

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-

венников — Надеждина, Гольдгаммера и Столетова.) В 1886 г. была издана замечательная по своей содержательности монография Надеждина.

Что же показали проверочные работы? Обнаружилось, что наиболее уязвимым, наименее точным является первый закон соответственных состояний, который поначалу как раз считали основным. Неудовлетворительной оказалась, собственно, его расширенная формулировка. А именно, в 80—90-х годах, в связи с надеждами, которые тогда возлагались на уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и Клаузиуса, высказывалось предположение, что в приведенных параметрах термодинамические свойства всех веществ окажутся одинаковыми. Господствовала также уверенность, что термодинамическое подобие веществ проявится одновременно во всех состояниях: газообразном, жидком и даже кристаллическом. Ни то ни другое не подтвердилось. Напротив, оказалось, что нелегко отыскать вещества, для которых в диаграммах (τ , π) совпали бы изохоры приведенных объемов или же в диаграммах (π , ω) совпали бы изотермы приведенных температур. Если же и удается подыскать немногочисленную группу таких «термодинамически подобных по уравнению состояния» веществ, то обычно обнаруживается, что такое подобие с достаточной точностью проявляется только в той или иной области состояний: только в газообразной, или только для жидкого состояния, или только на граничной кривой жидкость — пар.

Так, если бы мы построили в логарифмическом масштабе $\pi - \omega$ -изотермы для CO_2 и *изо*- C_5H_{12} , то убедились бы, что они практически совпадают, что, казалось бы, свидетельствует о подобии углекислоты и изопентана. Детальный анализ, однако, показывает, что, например, по зависимости давления насыщенного пара от температуры эти вещества совершенно не подобны друг другу; на упомянутом графике это не могло быть обнаружено, так как диаграмма (π , ω), конечно, не показывает зависимости $\pi = f(\tau)$ на участках изобар. Кроме того, нужно еще иметь в виду, что логарифмический масштаб диаграммы вообще сильно вуалирует изъяны подобия. Термодинамические свойства углекислоты неплохо охватываются простым уравнением состояния Клаузиуса, тогда как оказывается [Г — 2], что для точного описания свойств изопентана нужно пользоваться совершенно иным уравнением состояния.

Если бы законы соответственных состояний действительно представляли собой следствие *универсальной* применимости уравнения Ван-дер-Ваальса (или какого-то другого универсального уравнения состояния), то отношение критических величин $RT_k/p_k v_k$ было бы одинаково для всех тел и, согласно (8.3), равно $8/3$, т. е. 2,67. В действительности отношение $RT_k/p_k v_k$ для разных веществ различно и для всех больше, чем 2,67. Будем называть указанное отношение $RT_k/p_k v_k$ *критерием Юнга* и обозначим его J . По уравнениям Бертело, Клаузиуса и Ван-дер-Ваальса критерий Юнга должен был бы быть равен $8/3$; по уравнению Дитеричи он должен для всех тел иметь значение $15/4 = 3,75$. В табл. 9 показано, что критерий Юнга для некоторых веществ имеет минимальное значение 3,3—3,4, для других — 3,7 (как следует по уравнению Дитеричи), а для ассоциированных веществ $J = 4,0 \div 5,5$.

Проявления одинаковых термодинамических свойств можно ожидать, собственно, только у тех веществ, которые имеют равные или близкие критерии Юнга. Но при этом обычно сходство свойств не распространяется на широкую область состояний. Сопоставим, например, следуя Надеждину (но уточнив величины, которыми он располагал), два сложных эфира — метилформиат HCOOCH_3 и метилацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ($\pi \approx 0,02$):

	Метилформиат	Метилацетат
J	3,92	3,95
ω при $\tau = 0,563$	0,343	0,341
ω' при $\tau' = 0,63$	0,360	0,358

Критерий Юнга J для некоторых веществ

Вещество	J	Вещество	J	Вещество	J	Вещество	J
He	3,3	CO ₂	3,64	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	3,83	NH ₃	4,13
Ne	3,3	N ₂ O	3,63	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	3,86	H ₂ O	4,38
Ar	3,44	SO ₂	3,69	Эфиры	3,7—	Спирты	4,0—4,6
H ₂	3,3	CH ₄	3,51		3,8	CH ₃ COOH	4,99
O ₂	3,42	C ₂ H ₆	3,59	C ₆ H ₆	3,75	HCN	5,51
CO	3,40	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	3,73	C ₆ H ₅ CH ₃	3,72		

И при других приведенных температурах получается приблизительно такой же результат: приведенные объемы ω при равных τ различаются менее чем на 1%. (Для других аналогичных веществ, например для метилвалерианата, расхождение становится значительным, но и критерии Юнга у них уже ниже.)

С метилформиатом и метилацетатом сходны по своим термодинамическим свойствам метил-*n*-бутират C₃H₇COOCH₃ ($J = 3,90$) и этилпропионат C₂H₅COOC₂H₅ ($J = 3,95$); зависимость приведенного давления насыщенного пара от τ у этих веществ (при $\tau > 0,87$) почти совпадает.

В качестве второго примера рассмотрим группу веществ, для которых критерии Юнга заключены в тесных пределах (фтор-, хлор-, бром- и йодбензол; $J = 3,78 \div 3,80$). Почти во всей области равновесия жидкости и пара кривые зависимости давления насыщенного пара от температуры в приведенных параметрах $\pi = f(\tau)$ у этих веществ практически совпадают в всяком случае, нигде не расходятся более чем на 1% величины давления. Почти столь же полно совпадают для них кривые, определяющие температурное изменение приведенных объемов насыщенного пара и равновесной жидкости $\omega_{\text{пар}} = f_1(\tau)$ и $\omega_{\text{ж}} = f_2(\tau)$. С галоидозамещенными бензолами сходны по своим термодинамическим свойствам этиловый эфир ($J = 3,81$) и *n*-гексан ($J = 3,83$).

По измерениям, сделанным для любого из шести веществ указанной группы, можно легко и с большой точностью вычислить давления и удельные объемы пара и жидких фаз для остальных веществ этой группы. Так, исходя, скажем, из параметров кипения *n*-гексана по равенствам $\pi = \pi'$, $\omega = \omega'$, находим, что этиловый эфир при 42° С должен иметь давление насыщенного пара $p' = 1,21$ атм (в действительности оно 1,22 атм), плотность жидкого эфира при этом должна быть равна $d_{\text{ж}} = 0,687$ г/см³ (она в точности такая), плотность пара эфира $d'_{\text{пар}} = 0,0037$ г/см³ (по экспериментам ее считают равной 0,0039).

Простота и достаточная точность таких предвычислений и составляют главную ценность теории соответственных состояний. Но проверочные расчеты, выполненные еще Надеждиным и Юнгом, показали, что точность предвычислений немедленно утрачивается, когда в группу термодинамически подобных веществ неосторожно включают вещества, не имеющие в действительности должного сходства с другими веществами этой группы. Далее, эти первые проверочные исследования по теории соответственных состояний показали, что законы соответственных состояний нельзя рассматривать как следствие уравнений Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Бертелло или Дитеричи. В статьях, опубликованных в 90-х годах, было приведено немало примеров, когда расчеты на основании законов соответственных состояний для довольно обширных групп веществ давали погрешность порядка 1—3%, тогда как

вычисление параметров (в особенности объемов) тех же веществ по любому из упомянутых выше уравнений приводило нередко к ошибкам, превосходящим 20—30%.

8.3. Дальнейшая проверка теории и попытки ее усовершенствования

Исследования, опубликованные в самые последние годы предыдущего столетия и в первые десятилетия нашего века, преследовали уже иную цель, чем те, о которых было сказано выше. На новом этапе одни авторы считали, что необходимо во что бы то ни стало найти универсальное и достаточно точное уравнение состояния. Другие придерживались мнения, что прежде всего нужно выяснить, вследствие каких причин законы соответственных состояний оказались точнее уравнений, из которых они были выведены. Третьи ставили своей задачей такое преобразование основ теории соответственных состояний, чтобы проявилась некая универсальность в термодинамических свойствах всех веществ и чтобы, таким образом, отпала необходимость в кропотливом распределении веществ на группы термодинамически подобных. Среди множества опубликованных в те годы статей выдающееся место заняли работы Камерлинг-Оннеса, Матиаса, Кристины Мейер-Бьерумм, Бачинского и Герца.

Исследования Камерлинг-Оннеса были направлены, с одной стороны, на дальнейшую проверку законов соответственных состояний, а с другой стороны, на выяснение обстоятельств, делающих эти законы независимыми от какого-либо конкретного уравнения состояния. Он обосновал предположение, что законы соответственных состояний представляют собой следствие механического (динамического) подобия молекулярных систем. По Камерлинг-Оннесу для применимости в точном виде законов соответственных состояний должны выполняться четыре условия механического подобия молекулярных систем:

- 1) должно иметь место геометрическое подобие формы (основного строения) молекул с множителем подобия α для размеров $l' = \alpha l$;
- 2) одновременно должно наблюдаться подобие в пространственном распределении молекул приближенно с тем же множителем подобия для межмолекулярных расстояний: $r' = \alpha r$;
- 3) в сопоставляемых молекулярных системах межмолекулярные силы f должны одинаково зависеть от расстояний, вследствие чего должна наблюдаться пропорциональность этих сил с некоторым коэффициентом пропорциональности β :

$$f'(r') = \beta f(r) = \beta f\left(\frac{r'}{\alpha}\right);$$

- 4) должно обеспечиваться подобие внутримолекулярных вращений и колебаний, т. е., в частности, подобие во внутримолекулярном распределении атомных масс.

При соблюдении этих условий и при сопоставлении молей веществ должны наблюдаться, как показал Камерлинг-Оннес, следующие соотношения пропорциональности для молекулярно-кинетической энергии и термодинамических параметров:

$$\begin{aligned} \frac{E'}{E} &= \alpha\beta, & \frac{T'}{T} &= \alpha\beta; \\ \frac{p'}{p} &= \frac{\beta}{\alpha^2}, & \frac{v'}{v} &= \alpha^3. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Отсюда следует, что

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{v'_k}{v_k}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{T'_k}{T_k} \sqrt[3]{\frac{v_k}{v'_k}}. \quad (8.12)$$