

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 τ^* ; 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-

бого подобия веществ, т. е. определить и исследовать безразмерные величины, являющиеся критериями термодинамического подобия. И вслед за этим, руководствуясь выявленными критериями подобия, необходимо все практически интересующие нас вещества дифференцировать на группы термодинамически подобных веществ. Тогда перед экспериментатором определится совершенно ясная задача: обстоятельно исследовать по одному представителю каждой группы веществ. Свойства всех остальных веществ той же группы легко можно будет вывести расчетным путем. (Экономия труда исследователя, которая будет достигнута таким образом, неисчислима!) Никакое другое заключение, мне кажется, не было бы оправдано ни историей развития теории соответственных состояний, ни современным положением физики и химии.

Но возникает вопрос, а возможно ли термодинамическое подобие веществ во всей области их существования? Опять-таки, опираясь прежде всего на уроки прошлого, приходится на поставленный вопрос ответить отрицательно. Термодинамическое подобие, за редким исключением, не наблюдается для двух каких-либо сравниваемых веществ во всей области состояний. Вещества оказываются подобными или в своих газообразных состояниях, или в виде сжатых жидкостей, или в кристаллическом состоянии. Этот факт имеет фундаментальное значение и для выявления условий подобия, и для дифференциации веществ на группы.

По-видимому, необходимо различать по крайней мере три области, где может наблюдаться подобие. Прежде всего, область газа, насыщенного пара и равновесной с паром жидкости. Эту область по справедливости следовало бы назвать *ван-дер-ваальсовской*. Делителями подобия для параметров состояния здесь несомненно должны служить критические величины и без каких-либо к ним корректив, увлекающих на путь призрачной унификации. Может оказаться, что ван-дер-ваальсовская область в целом даже слишком широка для строгой классификации веществ. А именно может обнаружиться, что некоторые вещества, подобные в состояниях сжатого газа, окажутся не сходными по свойствам насыщенного пара или ортобарических плотностей. Тогда возникнет необходимость разбить ван-дер-ваальсовскую область на две-три зоны.

В кристаллическом состоянии подобие или несходство веществ может обнаруживаться совершенно независимо от того, наблюдается ли оно или нет в ван-дер-ваальсовской области. Вследствие высокой концентрации частиц здесь свойства веществ определяются кристаллохимическими закономерностями, анизотропностью молекулярных полей и квантовыми эффектами, такими, например, как вырожденное состояние электронного газа в металле. Критические величины никак не могут здесь служить мерилем приведенных параметров. Роль приведенной температуры здесь играет характеристическая температура по Дебаю. И всю эту область естественно назвать *дебаевской*. В теории соответственных состояний ее нужно рассматривать совершенно отдельно от ван-дер-ваальсовской области.

Имеется еще одна почти не изученная в теории соответственных состояний область — это жидкости и твердые изотропные (в частности, поликристаллические) вещества при очень больших давлениях, порядка тысячи — ста тысяч и более атмосфер. Исследования Бриджмена при указанных давлениях были охвачены, как уже упоминалось, замечательным по простоте и точности законом Бачинского (8.20). Ни в какое сравнение с законом Бачинского нельзя поставить громоздкие формулы сжимаемости, предложенные самим Бриджменом, так же как и формулы Тайта, Кирквуда и Ричардсона.

К сожалению, все имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по сильно сжатым жидкостям лежат в слишком узком температурном интервале, и поэтому пока остается неясным, каковы приведенные параметры для указанной области.

Мне кажется, что из сделанного выше обзора развития теории соответственных состояний напрашивается еще одно заключение. А именно, в последующем нужно отказаться от попыток связывать эту теорию с каким-либо конкретным уравнением состояния. Понятно, что не приходится возражать против того или иного использования уравнений состояния типа уравнений Леннарда-Джонса и Девоншайра, как и любого другого с более или менее строго вычисленными вириальными коэффициентами. Но рассматривать законы соответственных состояний как следствие одного из этих уравнений и на этом основании для определения приведенных параметров пользоваться вместо критических величин константами молекулярного потенциала — в этом нет необходимости; такой подход ведет только к бесполезным пересчетам; он не дает ничего нового, ничего интересного и только затрудняет сопоставление таблиц и диаграмм, полученных разными авторами.

Теория соответственных состояний — это метод подобия в термодинамике, и поэтому, аналогично применению метода подобия в других разделах физики, эта теория не нуждается в каком-либо ином обосновании, кроме анализа в аспекте размерно-основных дифференциальных уравнений, т. е. в данном случае уравнений, формулирующих первое и второе начала термодинамики.

8.6. Условия термодинамического подобия

Пусть A и A' — вещества, термодинамически подобные в ван-дер-ваальсовской области. Это значит, что в пределах указанной области любому состоянию A (p, v, T, U, S) соответствует такое состояние A' , что его параметры и термодинамические величины получаются умножением тех же параметров и величин A на множители i , постоянные в области подобия:

$$p' = i_p p, \quad v' = i_v v, \quad T' = i_T T, \quad (8.26)$$

где

$$i_p = \frac{p'_k}{p_k}, \quad i_v = \frac{v'_k}{v_k}, \quad i_T = \frac{T'_k}{T_k}.$$

Поскольку энергия, энтропия и термодинамические потенциалы представляют собой величины разностные, то, чтобы распространить на них выражение (8.26), нужно сделать соглашение о выборе начального состояния, к которому эти величины мы будем относить. Оперировать с «абсолютными» значениями этих величин, т. е. избрать в качестве начального состояния кристалл при $T = 0^\circ \text{K}$ и $p = 0$, в данном случае нельзя, так как подобие веществ в ван-дер-ваальсовской области, как правило, не распространяется на их кристаллическое состояние. По той же причине рискованно было бы принять в качестве начального состояния тройные точки. Для подавляющего большинства веществ это практически точки плавления, а у веществ, подобных в ван-дер-ваальсовской области, при понижении температуры до уровня, близкого к кристаллизации, подобие становится все менее совершенным. Это происходит потому, что у сильно охлажденной жидкости наблюдается упорядоченное размещение молекул, которое сближает строение жидкости со строением кристалла. Кроме того, желательно (вернее, даже необходимо), чтобы начальные состояния были соответственными состояниями, а тройные точки, как правило, недостаточно точно удовлетворяют этому условию.

Вследствие сказанного поневоле приходится избрать в качестве начального состояния некое идеализированное состояние жидкости, затвердевшей аморфно и охлажденной до $T = 0^\circ \text{K}$. Тогда

$$U' = i_U U, \quad S' = i_S S, \quad C'_v = i_C C_{v,1} \quad (8.27)$$