоемкость системы при постоянном объеме должна быть положительна (условие термической устойчивости):

$$C_V = [\partial Q/\partial T]_V > 0 \quad ([\partial T/\partial Q]_V > 0).$$

2. Изотермический коэффициент сжимаемости ( $\mathbf{K}_{T}$ ) системы должен быть положителен (условие механической устойчивости):

$$K_T = -v^{-1} [\partial v/\partial P]_T > 0 \quad ([\partial P/\partial v]_T < 0).$$

Необходимость выполнения этих условий для сохранения устойчивости термодинамической системы предлагается доказать самостоятельно.

Условие механической устойчивости имеет наглядный геометрический смысл: система будет находиться в устойчивом (стабильном или метастабильном) равновесии до тех пор, пока наклон изотерм на **Pv**-диаграмме отрицателен (см. рис. 4).

#### 2.5. Критическое состояние вещества

Рассмотрим особенности поведения вешества вблизи критической точки. Как уже отмечалось, по мере приближения к критической точке производные  $(\partial \mathbf{T}/\partial \mathbf{Q})_{\mathbf{v}} = \partial \mathbf{T}/\partial \mathbf{U}$  и  $(\partial \mathbf{P}/\partial \mathbf{v})_{\mathbf{T}}$ стремятся к нулю. Соответственно, теплоемкость и изотермическая сжимаемость расходятся, стремясь к бесконечности. Бесконечная величина изотермической сжимаемости и теплоемкости означает, что чувствительность плотности и внутренней энергии к очень малым флуктуациям давления и температуры бесконечно велика. В системе начинают появляться большие флуктуации плотности и внутренней энергии, причем чем ближе система находится к критической точке, тем больше размер и время жизни этих нарушения равновесия неоднородностей. Иными словами, медленнее медленнее «рассасываются» все И относится не только к самопроизвольным флуктуациям, но и к нарушениям равновесия, вносимым извне). В критической точке время установления равновесия равно бесконечности, соответственно время жизни И размер флуктуаций также бесконечны (проанализируйте поведение флуктуаций плотности и внутренней энергии, когда производные  $(\partial T/\partial Q)_v$  и  $(\partial P/\partial v)_T$  близки к нулю). Действительно, экспериментально обнаружено, что если жидкость (или газ) привести в состояние, достаточно близкое к

критической точке, то наблюдается так называемая критическая прозрачное опалесиениия: изначально вешество становится «мутным». Связано это с тем, что размер неоднородностей плотности становится сравним с длиной волны видимого света, в результате чего свет начинает сильно рассеиваться. Критическая опалесценция наиболее ярких проявлений олно ИЗ критического состояния.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Описание метода определения линии равновесия «жидкость – пар» в Tv-плоскости по исчезновению мениска

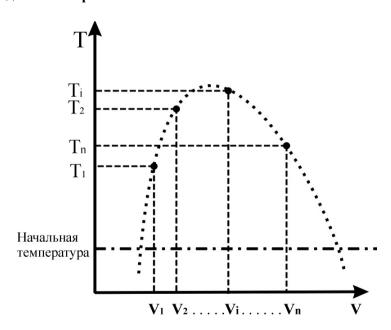


Рис. 6. Определение кривой равновесия «жидкость – пар» в **Tv**-плоскости методом

Сущность метода поясняет рис. 6. Имеется набор герметичных ампул с исследуемым веществом. Количества вещества в ампулах

различные, однако во всех случаях средний удельный объем  $\mathbf{v}_i = \mathbf{V}_i / \mathbf{M}_i (\mathbf{M}_i - \text{масса вещества в } \mathbf{i} - \mathbf{m}$  ампуле,  $\mathbf{V}_i - \text{объем } \mathbf{i} - \mathbf{m}$  ампулы) таков, что при начальной температуре опыта вещество находится в двухфазном состоянии: в ампуле находятся в равновесии жидкость и ее насыщенный пар, отделенные друг от друга резкой видимой границей, называемой мениском. Коэффициент расширения материала, из которого изготовлены ампулы (как правило, кварц), очень мал. Поэтому при изменении температуры объем ампулы и, следовательно, средний удельный объем остаются практически постоянными (изохорический процесс). При нагреве, как видно на рис. 6 и исходя правила рычага, количество жидкой фазы в ампулах, где средний удельный объем меньше критического удельного объема, будет увеличиваться (мениск будет двигаться вверх). В тех ампулах, где средний удельный объем больше критического, будет увеличиваться количество газообразной фазы (мениск будет двигаться вниз). Удельный объем  $v_i$  (заранее заданный) и температура, при которой мениск достигнет верха или низа і-й ампулы, т. е. вещество перейдет в однофазное (жидкое или газообразное) состояние, определяют, очевидно, координаты одной точки (v<sub>i</sub>, T<sub>i</sub>) на линии фазового равновесия в Ту-плоскости. Если нанести эти точки на **Tv**-диаграмму и провести через них аппроксимирующую кривую, то мы восстановим линию равновесия «жидкость – пар». По координатам купола кривой определяются критическая температура и критический удельный объем.

### 3.2. Описание экспериментальной установки

Экспериментальная установка для определения кривой равновесия «жидкость — пар» методом исчезновения мениска изображена на рис. 7. Установка состоит из сосуда, помещенного в защитный кожух с прозрачными стенками, в котором подвешены ампулы с исследуемым веществом (Фреон-13). В сосуд подается из термостата вода определенной температуры. Температура воды меняется от комнатной до 29,5 °C. При достижении температуры 29,5 °C нагреватель термостата автоматически отключается.

Измерение температуры в сосуде осуществляется с помощью ртутного термометра с ценой деления шкалы  $0,1\,^{\rm o}{\rm C}$ .

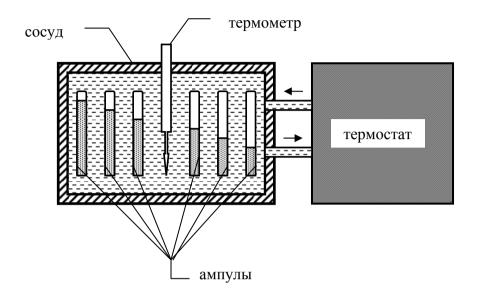


Рис. 7. Схема установки

# 3.3. Требования по технике безопасности при работе на установке

- 1. Чтобы не произошло разрушения ампул, не допускайте подъема температуры в сосуде выше отметки 30  $^{o}C$  (это может произойти при несрабатывании автоматики термостата) При достижении этой температуры немедленно выключите термостат.
- 2. Не допускайте резких ударов по столу, на котором установлен сосуд с ампулами.
- 3. Не вытаскивайте ртутный термометр из гнезда сосуда и вилку контактного термометра из розетки.

### 3.4. Порядок выполнения работы и обработки результатов

- 1. Произведите нагрев ампул от комнатной температуры до 29,5 °С. Нагрев в диапазоне температур 27,5 °С – 29,5 °С проводить со скоростью не выше 0.1 К/мин. Для этой цели нагреватель термостата должен быть включен на минимальную мощность, при необходимости скорость нагрева может быть дополнительно замедлена путем подачи воды из водопровода (с небольшим расходом) в систему охлаждения термостата (посоветуйтесь с преподавателем или дежурным инженером). В процессе нагрева зафиксируйте, в какую сторону перемещается мениск в каждой из ампул. Обратите внимание, не происходит ли в некоторых ампулах помутнения размытия мениска И вещества (критическая опалесценция!). Определите температуры исчезновения менисков. Измерьте скорость нагрева.
- 2. Выключите нагреватель термостата (но не выключайте его нагнетательный насос) и в процессе остывания зафиксируйте температуры, при которых появляются мениски в ампулах. Скорость остывания также не должна превышать 0,1 К/мин. (она регулируется изменением расхода водопроводной воды в системе охлаждения термостата). Измерьте скорость охлаждения.
- 3. Нанесите полученные экспериментальные точки на **Tv**-диаграмму. Проведите через них аппроксимирующие кривые (линия равновесия «жидкость пар») отдельно для нагрева и охлаждения. Определите координаты критической точки ( $\mathbf{v}_{\mathbf{C}}$  и  $\mathbf{T}_{\mathbf{C}}$ ).
- 4. Оцените погрешности  $\mathbf{v}_{C}$  и  $\mathbf{T}_{C}$ . Подумайте, почему разошлись положения линий равновесия «жидкость пар», полученных в ходе нагрева и охлаждения? Нужно ли учитывать при определении критических параметров величины скоростей нагрева и охлаждения, если они различны?
- 5. Сравните полученные результаты с литературными данными. Укладываются ли расхождения между экспериментальными результатами и литературными данными в рамки оцениваемых вами погрешностей?

### 4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Объясните причины возможного различия температур исчезновения и появления менисков, определенных при нагреве и охлаждении.
- 2. Почему критическая опалесценция наблюдается не во всем объеме ампулы?

#### 5. ЛИТЕРАТУРА

- 1. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972.
- 2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

### Координаты критической точки Фреона-13

Критическая температура — 28,87 °C

Критическое давление — 39±1 атмосфер

Критическая плотность  $-579\pm1 \text{ кг/м}^3$