

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 приблизительно 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

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

Соображения, развитые Камерлинг-Оннесом, оказали и продолжают оказывать большое влияние на развитие теории соответственных состояний.

Но не являются ли требования полного механического подобия молекулярных систем, выдвинутые Камерлинг-Оннесом, чрезмерными? Нельзя ли указать ряд разительных примеров, где эти требования заведомо нарушены, а тем не менее термодинамическое подобие наблюдается? Правильно ли вообще почти игнорировать специфические особенности молекулярно-теплового движения, ставить их на второй план в сравнении с чисто механическими условиями? К сожалению, здесь невозможно уделить место для обсуждения этих существенных вопросов.

Почти все исследования Матиаса были посвящены «закону диаметров», который ныне носит его имя. Это один из законов теории соответственных состояний. В простейшем виде он может быть записан так:

$$\frac{\rho_{ж} + \rho_{пар}}{2\rho_{к}} = 1 + a(1 - \tau). \quad (8.13)$$

Здесь $\rho_{ж}$ и $\rho_{пар}$ — плотности жидкости и ее насыщенного пара, $\rho_{к}$ — плотность в критической точке, a — константа, для многих веществ близкая к единице (табл. 10). Формула (8.13) означает, что среднее значение ортобарических плотностей убывает с ростом τ линейно.

Таблица 10

Константа закона Матиаса a для некоторых веществ

Вещество	a	Вещество	a	Вещество	a	Вещество	a
He	0,255	CH ₄	0,711	CCl ₄	0,918	SO ₂	1,05
N ₂	0,685	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	0,892	CS ₂	0,954	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	1,01
O ₂	0,713	C ₃ H ₈	0,936	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,904	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	1,07
Ar	0,751	C ₆ H ₅ F	0,917	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0,966	HCOOC ₂ H ₅	1,02
NO	0,828	C ₆ H ₅ Cl	0,956	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0,960	CH ₃ COOCH ₃	1,05
Cl ₂	0,768	C ₆ H ₅ Br	0,964	C ₂ H ₄	1,06	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1,06
Br ₂	0,896	C ₆ H ₅ J	0,957	NH ₃	1,00	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	1,09
CO ₂	0,858						

Рис. 26, взятый из замечательного по полноте обзорного труда Пардингтона¹, показывает, что, во-первых, закон диаметров отличается большой точностью и, во-вторых, применение этого закона (так же как и других законов теории соответственных состояний) обязывает нас дифференцировать вещества на группы термодинамически подобных. По рис. 26 к одной группе принадлежат гелий и водород, к другой — аргон, ксенон, кислород и т. д.

Трудоемкие исследования Мейер были направлены на изыскание такого определения соответственных состояний, при котором группы термодинамически подобных веществ оказалось бы возможным расширить, сохранив и даже улучшив точность расчетов. Она показала, что наибольшего согласия с фактами удается достигнуть, если в определении приведенных параметров взять в качестве делителей не просто критические величины, а величины, несколько (и иногда довольно сильно) отличающиеся от них. Кроме того, она нашла более удобным в качестве числителей взять, так сказать, «удаленность» параметра от его критического значения. Таким образом, по

¹ J. R. Partington. An advanced treatise on Physical Chemistry, v. 2, 1951. (Прим. ред.)

Мейер

$$\tau = \frac{T_k - T}{K}, \quad \pi = \frac{p_k - p}{F}, \quad \omega = \frac{v_k - v}{Q}. \quad (8.14)$$

Вначале она исследовала органические вещества (бензолы, спирты, эфиры; всего 25 соединений): В качестве стандартного вещества она при этом избрала фторбензол, для которого приняла делители в (8.14) равными критическим параметрам: $K = T_k$, $F = p_k$ и $Q = v_k$. Сопоставляя температурные зависимости давления насыщенного пара $\pi_{\text{пар}} = f(\tau)$ для каждого из веществ с той же зависимостью для фторбензола и аналогично сопоставляя кривые $v_{\text{пар}} = f_1(\tau)$ и $v_{\text{ж}} = f_2(\tau)$, Мейер нашла, что для удовлетворительного совпадения всех кривых с такими же для фторбензола необходимо брать в качестве величины K температуру, значительно меньшую, чем критическая (отличающуюся от нее для некоторых веществ на много десятков градусов). Но оказалось, что величина Q для большинства веществ очень мало отличается от критического объема, а F почти точно совпадает с критическим давлением. В последующем Мейер, применив ту же методику, исследовала водород, азот, кислород, аргон и другие вещества. Она решила, что в качестве стандарта лучше избрать не фторбензол, а водород. В табл. 11 указаны для некоторых веществ получающиеся при этом отступления величины K от критической температуры.

Температуры K введены Мейер в стремлении подогнать поведение паров всех веществ к некоторому стандарту. Сообщает ли это температурам K какой бы то ни было физический смысл? Очевидно, нет. Хорошо, что не потребовалось вводить некоторые новые величины давлений, отличающиеся от критического давления, и удалось ограничиться только небольшим искажением критических объемов. Но это, вероятно, объясняется тем, что Мейер не распространила изучавшихся ею закономерностей на сжатые

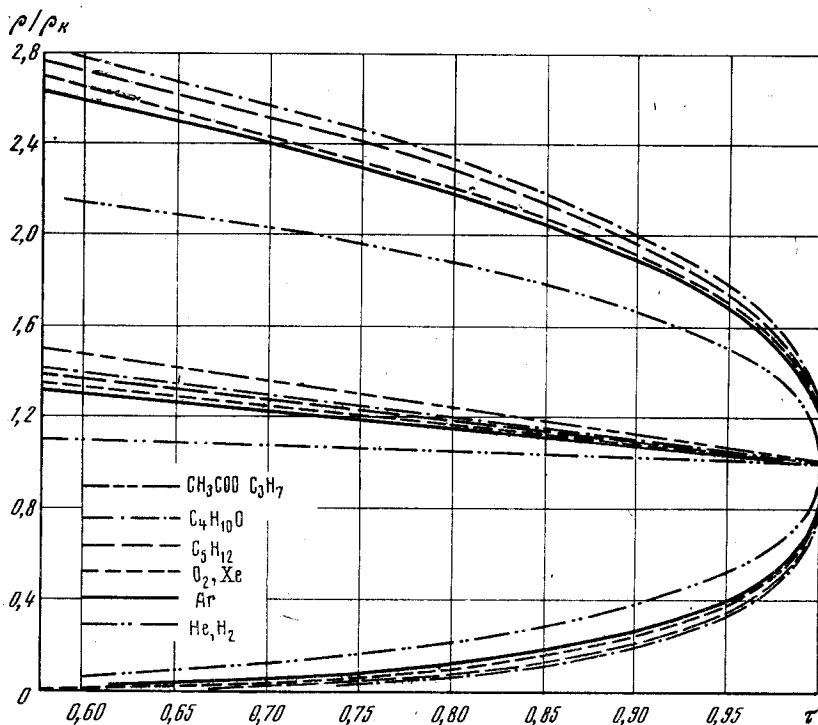


Рис. 26. Зависимость приведенной плотности от приведенной температуры для различных веществ

Разница между T_K и величиной K в уравнении (8.14) для некоторых веществ

Вещество	$T_K - K$	Вещество	$T_K - K$	Вещество	$T_K - K$	Вещество	$T_K - K$
H ₂	0	Xe	51	C ₆ H ₅ Cl	183,4	n-C ₇ H ₁₆	176
Ar	23,7	Cl ₂	99,7	C ₆ H ₅ I	218,2	CH ₃ COOCH ₃	160,2
N ₂	24	CO ₂	80	изо-C ₅ H ₁₂	127,6	CH ₃ COOC ₂ H ₅	173,4
O ₂	35	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	138,7	n-C ₆ H ₁₄	155,5	CH ₃ COO n-C ₃ H ₇	187,3
Kr	38,7	C ₆ H ₅ F	161,6				

жидкости. В таком расширенном виде поставленная ею задача, наверное, оказалась бы совершенно неразрешимой.

Несмотря на полную искусственность изменений, вносимых в определение приведенных параметров, такой подход к делу в последующие годы увлек довольно многих авторов. Этот прием с настойчивостью применялся к инертным газам, в чем, по-видимому, не было необходимости. С 1936 г. тот же подход (но несколько рационализированный) пропагандировался в статьях Бауера, Сюрдана и некоторых других авторов. Они показали, что если понимать под приведенной температурой отношение

$$\Theta = \frac{T - T_{пл}}{T_K - T_{пл}} \quad (8.15)$$

(где $T_{пл}$ — температура плавления), то это позволяет представить в виде функции Θ некоторые термодинамические величины для весьма различных веществ. Например, упомянутые выше авторы указывают, что отношение молекулярного объема жидкости к ее объему при температуре плавления для многих веществ можно представить такой эмпирической формулой:

$$\frac{v}{v_{пл}} = 1 + 3,36 [1 - (1 - \Theta)^{1/3}]. \quad (8.16)$$

По этому поводу приходится заметить, что: 1) формула эта не имеет какой-либо рациональной основы; она, так сказать, «грубо эмпирична»; 2) она неудобна для вычисления; 3) она не точна и приводит к ошибкам в несколько процентов; 4) авторы проверили ее для небольшого числа веществ. Эта формула и замечания к ней приведены здесь только потому, что аналогичные замечания справедливы и в отношении ряда других формул Бауера, Сюрдана, Мига и некоторых других авторов, применявших (8.15).

Из работ, выполненных с применением вышеуказанного изменения в определении приведенной температуры Θ , наибольший интерес представляют, пожалуй, те, в которых сопоставлена зависимость скорости звука от Θ для разнообразных жидкостей. Однако из исследований, выполненных в 50-х годах Ноздревым, ясно видно, что если вернуться от определения (8.15) к обычным приведенным параметрам, то это существенно обогащает и уточняет все термодинамические заключения в молекулярной акустике. И здесь, как и в других применениях теории соответственных состояний, важной (а для уточнения расчетов и совершенно необходимой) является осторожная, обоснованная классификация веществ на группы термодинамически подобных.

Исследования Бачинского в интересующей нас сейчас области привели его к открытию ряда важных соотношений [$\Gamma - 2$]. Среди них особую известность получил закон вязкости

$$\eta = \frac{c}{v - v_0}. \quad (8.17)$$

Здесь c и v_0 — константы, причем предельный объем v_0 составляет для большинства веществ приблизительно $0,307 v_k$. Закон вязкости отличается не только простотой, но и большой точностью, и потому вокруг него возникла обширная литература. Закон Бачинского для температурной зависимости поверхностного натяжения σ также представляет собой довольно точное и простое соотношение

$$\frac{\sigma^{3/4}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{пар}}} = \text{const.} \quad (8.18)$$

Сегден на основе (8.18) развил учение о парахоре. Установленный Бачинским закон парабола в наиболее рациональном виде может быть представлен так [Г—2]:

$$\pi\omega_{\text{ж}}\omega_{\text{пар}} = \tau^2 + \alpha\tau\sqrt{1 - \tau}. \quad (8.19)$$

Нужно сказать, что уравнение (8.19) еще не получило должного распространения. Недавно был детально проверен и подтвержден закон Бачинского для сжимаемости жидкостей и твердых тел [Г—2]

$$p + K = \frac{L}{v^{\gamma}}. \quad (8.20)$$

Здесь K и L — линейные функции температуры. Формула (8.20) с замечательной точностью охватывает многочисленные измерения Бриджмена по сжимаемости веществ в области от тысячи до 100 тыс. *атм.* Одна из серий работ Бачинского была посвящена исследованию ассоциированных жидкостей.

8.4. Последующее развитие теории соответственных состояний

В последние десятилетия самой характерной чертой исследований по теории соответственных состояний было стремление обосновать и уточнить эту теорию расчетами межмолекулярного взаимодействия. Почти все такие расчеты были основаны на применении молекулярного потенциала Леннарда-Джонса

$$\varphi = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \quad (8.21)$$

где A , B , m и n — постоянные. Этот потенциал, как известно, представляет собой удобное для расчетов упрощение двучленной формулы, хорошо изученной в применении к твердым телам Ми и Грюнейзенем.

Исследования, начатые Ми и Грюнейзенем и позже продолженные многими авторами, с ясностью показали, что формула (8.21) только тогда хорошо аппроксимирует энергию взаимодействия, когда показатель степени m первого члена выбирается в точном согласии с индивидуальными свойствами вещества; при этом число m , вообще говоря, оказывается дробным. Для дальнейшего важно отметить, что при некоторых, видимо допустимых, упрощениях можно указать соотношения, позволяющие вычислить показатель m по критическим параметрам вещества. Это было подтверждено расчетом таких сложных эффектов, как термодинамические аномалии воды, и предвычислением свойств тяжелой воды. Что же касается показателя n , который определяет отталкивание электронных оболочек частиц, то разнообразные экспериментальные данные указывают, что $n=9$ (пока сближение частиц не вызывает деформацию электронных оболочек; в последнем случае $n=18$, что, в частности, объясняет высокую точность закона сжимаемости Бачинского). Это было показано еще в 30-х годах и недавно подтверждено вычислениями, основанными на новых экспериментальных данных.