

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

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

где

$$i_U = \frac{U'_K}{U_K}, \quad i_S = \frac{S'_K}{S_K}, \quad i_C = \frac{(C'_v)_K}{(C_v)_K}. \quad (8.28)$$

Обратимся теперь к основному уравнению термодинамики в его простейшем виде, написанному для тела A' :

$$T'dS' = dU' + p'dv'.$$

Легко видеть, что это уравнение переходит в такое же для тела A только тогда, когда вследствие соотношений (8.26) и (8.28) справедливо равенство

$$i_T i_S = i_U = i_p i_v. \quad (8.29)$$

Это — первое и основное условие термодинамического подобия. Его можно упростить, сделав предположение (и, кажется, единственно возможное) об энтропиях в соответственных состояниях: примем, что термодинамические вероятности молей подобных друг другу веществ в соответственных состояниях равны, а следовательно, равны и энтропии. Какое-либо другое предположение о термодинамических вероятностях соответственных состояний вряд ли возможно, так как оно, по-видимому, закрывало бы дорогу к статистическому пониманию термодинамического подобия. Но если $i_S = 1$, то

$$\frac{i_T}{i_p i_v} = 1, \quad \frac{i_U}{i_T} = 1, \quad (8.30)$$

т. е. (применяя обозначение *idem* — лат. «то же самое») условия термодинамического подобия можно записать так:

$$\frac{\mathcal{R}T'_K}{p'_K v'_K} = \text{idem}, \quad \frac{U'_K}{RT'_K} = \text{idem}. \quad (8.31)$$

Первое из них означает равенство критериев Юнга. Оно, однако, не является достаточным условием. Второе условие в виде (8.31) практически нелегко использовать, так как вычисление внутренней энергии вещества в критической точке, да еще по отношению к упомянутому идеализированному состоянию, дело не простое¹.

Чтобы получить практически более удобное условие подобия, рассмотрим уравнение Клапейрона — Клаузиуса для теплоты парообразования L' вещества A'

$$L' = (v'_{\text{пар}} - v'_{\text{ж}}) T' \frac{dp'}{dT'}. \quad (8.32)$$

Для перехода к нештрихованным параметрам подставим сюда (8.26) и примем во внимание (8.30). Поскольку то же самое уравнение справедливо и для A , мы видим, что в соответственных состояниях отношения теплот парообразования к абсолютной температуре для термодинамически подобных тел одинаковы:

$$\left(\frac{L}{RT} \right)_{\tau, \pi} = \text{idem}. \quad (8.33)$$

¹ Любопытно отметить что для веществ, у которых второй критерий равен нулю, т. е. у которых молекулярно кинетическая энергия в критическом состоянии равна энергии молекулярного взаимодействия, справедливо уравнение состояния

$$p + \frac{a}{v^{1,69}}(v - b) = RT.$$

Для них критерий Юнга J получается равным 3,65, что близко к значению J для Cl_2 , CO_2 , N_2O , PH_3 , циклогексана и некоторых других веществ.

Газовая постоянная здесь введена в знаменатель для того, чтобы иметь дело с безразмерным отношением. Указанное отношение представляет собой прирост энтропии при парообразовании (деленный на R); поэтому (8.33), собственно, прямо следует из сделанного выше предположения о равенстве энтропии в соответственных состояниях для термодинамически подобных веществ.

Много десятков лет формулу (8.33) рассматривали как относящуюся к кипению под атмосферным давлением. Особенно обстоятельно она была изучена Трутоном и позже Нернстом, Вартенбергом, Кистяковским и другими исследователями. Нормальная точка кипения многих веществ близка к $\frac{2}{3} T_k$ (правило Гульберга — Гюи), т. е. приведенные температуры кипения этих веществ при $p = 1 \text{ атм}$ более или менее одинаковы. В меру этого применение формулы (8.33) для нормальных точек кипения, т. е. как *правила Трутона*, становится допустимым и подтверждается опытом: у многих веществ прирост энтропии при парообразовании под атмосферным давлением имеет одно и то же значение:

$$S_{\text{пар}} - S_{\text{ж}} = \frac{L}{T_{\text{кип}}} \approx 21 \text{ кал/моль.} \quad (8.33')$$

Примером могут служить вещества, перечисленные в табл. 13 (кроме них, имеется еще и много других с таким же приблизительно значением «константы Трутона»).

Таблица 13

Приведенная температура кипения $\tau_{\text{кип}}$ и молярная энтропия испарения $L/T_{\text{кип}}$ некоторых жидкостей

Вещество	$\tau_{\text{кип}}$	$L/T_{\text{кип}}$, кал/моль	Вещество	$\tau_{\text{кип}}$	$L/T_{\text{кип}}$, кал/моль
C_6H_6	0,63	21,0	$HCOOC_2H_5$	0,644	22,0
C_6H_5F	0,64	21,2	$HCOO \textit{н-}C_3H_7$	0,659	21,7
C_6H_5Cl	0,64	21,1	$HCOO \textit{изо-}C_4H_9$	0,675	21,7
C_6H_5Br	0,64	21,1	CH_3COOCH_3	0,652	22,2
C_6H_5J	0,64	(20,4)	$CH_3COOC_2H_5$	0,67	21,7
C_6H_{12}	0,63	20,6	$C_2H_5COOCH_3$	0,666	21,9
$C_6H_5CH_3$	0,645	20,8	$C_2H_5COOC_2H_5$	0,669	21,7
$SbCl_3$	0,624	21,1	$\textit{н-}C_3H_7COOCH_3$	0,677	21,5
$SnCl_4$	0,654	21,3	$\textit{н-}C_3H_7COOC_2H_5$	0,67	21,9
CCl_4	0,63	20,4	$\textit{изо-}C_3H_7COOCH_3$	0,677	21,5
$CHCl_3$	0,623	21,0	$(C_2H_5)_2S$	0,654	20,7
$(C_2H_5)_2O$	0,65	20,3	$(C_2H_5)_2NH$	0,662	20,1
$HCOOCH_3$	0,624	22,2			

Мы видим, что здесь сопоставлены вещества, кипящие под атмосферным давлением при близких приведенных температурах $\tau = 0,62 \sim 0,67$. Для некоторых из перечисленных веществ (например, для галоидных производных бензола и некоторых сложных эфиров) нормальные точки кипения в шкале приведенных температур почти совпадают ($\tau = 0,64 \sim 0,65$). К тому же у этих веществ и критические давления различаются сравнительно мало ($p_k = 40 \sim 60 \text{ атм}$). Для таких веществ нормальные точки кипения почти отвечают соответственным состояниям, да к тому же упомянутые вещества термодинамически почти подобны друг другу (что уже и было отмечено выше при обсуждении табл. 9). Таким образом, в указанных случаях сопоставление энтропий парообразования при

$p = 1$ атм почти удовлетворяет требованиям применимости формулы (8.33').

Но если вещества термодинамически не сходны с перечисленными и (или же) приведенные температуры кипения, и приведенные давления у них имеют совсем другие значения, то по той же формуле (8.33') «константы Трутона» для таких веществ могут оказаться больше или меньше, чем 21,0 кал/моль. Так, у органических кислот энтропия парообразования при 1 атм составляет 15 — 18 кал/моль, а у спиртов 25—28 кал/моль. Примеры такого рода представлены в табл. 14.

Таблица 14

Приведенная температура кипения $T_{кип}$ и мольная энтропия испарения $L/T_{кип}$ некоторых жидкостей

Вещество	$T_{кип}$	$L/T_{кип}$, кал/моль	Вещество	$T_{кип}$	$L/T_{кип}$, кал/моль
Ne	0,614	16,3	CH ₃ COOH	0,658	14,9
Ar	0,579	17,8	C ₂ H ₅ COOH	0,676	17,7
Xe	0,567	18,3	NH ₃	0,591	23,6
N ₂	0,618	17,3	H ₂ O	0,576	28,3
O ₂	0,584	18,1	NO	0,680	27,5
F ₂	0,596	18,5	CH ₃ OH	0,657	25,0
CO	0,614	17,1	C ₂ H ₅ OH	0,681	27,1
CH ₄	0,586	18,2	C ₃ H ₇ OH	0,692	26,7
C ₂ H ₆	0,606	18,0			
HCOOH	—	14,8			

Многие авторы пытались «уточнить» правило Трутона (8.33') или, вернее, «расширить» его на все вещества. С этой целью было предложено около 20 формул. Из них Улих считает лучшей формулу Вартенберга

$$S_{пар} - S_{ж} = L/T_{кип} = 7,4 \lg T_{кип} + 2,0. \quad (8.34)$$

По этой формуле при $T_{кип} \approx 300^\circ$ получается $\Delta S_{исп} \approx 20$ кал/моль; для низкокипящих веществ $\Delta S_{исп} \approx 15 \div 17$ кал/моль и для высоких $T_{кип}$ $\Delta S_{исп} > 25$ кал/моль.

Большую известность приобрела также формула Кистяковского

$$L/T_{кип} \approx 4,57 \lg (82 T_{кип}). \quad (8.35)$$

Из сказанного выше, однако, ясно, что подобные попытки «уточнить» или «расширить» правило Трутона не имеют под собой реальной почвы; они не оправданы физическим смыслом исходного соотношения (8.33').

Выражение (8.33) означает только то, что энтропии испарения $\Delta S_{исп}$ одинаковы для термодинамически подобных тел, когда мы сопоставляем их соответственные состояния. На указанное выражение можно смотреть так же, как на определение одного из критериев подобия (будем называть его *критерием Трутона*). Использование этого, казалось бы, удобного критерия затруднено, однако, тем, что он достаточно точен только для веществ, имеющих одинаковую в приведенных параметрах зависимость давления насыщенного пара от температуры.

На рубеже нашего века многие считали, что такая общая для всех веществ зависимость давления насыщенного пара от приведенной температуры

существует и определяется уравнением Ван-дер-Ваальса

$$-\lg \pi_{\text{пар}} = f \left(\frac{1}{\tau} - 1 \right), \quad (8.36)$$

где f — предполагавшаяся универсальная константа; в действительности эта величина далеко не одинакова для разных тел ($f \approx 2,1 \div 4,2$)⁴. Поскольку величина f не одинакова для разных веществ, а по (8.36) f входит в показатель степени, то для термодинамически несходных веществ при равных τ значения $\pi_{\text{пар}}$ оказываются подчас весьма различающимися. Ван Лаар установил и исследовал параллелизм между константой Трутона (8.33') и величиной f . Но вследствие неточности (8.33') это уже не могло иметь практического значения.

А уравнение (8.36) действительно не является точным. Даже если попытаться для какого-либо рассматриваемого вещества выбрать наиболее подходящие значения f , то оказывается, что нужно еще считать величину f зависящей от τ (имеющей минимум примерно при $\tau = 0,8$). Формулы, выявляющие эту $f = f(\tau)$ и, так сказать, дополняющие уравнение (8.36), были предложены Цедербергером и другими. Но формулы эти опять-таки оказались недостаточно точными и довольно громоздкими. Если же считать f индивидуальной постоянной вещества, то вычисление по (8.36) приводит к значительным ошибкам, составляющим иногда (например, для Ag, H₂, O₂) вблизи нормальных точек кипения 20—30%. В логарифмическом графике, который мог бы иллюстрировать уравнение (8.36), такие неточности будут малозаметными, но различие f для разных веществ проявится в неодинаковом для них наклоне кривых, которые должны были бы быть прямыми.

Величина f , если считать ее постоянной, может быть определена из (8.36), как это делал Надеждин, по нормальной точке кипения в абсолютной шкале $T_{\text{кип}}$, по критической температуре $T_{\text{к}}$ и критическому давлению $p_{\text{к}}$:

$$f = \frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{к}} - T_{\text{кип}}} \lg(p_{\text{к}}), \text{ атм.} \quad (8.37)$$

Для выражения зависимости давления насыщенного пара от температуры было предложено около 300 формул [В—12]. Некоторые из них заслуженно получили широкое применение. Но такой формулы, которая была бы удобнее, чем (8.36), для классификации веществ на группы термодинамически подобных и значительно точнее, чем (8.36), до недавнего времени не было. Решение этой задачи было в некоторой мере продвинуто диссертацией Н. И. Мельниченко.

В свете всей описанной ситуации приходится только удивляться, что длительно многие исследователи пытались «уточнить» или «расширить» правило Трутона (8.33') в духе соотношений (8.34) и (8.35) вместо того, чтобы, следуя смыслу критерия (8.33), использовать значения $\Delta S_{\text{исп}}$ для уточнения термодинамической классификации веществ.

Среди множества химических соединений всегда можно найти такие, которые как бы подтверждают (8.34) или (8.35). Но обнаруживаются также и такие, которые опровергают эти выражения.

С большой пользой правило Трутона было проверено Герцем. Он выполнил расчеты и сопоставил $\Delta S_{\text{исп}}$ для $\tau = 2/3, 3/4$ и $9/10$. В том же аспекте исследовал это правило В. А. Киреев, сделавший ряд интересных выводов.

Обратимся еще раз к формуле (8.36). Она занимает своеобразное положение среди других формул теории соответственных состояний. Формулу (8.36) можно вывести из вполне точного уравнения Клапейрона — Клау-

⁴ Значения f приведены в т. 10 «Handbuch der Physik», стр. 189 и в справочниках.

зиуса (4.22)

$$L = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) T \frac{dp}{dT},$$

если (имея в виду температуры, низкие в сравнении с критической) считать, что допустимо: 1) пренебречь величиной $v_{\text{ж}}$ в сравнении с $v_{\text{пар}}$; 2) заменить $v_{\text{пар}}$ через RT/p ; 3) рассматривать теплоту парообразования L как величину, не зависящую от температуры (L_0). Тогда получаем

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T p (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})} \approx \frac{L_0}{RT^2}.$$

Если теперь, несмотря на сделанные допущения, которые совершенно несправедливы при высоких T и абсурдны при T , близких к $T_{\text{к}}$, мы все же рискнем проинтегрировать это уравнение от T до $T_{\text{к}}$, то как раз и получим формулу Ван-дер-Ваальса (8.36):

$$\ln \frac{p}{p_{\text{к}}} = - \frac{L_0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{к}}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{L_0}{RT_{\text{к}}} \left(\frac{T_{\text{к}}}{T} - 1 \right).$$

Получилось также выражение для постоянной f , которую можно вычислить, пользуясь правилом Трутона, если учесть, что для многих веществ приближенно $T_{\text{кип}} \approx 2/3 T_{\text{к}}$:

$$2,30 f = \frac{L_0}{RT_{\text{к}}} = \frac{L_0}{T_{\text{кип}}} \frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{к}}} \frac{1}{R} \approx 21 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} \approx 7.$$

Отсюда следует, что $f \approx 3,05$, что соответствует среднему значению f , полученному применением формулы (8.36), которая хотя и не очень точна, но и не так плоха, как следовало бы ожидать по приведенному выводу ее.

Создается парадоксальное положение: упрощения, перечисленные выше, не только исключают переход к температурам, близким к критической, но означают, в сущности, полное игнорирование характерных свойств вещества на граничной кривой жидкость — пар. И тем не менее именно эти упрощения приводят к довольно универсальной формуле (8.36). Как это объяснить? Видимо, ошибки, вносимые «непозволительными» упрощениями, каким-то образом взаимно компенсируют друг друга. Но почему и как происходит такая компенсация, это, к сожалению, еще недостаточно изучено, хотя вопрос, несомненно, заслуживает внимательного анализа, в особенности в аспекте статистической механики.

Пока затронутый вопрос не решен с достаточной ясностью, упрощения такого рода, естественно, вызывают крайнее недоверие, тем более что в некоторых случаях они приводят к совершенно очевидным нелепостям. Об этом приходится говорить потому, что такой метод продолжают применять. Даже в самые последние годы он оказался использован, к сожалению, как основной метод для вычисления критических величин в одном из фундаментальных трудов по расчету термодинамических свойств веществ.

По формуле (8.36) в критической точке, т. е. при $\tau = 1$,

$$\left(\frac{d\pi}{d\tau} \right)_{\text{к}} = \frac{T_{\text{к}}}{p_{\text{к}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{к}} \approx f_e, \quad (8.38)$$

где $f_e = 2,30 f$. Указанная производная была вычислена для ряда веществ Надеждиным, Дитеричи и другими исследователями. Действительно оказалось, что во многих случаях она близка к 7 и имеет разброс приблизительно такой же, как и f_e : от 5,0 до 10,0. Естественно, для термодинамически сходных веществ производная (8.38) одинакова. Поэтому эту производную или более или менее точное выражение ее через f_e , вычисленное по (8.37), можно рассматривать как один из критериев подобия (критерий Дитеричи);

он практически, конечно, менее удобен, чем критерий Трутона (8.33), но зато отчетливее определяет принадлежность вещества к той или иной группе термодинамически подобных веществ. Здесь, впрочем, нужно подчеркнуть, что даже ограниченное подобие веществ, например только в отношении общего вида кривых $\pi_{\text{пар}} = F(\tau)$, нельзя установить по совпадению всего лишь одного критерия; подобие будет наблюдаться, если, кроме совпадения f_e , совпадают также (или близки) приведенные температуры плавления ($\tau_{\text{пл}}$), т. е., иначе говоря, должны совпадать или быть близкими температурные интервалы (в приведенной шкале) существования жидкости.

Нужно сказать, что вследствие несовершенства формулы (8.36) значения производной (8.38), вычисленные по экспериментальной кривой зависимости давления пара от температуры, в действительности далеко не всегда совпадают со средними значениями f_e в формуле (8.36) или вычисленными по (8.37). В некоторых случаях (в частности, например, для диэтилового эфира) они отличаются на 10—15%. Поэтому при разработке детальной, строгой классификации веществ соотношение (8.38) правильно было бы расчленить на два относительно независимых условия подобия:

$$\begin{aligned} f &= \text{idem}, \\ \frac{T_{\text{к}}}{p_{\text{к}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{к}} &= \text{idem}. \end{aligned} \quad (8.39)$$

Первое из этих выражений справедливо было бы назвать *критерием Ван-дер-Ваальса — Надеждина*, второе — *критерием Дитеричи*.

Рассмотрим еще несколько соотношений подобия. Для термодинамически подобных веществ должны (именно вследствие их подобия) совпадать зависимости приведенных объемов жидкости на граничной кривой от температуры: $\omega_{\text{ж}} = f(\tau)$ и, стало быть, должны совпадать и производные $d\omega_{\text{ж}}/d\tau$. Но $d\omega/d\tau = T_{\text{к}}/v_{\text{к}} \cdot dv/dT$. Значит, на граничной кривой для подобных веществ в соответственных состояниях

$$\frac{T_{\text{к}}}{v_{\text{к}}} \frac{dv}{dT} = \text{idem}. \quad (8.40)$$

При подобии тел во всей ван-дер-ваальсовской области величина $\alpha^* T_{\text{к}}$, где α^* — коэффициент объемного теплового расширения, также должна быть для этих тел в соответственных состояниях одинаковой. Действительно, для двух веществ имеем $(\alpha^* T_{\text{к}})' = \frac{1}{v'} \frac{dv'}{dT} T_{\text{к}}$ и при подстановке сюда соотношений (8.26) множители подобия i сокращаются, что и дает для двух веществ $(\alpha^* T_{\text{к}})' = \alpha^* T_{\text{к}}$. Таким образом, при широком подобии тел (а не только на граничной кривой) в их соответственных состояниях¹

$$\alpha^* T_{\text{к}} = \text{idem}, \quad (8.41)$$

Оба указанных соотношения проверялись Де Гееном, Ван-дер-Ваальсом и Надеждиным и позже другими авторами. При этом, как и следовало ожидать, обнаружилось, что оба соотношения хорошо подтверждаются внутри определенных групп веществ. Например, Надеждин показал, что для сложных эфиров (8.40) выполняется с большой точностью. Вообще формула (8.40) оказывается справедливой, когда сопоставляются вещества с одинаковыми или близкими критериями Трутона (8.33) и с одинаковыми критериями Матиаса (т. е. с одинаковыми постоянными в законе диаметров). Что же касается формулы (8.41), то она оправдывается в пределах, по-ви-

¹ Если обе части (8.41) умножить на τ , то видно, что справедливо также $\alpha^* T = \text{idem}$.

димому, тех групп веществ, для которых одинаковы критерии Юнга, а также и Трутона, и близки приведенные температуры плавления. Поэтому (8.40) и (8.41) не приходится рассматривать как независимые условия подобия.

Рассмотрим еще отношение модуля всесторонней упругости P (4.5) к критическому давлению (или, что то же, произведение сжимаемости на p_k). При подстановке в выражение $-\frac{1}{p_k} v' \left(\frac{\partial p'}{\partial v'} \right)_T$ соотношений (8.26) множители подобия i тоже сокращаются, как и при выводе (8.41). Поэтому для термодинамически подобных тел в их соответственных состояниях

$$P_T/p_k = \text{idem.} \quad (8.42)$$

Хотя эта закономерность была подмечена столь же давно, как и (8.41), но кажется, что она еще недостаточно изучена и все еще мало используется. Нужно было бы прежде всего испытать (8.42) как условие подобия для не сильно сжатых жидкостей. Это формула является, по-видимому, одной из немногих, которые в какой-то мере охватывают не только ван-дер-ваальсовскую область, но также и бриджменовскую и даже дебаевскую.

Объем изложения не позволяет остановиться здесь на соотношениях для теплоемкостей, вязкости, поверхностного натяжения, скорости звука и других величин.

8.7. О подобии в дебаевской области

Критическая точка характеризует предел сосуществования жидкости и пара, и понятно, что свойства кристаллические тел никак не отражаются на значении T_k , p_k и v_k . Поэтому для определения приведенных параметров твердых тел и в особенности монокристаллов критические величины совершенно не пригодны. Но температура плавления $T_{пл}$ зависит от межатомных взаимодействий строения кристалла. Вследствие этого естественно, что она фигурирует в некоторых соотношениях подобия твердых тел. Например, температура плавления входит в одну из самых давних закономерностей — в правило Пиктэ

$$\alpha T_{пл} = \text{idem.} \quad (8.43)$$

Пиктэ изучил и пытался уточнить его в 1879 г. Но еще за три года до него Де Геен опубликовал таблицы, подтверждающие (8.43). Грюнейзен показал, что в (8.43) под α нужно понимать средний коэффициент теплового расширения от 0°K до $T_{пл}$:

$$\frac{v_{пл} - v_{0 \cdot \text{K}}}{v_{0 \cdot \text{K}}} = \int_0^{T_{пл}} \alpha dT = \bar{\alpha} T_{пл} = \text{idem.} \quad (8.43')$$

В таком виде правило Пиктэ для монокристаллов было теоретически выведено Тарасовым на основе двучленной формулы межатомного взаимодействия (8.21), и на основе очень убедительной динамической трактовки температуры плавления Тарасов вычислил константу Пиктэ для ионных кристаллов. Вслед за этим правило Пиктэ было детально проверено Клеммом, Билтцем и другими исследователями. В итоге с ясностью обнаружилось, что величину $\alpha T_{пл}$ можно рассматривать как один из критериев термодинамического сходства кристаллических тел («критерий Пиктэ»). Это видно из табл. 15.

Критерий $\alpha T_{пл}$ в значительной мере зависит от строения кристаллической решетки, но также и от энергии межчастичного взаимодействия и ее изменения при тепловом расширении. Поэтому, аналогично тому, как в ван-дер-ваальсовской области для подобия тел необходимо сочетание нескольких