

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  $\sigma$  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.

Однако для удобства расчетов по Леннард-Джонсу  $m$  и  $n$  в (8.21) принимают за целые числа, чаще всего считая, что  $m = 6$  и  $n = 12$ . Выбор  $m = 6$  подсказан, конечно, предположением, что господствующими межмолекулярными силами являются дисперсионные силы. Понятно, что такой выбор показателей степени крайне «огрубляет» первоначальную формулу, в которой первый член нужно рассматривать как эффективно заменяющий (при малых изменениях  $r$ ) несколько членов молекулярного притяжения с показателями степени  $m_1, m_2, \dots$ , вследствие чего, вероятно, ни для одного из веществ  $m = 12$  привносит, по-видимому, меньшую погрешность, так как при малых давлениях второй член существенно меньше первого.

При применении молекулярного потенциала (8.21) константы  $A$  и  $B$  заменяют двумя другими.  $A$  именно обычно в качестве констант используют: расстояние  $a$ , при котором энергия взаимодействия  $\phi$  равна нулю (считают, что  $a$  — это диаметр молекулы); в качестве второй константы вводят максимальную по абсолютной величине энергию притяжения молекулы  $\epsilon = \phi_{\min}$ ; она соответствует равновесному состоянию, при котором  $r$  имеет значение  $r_0$ , определяемое из условия  $d\phi/dr = 0$ . Учитывая изложенное и полагая, что  $m = 6$  и  $n = 12$ , найдем  $A = 4a^6$  и  $B = 4a^{12}$ , что позволяет (8.21) переписать так:

$$\phi = 4\epsilon \left[ -\left(\frac{a}{r}\right)^6 + \left(\frac{a}{r}\right)^{12} \right]. \quad (8.22)$$

Константы  $\epsilon$  и  $a$  потенциала Леннард-Джонса вводят в выражение конфигурационного интеграла и в другие уравнения статистической механики. В итоге давление, внутреннюю энергию и вообще все термодинамические величины оказывается возможным представить как функцию безразмерных параметров

$$\tau^* = \frac{KT}{\epsilon}, \quad \omega^* = \frac{v}{N_\epsilon a^3}, \quad \pi = \frac{p}{\epsilon/a^3}. \quad (8.23)$$

При сопоставлении полученных соотношений с опытом подбирают такие значения  $\epsilon$  и  $a$ , чтобы в возможно более широкой области состояний вычисленные величины оказались близкими к экспериментальным. Для группы инертных газов и еще некоторых веществ ( $N_2, O_2, CH_4$ ) получается хороший результат. Только для He и  $H_2$  оказалось необходимым ввести еще один, третий, параметр, учитывающий квантовые эффекты (об этом будет сказано ниже).

Значения  $\epsilon$  и  $a$ , полученные указанным образом, приведены в табл. 12.

Таблица 12

Константы уравнения (8.22) для некоторых веществ

Вещество	$N_\epsilon$ , кал/г-моль	$a$ , Å	$a^3$ , Å <sup>3</sup>	Вещество	$N_\epsilon$ , кал/г-моль	$a$ , Å	$a^3$ , Å <sup>3</sup>
Ne	55	2,86	23,4	$N_2$	159	3,75	52,8
Ar	247	3,42	40,0	$N_2O$	438	3,88	58,4
Kr	330	3,66	49,0	$C_2H_6$	458	4,42	86,4
Xe	436	3,95	61,7	$C_2H_4$	408	4,23	75,7
$H_2$	66	2,97	26,2				

Заметим, что если числа, помещенные в первой колонке, разделить на 14,4, то получатся величины  $\epsilon$ , выраженные в  $10^{-15}$  эрг. К сожалению, вычисление тех же констант из опытных данных по вязкости дает для  $\epsilon$  (иногда и для  $a$ ) значения, отклоняющиеся от приведенных на 5—10% (для  $N_2O$

более чем на 20%). При использовании параметров (8.23) и при совмещении термодинамических диаграмм инертных газов приблизительно совпадают и критические точки (исключая He), причем оказывается, что в критическом состоянии параметры (8.23) имеют следующие значения:

$$\tau_k^* \approx 1,26; \quad \omega_k^* = 3,16, \quad \pi_k^* = 0,117. \quad (8.24)$$

Ожидалось, что для всех веществ с неполярными и более или менее сферическими молекулами отношение критических величин к константам молекулярного потенциала будет таким же, как для инертных газов. Однако с нужной точностью это не подтверждается даже для таких газов, как азот и кислород. Так, для азота  $\tau_k^* = 1,33$ ;  $\omega_k^* = 2,96$ . Отступления, составляющие здесь всего 6—7%, быстро возрастают при попытке охватить соотношениями (8.22) — (8.24) вещества с более сложными молекулами.

Были испытаны и применяются другие, более сложные молекулярные потенциалы: Букингема, Корнера, Кирквуда, Штокмайера. Этими потенциалами вводятся три — четыре константы, подбираемые по данным опыта (и, кроме того, дипольный момент молекулы). Нужно сказать, что попытки предвычислить соотношение между критическими величинами и константами молекулярного потенциала (т. е. теоретически вывести соотношения (8.22) и им аналогичные) пока, как правило, оказывались безуспешными. Так, теория, развитая Леннард-Джонсом и Девоншайром, только для  $\tau_k^*$  дала соответствующее опытам значение 1,30, тогда как для  $\omega_k^*$  получилось значение почти в два раза меньше нужного, а для  $\pi_k^*$  — почти в четыре раза большее.

Понятно также, что вследствие сложности и трудоемкости расчетов число изученных такими методами веществ невелико. Тем не менее ввиду большого познавательного значения работы в этом направлении продолжают многими авторами. Из фундаментального обзора этих исследований, составленного Гиршфельдером с соавторами [Б — 9], ясно видно, что прочный успех здесь будет достигнут только тогда, когда хорошими молекулярными моделями удастся раскрыть характерные особенности каждой из групп термодинамически подобных веществ. Стремление же все унифицировать не приносило пользы и обречено на неудачи.

Немало работ было посвящено также выяснению влияния квантовых эффектов на законы соответственных состояний. Оказалось, что это влияние значительно только для самых легких веществ, таких, как изотопы водорода и гелия. Приведенная свободная энергия любого вещества является функцией не только приведенного объема и температуры, но, кроме того, еще и безразмерного квантового параметра  $\Lambda$ :

$$\frac{F}{RT_k} = f(\omega, \tau, \Lambda),$$

где

$$\Lambda = \frac{h}{m^{1/2}} \left( \frac{v_k}{N} \right)^{1/3} (kT_k)^{1/3}. \quad (8.25)$$

Если определены константы  $\epsilon$  и  $a$  молекулярного потенциала (8.21) — (8.22), то квантовый параметр можно представить в виде

$$\Lambda^* = \frac{h}{a \sqrt{m\epsilon}},$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Надо сказать, что в последние десятилетия опять было предпринято немало попыток унифицировать законы соответственных состояний. В большинстве случаев эти попытки сводились к вычислению и построению усредненных диаграмм в приведенных параметрах. На рис. 27 воспроизведена

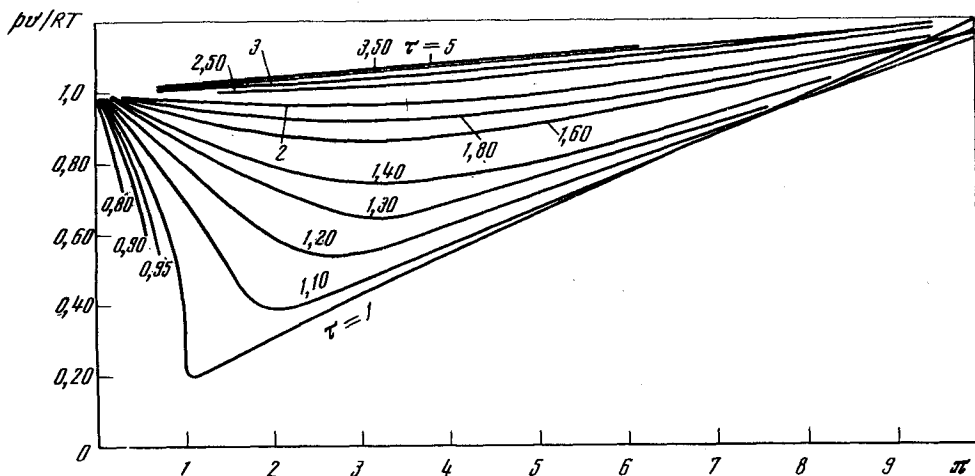


Рис. 27. Зависимость коэффициента сжимаемости газов от приведенных давления и температуры

диаграмма, разработанная Доджем и предназначенная для ориентировочных оценок отношения  $pv/RT$ , т. е. коэффициента отклонения газа от идеального газа. В этой диаграмме усреднены свойства 20 газов при относительно высоких температурах и давлениях. Додж отмечает, что для легких газов, в особенности при больших давлениях, пришлось исказить определение приведенных параметров эмпирическими поправками, похожими на применявшиеся Мейер. Несомненно, что именно для газов усредненные графики наиболее рациональны, так как свойства газов менее различны, чем свойства насыщенных паров или жидкостей. И тем не менее диаграмма Доджа не отличается точностью: для отдельных газов она дает ошибки в несколько процентов, а для аммиака до 15 %.

Аналогичное, но более углубленное и более широкое (по числу графиков) исследование было проведено Хоугеном и Ватсоном<sup>1</sup>. Усредненную диаграмму для отклонения газов от идеальности Хоуген и Ватсон построили только для семи (а не 20, как Додж) газов:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_5H_{12}$ . Это хотя и несколько повысило точность, но не в очень большой мере, так как свойства перечисленных газов существенно различны. По этой диаграмме (в области небольших  $\tau$  и  $\pi$ ), используя термодинамические соотношения, Хоуген и Ватсон построили диаграмму усредненного отступления внутренней энергии реального газа  $U$  от внутренней энергии идеального газа  $U^0$  и аналогичные диаграммы для энтальпии, энтропии и теплоемкости. В качестве примера рис. 28 воспроизводит одну из диаграмм Хоугена и Ватсона. Здесь на оси ординат отложены усредненные отступления энтропии  $S$  реального газа от энтропии идеального газа при тех же  $T$  и  $p$ , а на оси абсцисс даны в логарифмическом масштабе приведенные давления; значения приведенной температуры указаны около каждой кривой. Понятно, что рискованно применять такие диаграммы для веществ, имеющих свойства, сильно отличающие их от упомянутых выше газов, выбранных в качестве стандарта для усреднения. Тем не менее и несмотря на невысокую точность этих диаграмм, они очень полезны для ориентировочных расчетов.

Наряду с описанными диаграммами, построенными по экспериментальным данным, было опубликовано немало диаграмм, где представлены энергия, энтропия и другие величины, вычисленные для реальных газов по фор-

<sup>1</sup> См. О. Хоуген, К. Ватсон. Физико-химические расчеты в технике. М.—Л., Госхимиздат, 1941. (Прим. ред.)

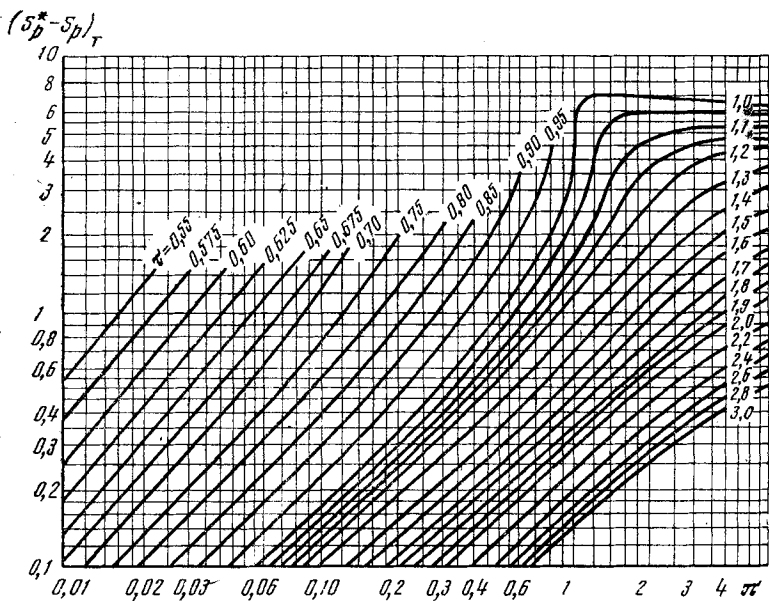


Рис. 28. Зависимость разности энтропий идеального и реального газов от приведенных давления и температуры

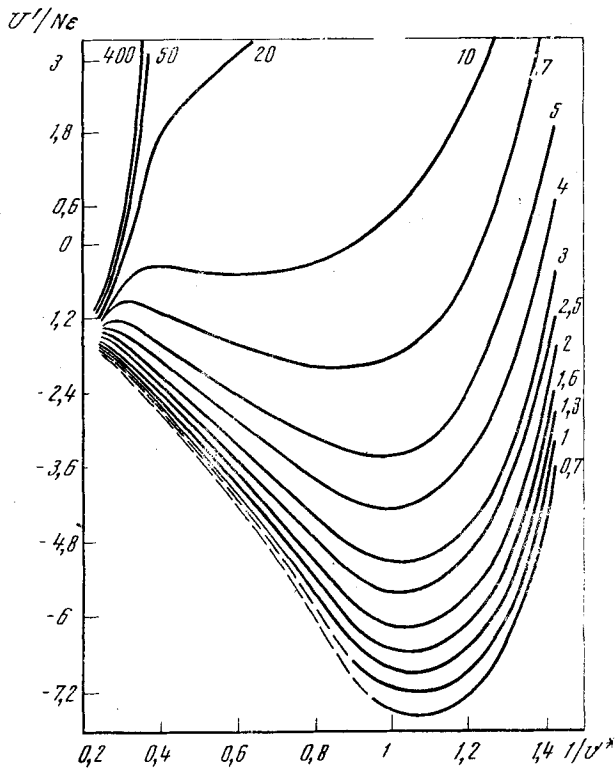


Рис. 29. Зависимость разности внутренней энергии реального и идеального газов от приведенных плотности  $1/\sigma^*$  и температуры  $\tau^*$

мулам статистической механики на основании тех или иных предположений о взаимодействии молекул. Очень многие из них только качественно отображают термодинамические свойства веществ. Их неточность объясняется произвольностью предположений о взаимодействии молекул и упрощениями, которые приходится вносить в уравнения статистической механики. Эти теоретические обобщенные диаграммы еще не пригодны для практического применения, но они интересны тем, что в наглядной форме показывают, как сказываются молекулярное взаимодействие, форма молекул и другие параметры на термодинамических величинах и их зависимости от приведенных параметров.

На рис. 29 дан пример одной из таких диаграмм, а именно зависимости разности внутренних энергий реального и идеального газов от приведенной плотности при разных приведенных температурах  $\tau^*$ ; эта зависимость была определена Гиршфельдером и Кертисом по уравнению состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра (см. [Б — 9]). Здесь использованы приведенные параметры, определенные по (8.23). О неточности именно этих расчетов уже было сказано выше в связи с уравнением (8.24). Но хотя диаграмма и несовершенна, она заслуживает внимательного изучения. Видно, как при невысоких температурах преобладает молекулярное притяжение (и для средних плотностей особенно сильно) и как при высоких температурах начинает резко сказываться преобладание энергии молекулярного отталкивания.

Теоретическими расчетами были разработаны и весьма важные для применения диаграммы и таблицы; но они вычислялись уже без всяких усреднений, а, напротив, с самым детальным учетом всех индивидуальных особенностей вещества (в частности, по оптическим данным). Такие диаграммы и таблицы в области очень высоких температур оказались необходимыми, например для расчета ракетных топлив. Для плотностей, при которых межмолекулярное притяжение не играет решающей роли, проделанные трудоемкие вычисления, видимо, обеспечили необходимую точность. Но совсем неточными остались предвычисления критических величин. К сожалению, удовлетворительное вычисление критических величин для веществ, критическое состояние которых не изучено экспериментально, по-прежнему остается нерешенной задачей.

### 8.5. Заключение из сделанного обзора

Практическое значение теории соответственных состояний велико, потому что на основе экспериментального изучения термодинамических свойств одного из каких-либо веществ можно с достаточной точностью предсказать свойства ряда других веществ, более или менее сходных с изученным экспериментально. Поэтому интерес к рассматриваемой теории непрерывно возрастает по мере увеличения числа известных нам веществ и, понятно, также по мере повышения точности предсказаний. В начале нашего века были известны десятки тысяч веществ. Термодинамические свойства всех этих веществ не могли быть изучены экспериментально. И это уже делало теорию соответственных состояний практически важной. В настоящее время число известных науке различных химических веществ превысило 3,5 миллиона. Поэтому теперь уточнение теории соответственных состояний стало особенно и безотлагательно необходимым.

Но как может быть достигнуто серьезное уточнение этой теории? Мне кажется, что все ее предыдущее развитие с ясностью указывает единственно возможный путь. Нужно отказаться от попыток искусственной унификации теории, которые постоянно приводили только к утрате точности предсказаний. Нужно понять и отчетливо констатировать, что предсказания теории точны и полезны, когда они относятся к веществам, которые в некотором особом смысле термодинамически сходны, термодинамически подобны. Стало быть, нужно прежде всего изучить достаточно надежные условия этого осо-