

МЕТОД ПОДОБИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

8.1. О связи теории соответственных состояний с некоторыми уравнениями состояния реальных газов

Теория соответственных состояний, или, иначе говоря, метод подобия в термодинамике, возникла в 80-х годах прошлого столетия; за истекшее время ей посвящено много сотен статей. Однако из того, что будет сказано далее, придется сделать вывод, что современное положение этой области термодинамики не благополучно. Требуется сделать какие-то новые, существенные шаги, чтобы изменить развитие теории соответственных состояний. Иначе она не будет приносить той большой пользы, которую уже сейчас могла бы давать. Возможно, что отставание этой области от других разделов термодинамики объясняется тем, что Гиббсу не удалось выполнить своего замысла — дать строго развитое, систематическое изложение учения о подобии в термодинамике. Что Гиббс предполагал это сделать, видно из заметки в конце первого тома его сочинений, где в числе статей, которые Гиббс имел в виду разработать, значится статья под названием «Подобие в термодинамике».

Исторически учение о соответственных состояниях возникло, как известно, на базе уравнения Ван-дер-Ваальса. Кроме него, важное влияние на развитие рассматриваемой теории оказали уравнения состояния, предложенные Клаузиусом, Дитеричи, Бертелло и другими учеными.

Для перехода к обобщениям применяют уравнение состояния к критической точке, где в связи с тем, что эта точка является точкой перегиба на критической изотерме в p , v -диаграмме, две производные от давления по объему равны нулю:

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]_{T_k, v_k} = 0, \quad \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T \right]_{T_k, v_k} = 0.$$

По уравнению Ван-дер-Ваальса (1.23)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_k} = - \frac{RT_k}{(v_k - b_k)^2} + \frac{2a}{v_k^3} = 0, \quad (8.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_k} = \frac{2RT_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6a}{v_k^4} = 0. \quad (8.2)$$

Умножив (8.1) на $3/v_k$ и сложив (8.1) и (8.2), получаем $v_k = 3b$. Подставив $b = 1/3 v_k$ в (8.1), находим $a = 9/8 RT_k v_k$. Если здесь заменить v_k через $3b$, то получается $RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$. Подстановка этого выражения RT_k в уравнение (1.23), переписанное для критических параметров, дает $p_k = a/27b^2$.

Итак,

$$\begin{aligned} v_k &= 3b, & p_k &= \frac{a}{27b^2}, & RT_k &= \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \\ b &= \frac{1}{3} v_k, & a &= \frac{9}{8} RT_k v_k. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Введя определение приведенных параметров отношениями

$$\tau = \frac{T}{T_k}, \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \omega = \frac{v}{v_k} \quad (8.4)$$

и подставляя в (1.23) полученные выражение констант a и b , приходим к обобщенному уравнению

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau. \quad (8.5)$$

Мы видим, что в таком преобразованном виде уравнение Ван-дер-Ваальса не содержит никаких индивидуальных констант вещества, т. е. использование приведенных параметров (8.4), казалось бы, должно приводить к нивелированию термодинамических свойств всех веществ.

Простая зависимость внутренней энергии от объема, которая устанавливается уравнением Ван-дер-Ваальса, неплохо соответствует экспериментальным данным для ряда веществ. Но определение термодинамических параметров (давления и объема) жидкости по уравнению Ван-дер-Ваальса сопряжено с большими ошибками. На это указывает, например, табл. 7, в которой приводится коэффициент пропорциональности при τ в уравнении (8.5); на π -, ω -граничных кривых для фторбензола он должен был бы быть равным восьми для обеих ветвей кривой, а на самом деле для правой ветви он ближе к десяти, а для левой при малых τ меньше четырех.

Таблица 7

Проверка уравнения (8.5) для фторбензола

τ	Коэффициент пропорциональности при τ в правой части формулы (8.5)		τ	Коэффициент пропорциональности при τ в правой части формулы (8.5)	
	для π -, ω -кривой ж	для π -, ω пар-кривой		для π -, ω -кривой ж	для π -, ω пар-кривой
1	8	8	0,733	5,5	10,7
0,929	6,6	9,7	0,656	3,6	10,7
0,823	6,3	9,8	0,605	3,6	9,8

Исследования Надеждина, Планка, Столетова и других ученых показали, что для жидкостей уравнение состояния, предложенное Клаузиусом-

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2}, \quad (8.6)$$

несравненно точнее, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Если исходить из него, то аналогично предыдущему получается

$$\begin{aligned} v_k &= 3b + 2c, & p_k &= \frac{a}{27(b+c)^2 T_k}, \\ a &= \frac{27}{64} J^2 T_k v_k^2, & RT_k^2 &= \frac{8}{27} \frac{a}{(b+c)}; \end{aligned} \quad (8.7)$$

$$b = v_k \left(1 - \frac{J}{4} \right),$$

$$c = v_k \left(\frac{3}{8} J - 1 \right),$$

где

$$J = \frac{RT_k}{p_k v_k}.$$

После подстановки указанных выражений для a , b и c в уравнение Клаузиуса последнее приобретает в приведенных параметрах следующий вид:

$$\pi + \frac{3}{\tau\psi} (3\psi - 1) = 8\tau. \quad (8.8)$$

Здесь π и τ определены по (8.4), но приведенный объем ψ определен иначе, а именно:

$$\psi = \frac{v+c}{v_k+c} = \omega + 1 - \frac{8/3}{J}.$$

Уравнение состояния (1.29), предложенное Бертело, отличается от ван-дер-ваальсовского только тем, что в нем $a = a_0/T$. Для уравнения Ван-дер-Ваальса $a = 8/8 RT_k v_k$; для уравнения же Бертело это a_0/T , так что

$$T_k = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{a_0}{Rb}}.$$

По Дитеричи (1.26)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^{5/3}}.$$

В этом случае

$$v_k = 4b, \quad p_k = \frac{a}{4v_k^{5/3}}, \quad RT_k = \frac{15}{4} \frac{ab}{v_k^{5/3}}, \quad (8.9)$$

и, следовательно, в приведенных параметрах уравнение Дитеричи можно написать так:

$$\left(\pi + \frac{4}{\omega^{5/3}} \right) (4\omega - 1) = 15\tau. \quad (8.10)$$

Если для двух каких-либо веществ справедливо одно и то же обобщенное уравнение (например, уравнение Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Дитеричи и т. п.), то, сопоставляя состояния этих веществ при одинаковых τ и π (их называют *соответственными состояниями*), можно утверждать, что в этих состояниях должны быть одинаковы и приведенные объемы ω (или ψ) этих веществ. Исторически именно на этой основе и были сформулированы все законы теории соответственных состояний. Например, если сопоставить два тела, такие, которые следуют уравнению Клаузиуса, и специально интересоваться состояниями, лежащими на граничной кривой между паром и жидкостью (когда и плотность и давление — функции только температуры), то должно оказаться, что при одинаковых приведенных температурах будут равны и приведенные давления. Иначе тот же закон можно выразить так: для любых двух веществ, следующих, скажем, уравнению Клаузиуса, при абсолютных температурах, составляющих одинаковую долю критической температуры, давления насыщенного пара этих веществ будут составлять одинаковую долю критического давления.

Для иллюстрации сказанного ниже помещена табл. 8, взятая из монографии Надеждина. Во втором ее столбце указаны приведенные давления, вычисленные по уравнению состояния Клаузиуса для граничной кривой жидкость — пар, а в последующих столбцах даны для сравнения экспери-

Таблица 8

Приведенные давления насыщенного пара некоторых веществ

t	$P_{\text{выч}}$ по (8.8)	$P_{\text{эксп}}$		
		$C_2H_5OC_2H_5$	$n-C_3H_7COOC_2H_5$	$C_2H_5COOC_2H_5$
0,993	0,952	0,951	0,951	0,951
0,984	0,890	0,890	0,889	0,887
0,969	0,800	0,802	0,797	0,793
0,948	0,679	0,679	0,677	0,669
0,917	0,524	0,523	0,522	0,512
0,869	0,337	0,337	0,338	0,327

ментально найденные значения π для диэтилового эфира, метил-*n*-бутирата и этилпропионата.

Если по тому же уравнению состояния вычислить приведенные объемы жидкости, находящейся в равновесии с паром, то расхождение вычисленных величин $\omega_{\text{ж}}$ с экспериментальными данными оказывается значительным.

Вообще нужно сказать, давно замечено, что законы соответственных состояний часто неплохо оправдываются для веществ, для которых уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Дитеричи и других являются весьма неточными. Любопытная ситуация: следствия (законы соответственных состояний) вернее, чем исходные предпосылки.

8.2. О проверке законов соответственных состояний

Когда речь идет о проверке законов соответственных состояний, то имеют в виду около десяти закономерностей, в число которых входят: закон Матиаса, правило Трутона и правило Пиктэ (в уточненных формулировках), закон Этвеша и др. Главные из этих закономерностей подробнее будут рассмотрены в последующих разделах.

Под первым законом соответственных состояний обычно понимают само утверждение, что для термодинамически сходных веществ существуют соответственные состояния, как такие, в которых при равенстве приведенных температур и приведенных давлений равны и приведенные объемы веществ. Под вторым законом понимают утверждение, что у сходных веществ приведенное давление насыщенного пара является универсальной функцией приведенной температуры. Третий закон — аналогичное утверждение о плотностях насыщенного пара и жидкости (что конкретизируется «законом диаметров» Матиаса). Четвертый закон утверждает, что энтропия парообразования является универсальной функцией приведенной температуры (это — уточнение правила Трутона). Далее следуют утверждения об универсальности для соответственных состояний термодинамически сходных веществ таких величин, как произведение коэффициента теплового расширения на критическую температуру, произведения коэффициента всестороннего сжатия на критическое давление и т. п.

Ряд важных эмпирических соотношений, которые позже были охвачены теорией соответственных состояний, был подробно проанализирован в первой монографии по сравнительной физике, написанной французским ученым Де Гееном и изданной в 1882 г. Почти одновременно вышел из печати классический труд Ван-дер-Ваальса, где были высказаны основные положения теории соответственных состояний (см. [А — 24]). Вслед за этим в 80—90-х годах был опубликован ряд статей, посвященных проверке законов соответственных состояний и оказавших большое влияние на развитие теории. (Это статьи Клаузиуса, Юнга, Матиаса, Гюи, Планка и наших соотечест-