

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

Константы Пиктэ для некоторых веществ

Вещество	$\bar{\alpha}T_{пл}$	Вещество	$\bar{\alpha}T_{пл}$
Металлы		Тетрагалогениды	
Li, Na, K, Rb, Cs ¹	0,083—0,088	CCl ₄ , CBr ₄ , SiCl ₄ , SiBr ₄ , TiCl ₄ , SnCl ₄ , SnBr ₄ , SnI ₄	0,11—0,12
Cu, Ag, Fe, Co, Ni ²	0,064—0,068		
Ti, Au, Pt, Os	0,053—0,055	Органические кислоты в кристаллическом состоянии (одна группа) и некоторые спирты (бензидовый и др.)	0,07—0,08
Be, Mg, Zn ³	0,061—0,063	Органические кислоты, ² (другая группа)	0,13—0,14

¹ Пространственно-центрированная кубическая решетка (A2).

² Гранецентрированная кубическая решетка (A1).

³ Гексагональная решетка (A3).]

совпадающих для этих тел критериев подобия, так и в дебаевской области одинаковое значение величин $\alpha T_{пл}$ еще не является достаточным основанием, чтобы признать кристаллические вещества термодинамически подобными друг другу.

Место, которое занимает в ван-дер-ваальсовской области критическая температура, принадлежит в дебаевской области не температуре плавления, а характеристической температуре Θ , которую можно вычислить, пользуясь формулой Дебая:

$$\Theta = \frac{h}{k} \bar{u} \sqrt[3]{\frac{3N_A i}{4\pi v}}, \quad (8.44)$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана, N_A — число Авогадро, i — число атомов в молекуле, v — мольный объем и \bar{u} — некоторая средняя скорость распространения колебаний, определяемая соотношением

$$\frac{\bar{u}^3}{u^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3} \right); \quad (8.45)$$

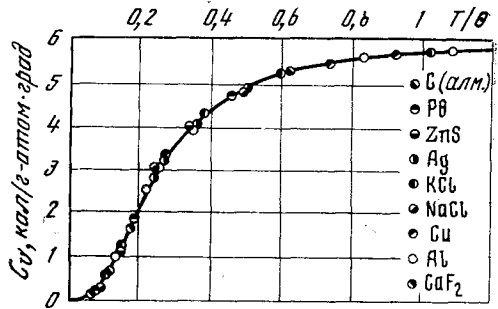
здесь u_t — скорость распространения поперечных колебаний и u_l — то же продольных.

Как известно, квантовая теория твердых тел позволяет вычислить все основные термодинамические величины (энергию, энтропию, свободную энергию, теплоемкости) твердых тел как функции приведенной температуры T/Θ . (Эти формулы и таблицы к ним даны в гл. V.)

Обычно характеристическую температуру определяют сопоставлением теоретических кривых с экспериментальными данными. Чаще всего такое сопоставление проводят по кривым для теплоемкостей. Как видно из рис. 30, изохорная теплоемкость C_v является однозначной функцией T/Θ для различных веществ; если бы мы нанесли на этот график данные для Hg, Cd, Na и Tl, то убедились бы, что они также лежат на общей кривой, расположенной несколько выше приведенной.

Нужно сказать, что характеристические температуры, определенные по наилучшему согласию вычисленных и экспериментальных величин C_v , иногда весьма заметно (на 5—10%) расходятся со значениями Θ , которые получаются из упругих постоянных по формуле (8.44). Так, для меди из сопоставления кривых найдено $\Theta = 315$, тогда как по (8.44) $\Theta = 340 \div 350$.

Рис. 30. Зависимость изохорной теплоемкости различных веществ от приведенной температуры T/Θ



В связи с этим представляют интерес и приближенные полуэмпирические формулы, предложенные для вычисления Θ , например, формула Линдемана

$$\Theta \approx 140 \sqrt{\frac{T_{\text{пл}}}{Mv^{2/3}}} \quad (8.46)$$

Здесь M — молекулярный (или атомный) вес и v — мольный (или атомный) объем. Формула Линдемана удовлетворительно определяет Θ , но не в области самых низких температур. В области очень малых приведенных температур ($T/\Theta < 1/12$), где температурное изменение теплоемкости выражается предельными законами Дебая и Тарасова, следует пользоваться уточненными для этой области значениями Θ , которые вычисляются: для обычных структур в согласии с законом кубов Дебая

$$C_v = 233,8 \cdot R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad (8.47)$$

и для слоистых структур (слюда и т. п.) в согласии с законом Тарасова

$$C_v = 43,3 \cdot R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \quad (8.48)$$

или для линейно-полимеризованных структур (каучук, многоатомные неразветвленные углеводороды) по другому закону Тарасова

$$C_v = 9,87 \cdot R \frac{T}{\Theta} \quad (8.49)$$

Заметим, что формула Линдемана (8.46) получается из формулы Дебая (8.44), когда продольная скорость звука u_l значительно больше поперечной u_t ; модуль сдвига G , определяющий u_t , связан эмпирической зависимостью с температурой плавления (наиболее точной для гранецентрированных решеток):

$$\frac{Gv}{T_{\text{пл}}} = \text{idem.} \quad (8.49')$$

Пренебрегая в (8.45) членом с u_t , подставляя $u_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$, где $\rho = M/v$, и пользуясь (8.49'), приходим к (8.46).

По теории твердых тел, основанной на формуле (8.21) и на теореме о вириале, признаком термодинамического подобия твердых тел является, как показал Грюнейзен, идентичность безразмерной величины γ :

$$\gamma = \frac{P_T v \alpha^*}{C_v} = \text{idem.} \quad (8.50)$$

Здесь P_T — модуль всесторонней упругости и α^* — коэффициент теплового расширения.

Для некоторых групп металлов константа Грюнейзена γ имеет следующее значение:

Металл	γ
Li, Na, K, Rb, Cs	1,2—1,4
Mo, W, Ta, Fe, Co, Ni	1,6—1,9
Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Al, Mn, Pb	2,0—3,0

Следует обратить внимание на то, что все металлы первых двух групп (для которых $\gamma < 2,0$) кристаллизуются в пространственно-центрированной кубической решетке (A2), тогда как металлы третьей группы имеют гранецентрированную решетку (A1). Из металлов, кристаллизующихся в гексагональной решетке (A3) и тетрагональной, для Zn, Cd, Tl, Sn $\gamma = 2,0 - 3,0$ (но для Mg $\gamma = 1,5$). Для Sb, Bi, Te $\gamma = 0,8 - 1,1$. Вычисления Грюнейзена и других показали, что для многих ионных кристаллов $\gamma = 1,6 \div 2,2$.

Нужно иметь в виду, что при низких температурах C_p твердых тел, как установил Грюнейзен, изменяется параллельно коэффициенту теплового расширения α^* ; их отношение остается постоянной величиной, характерной для рассматриваемого вещества:

$$\frac{C_p}{\alpha^*} = \text{const} = \frac{P_0 v_0}{\gamma} \quad (8.51)$$

Это выражение константы закона Грюнейзена следует из (8.50), если изотермический модуль упругости P_T заменить адиабатным ($P_S = C_p/C_v P_T$) и учесть, что при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ $P_S \rightarrow P_T = P_0$.

Совмещая указанные выражения с формулой Линдемана, Грюнейзен предложил свою формулу для приближенного вычисления характеристической температуры твердых тел

$$\Theta \approx 14,2 \sqrt{\frac{1}{M v_0^{2/3}} \left(\frac{C_p}{\alpha^*} \right)_0} \quad (8.52)$$

Константе Грюнейзена γ уделялось немало внимания, и в ряде публикаций она была вычислена для монокристаллов различных веществ. Но вместе с тем, как это ни странно, не было проведено достаточно широкого и беспристрастного анализа фактов, способных выявить действительную роль постоянной γ . Далеко не все заключения о γ , высказанные Грюнейзеном, Борном и другими, справедливы. Для некоторых веществ γ зависит от температуры даже в области глубокого охлаждения. И групповые значения γ , воспроизводимые многими авторами со времени публикаций Грюнейзена, часто оказываются ненадежными. В этом легко убедиться, используя формулу (8.52) применительно к металлам в виде, преобразованном по (8.51):

$$\Theta \approx 1390 \sqrt{\frac{P_T \delta}{A}} \quad (8.52')$$

Здесь δ — длина ребра в Å элементарного куба, содержащего один атом металла; A — атомный вес металла; P_T — модуль всесторонней упругости, выраженный в 10^{12} дн/см^2 . Коэффициент формулы (8.52') указан для среднего значения $\gamma = 2,18$, так как использование групповых или индивидуальных значений δ в (8.52') не только не улучшает (кроме Fe, Cr и некоторых других металлов), но во многих случаях даже ухудшает результаты вычисления Θ .

Обычно для теоретических расчетов γ определяют соотношением

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta}{d \ln v} \quad (8.53)$$

Оно устанавливает итоговую зависимость характеристической температуры от мольного объема — зависимость, которая вызвана влиянием межатомных расстояния на квазиупругую силу и соответственно на максимальную частоту колебаний.

Физически интереснее и термодинамически, пожалуй, яснее другое (эквивалентное) определение: величина γ представляет собой отношение изохорного повышения давления, развиваемого телом, к увеличению плотности внутренней энергии в теле, вызванному нагреванием¹:

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \frac{U}{v}} \right)_v. \quad (8.53')$$

Из сделанных выше замечаний мы видим, что общепринятые трактовки подобия твердых тел не приходится считать безупречными. Даже использование характеристической температуры Θ сопряжено с осложнениями так как, в отличие от критической температуры (или даже $T_{пл}$), величина Θ не является строго фиксированной константой, характеризующей свойства вещества, но зависит от его теплового состояния и в особенности от его плотности. Ниже помещена табл. 16 наиболее применяемых сейчас значений Θ для металлов и некоторых ионных кристаллов (для некоторых веществ взяты средние значения из указываемых разными авторами). Почти все значения Θ в таблице получены сопоставлением расчетов с измеренными теплоемкостями тел.

Таблица 16

Характеристическая температура Θ некоторых веществ

Вещество	Θ	Вещество	Θ	Вещество	Θ	Вещество	Θ
Li	350	Al	380	V	380	Pt	225
Na	160	La	150	Nb	250	LiCl	450
K	100	Tl	110	Ta	240	NaCl	290
Rb	65	C (алмаз)	(1860—2000)	Cr	480	KCl	235
Cs	45					Mo	380
Cu	315	Ge	375	W	315	NaBr	280
Ag	220	Sn (серое)	260	U	160	KBr	180
Au	170	Sn (белое)	160	Mn	400	LiJ	(300)
Be	(1000)	Pb	90			Fe	400
Mg	350	Ti	360	Ru	400	KJ	140
Ca	240	Zr	270	Os	250	AgCl	180
Sr	150	Hf	210	Co	380	AgBr	145
Ba	110	Th	150	Rh	350	CaF ₂	475
Zn	240	As	290	Ir	290	FeS ₂	645
Cd	175	Sb	210	Ni	390	MgO	(1000)
Hg	100	Bi	120	Pd	290		

¹ Действительно, $\left(\frac{\partial \frac{U}{v}}{\partial p} \right) = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$; следовательно, по (8.53')

$$C_v = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Заменяя здесь производную $(\partial p / \partial T)_v$ по соотношению (4.1), получаем (8.50).

Если энтропии термодинамически подобных твердых тел для приведенных состояний одинаковы (как это, видимо имеет место в ван-дер-ваальсовской области), то, казалось бы, и прирост энтропии при плавлении для них должен быть одинаков:

$$S_{ж} - S_{тв} = idem. \quad (8.54)$$

Тогда естественно ожидать, что должно наблюдаться аналогичное правилу Трутона (8.33') приближенное правило для энтропии плавления. Его называют *правилом Кромптона*. Но «постоянные Кромптона», т. е. $\Delta S_{пл}$, взятые не при одинаковых приведенных температурах T/Θ , а при плавлении под давлением в 1 атм, различаются несравненно больше, чем «постоянные Трутона». Возможно, что разброс величин $\Delta S_{пл}$ объясняется сочетанием двух причин. Во-первых, если $T_{кип}$ по правилу Гульберга — Гюи приблизительно близки к соответственным температурам ($T_{кип} \approx \frac{2}{3}T_K$), то ничего подобного не наблюдается для плавления, и поэтому сопоставление плавления при нормальном давлении далеко от правильного сопоставления при равенстве T/Θ . Во-вторых, в случае плавления энтропия изменяется не только вследствие изменения объема (как это имеет место при кипении), но также и в связи с резким изменением упорядоченности размещения частиц. Этот «структурный дефект энтропии» еще мало изучен, но он составляет существенную часть $\Delta S_{пл}$. Поэтому более или менее удивительное совпадение «постоянных Кромптона» может наблюдаться лишь при сравнении между собой веществ, не только вообще сходных по своим термодинамическим свойствам, но, в частности, кристаллизующихся в одинаковой решетке (тогда одинаковы и «структурные дефекты энтропии»). Подтверждением сказанному может служить табл. 17

Таблица 17

Постоянные Кромптона $\Delta S_{пл} = L_{пл}/T_{пл}$ для некоторых веществ

Вещество	$\Delta S_{пл}$, кал/град. ·г-атом	Вещество	$\Delta S_{пл}$, кал/град. ·г-атом	Вещество	$\Delta S_{пл}$, кал/град. ·г-моль	Вещество	$\Delta S_{пл}$, кал/град. ·г-моль
<i>Гранецентрированная кубическая решетка (A1)</i>				<i>Другие группы</i>			
Cu	2,3	Pb	2,0	KOH	2,6	SbCl ₃	8,75
Ag	2,2	Co	2,1	NaOH	2,7	SbCl ₅	8,7
Au	2,4	Ni	2,4	RbOH	2,8	HgJ ₂	8,5
Pd	2,2	Al	2,7	CsOH	2,9	ZnCl ₂	9,3
Pt	2,55			HJ	2,8	MnCl ₂	9,7
<i>Пространственно-центрированная кубическая решетка (A2)</i>				AgCl	4,3	SbBr ₂	9,5
Na	1,7	Fe	2,0	RbCl	4,5	AsBr ₃	9,2
K	1,7	Ca	2,0	CaO	4,2	TeCl ₄	9,1
Rb	1,7	Sr	2,1	KCl	5,8	SnBr ₄	10,4
Cs	1,65	Mn	2,3	NaJ	5,6	SnJ ₄	10,7
<i>Гексагональная решетка (A3)</i>				TlCl	5,7	OsO ₄	10,9
Mg	2,4	Zn	2,5	SnCl ₂	5,8	MgCl ₂	10,4
Cd	2,45			CdBr ₂	5,9	FeCl ₂	10,8
				HgCl ₂	7,5	WCl ₅	10,0
				HgBr ₂	7,7	Ba(NO ₃) ₂	10,1
				PbCl ₂	7,6		
				CoCl ₂	7,3		

Теперь обратимся к самому важному вопросу теории подобия в дебаевской области. Ведь недостаточно же оперировать приведенной температурой T/Θ и не вводить приведенные давления и приведенный объем. Следовательно, необходимо решить вопрос: какое же именно состояние нужно выбрать в дебаевской области взамен критического состояния? Возможно, что лучшим окажется следующее решение этого нелегкого вопроса.

Назовем *фундаментальным состоянием вещества такое состояние, когда его абсолютная температура равна характеристической дебаевской температуре $T = \Theta$ и когда полный термодинамический потенциал, отнесенный к кристаллическому состоянию того же вещества при $T = 0^\circ \text{K}$, равен нулю.* Вероятнее всего, что именно это состояние в дебаевской области (а может быть, и в области сильно сжатых жидкостей) должно заменить при определении приведенных параметров критическое состояние ван-дер-ваальсовской области.

Рассмотрим подробнее указанное фундаментальное состояние вещества. Если обратиться к таблицам функций Дебая, то обнаруживается, что при $T/\Theta = 1$, т. е. при температуре фундаментального состояния, абсолютная энтропия вещества почти точно в два раза превышает термическую часть внутренней энергии:

$$S_{T=\Theta} \approx 2(U_\Theta - U_{0^\circ\text{K}}).$$

А так как полный термодинамический потенциал по сделанному выше определению фундаментального состояния равен нулю

$$Z_\Theta - U_{0^\circ\text{K}} = (U_\Theta - U_{0^\circ\text{K}}) - TS_\Theta + p_\Theta v_\Theta = 0, \quad (8.55)$$

то, стало быть, давление в фундаментальном состоянии

$$p_\Theta = \frac{U_\Theta - U_{0^\circ\text{K}}}{v_\Theta}. \quad (8.56)$$

По функции Дебая

$$U_\Theta - U_{0^\circ\text{K}} \approx 4,04 \cdot 3R \cdot \Theta = 100,8 \cdot \Theta \cdot 10^7 \text{ эрг/г-моль}.$$

Если v выражено в $\text{см}^3/\text{г-моль}$, то для p_Θ в кг/см^2 получаем

$$p_\Theta = \frac{1027\Theta}{v_\Theta}. \quad (8.56')$$

Для сильно сжимаемых веществ вычисление p_Θ по (8.56) нужно проводить методом последовательных приближений с учетом экспериментальных данных по сжимаемости или соответствующих эмпирических формул, например формулы (8.20). Обычно (в частности, для металла) достаточно точным является второе приближение: если v — мольный (атомный) объем при нормальных условиях и $1/P_T$ — сжимаемость, а $(p_\Theta)_1$ вычислено (в первом приближении) по (8.56) при замене v_Θ на v , то

$$p_\Theta \approx (p_\Theta)_1 / \left(1 - \frac{(p_\Theta)_1}{P_T}\right). \quad (8.56'')$$

В табл. 18 приведены вычисленные указанным способом давления некоторых элементов в их фундаментальных состояниях.

Мы видим, что давления в фундаментальном состоянии металлов получаются большие. Но они составляют все же только сотые (редко — десятые) доли модуля всесторонней упругости P_T тех же металлов. По величине отношения p_Θ/P_T , выраженного в процентах (табл. 19), металлы делятся на несколько характерных групп.

Мне кажется, что, пользуясь представлением о фундаментальном состоянии вещества, приведенные величины в дебаевской области следует опре-

Давления $p_{\theta} \cdot 10^3$ (кг/см²) некоторых элементов в их фундаментальных состояниях

Элемент	p_{θ}	Элемент	p_{θ}	Элемент	p_{θ}	Элемент	p_{θ}	Элемент	p_{θ}	Элемент	p_{θ}
Li	35,6	Sr	4,7	Al	41,0	Mo	42,0	Ge	~28	W	~35
Na	8,1	Ba	3,05	Pb	5,7	Mn	56,5	Zr	~17	Pd	~35
K	2,8	Zn	28,2	Cr	71,5	Fe	59,0	Hf	~17	Ir	~35
Rb	1,3	Cd	14,0	V	47,5	Co	59,4	V	~17	As	~35
Cs	0,7	Cu	46,5	Sn	10,25	Ni	63,0	Ta	~24	Si	~56
Mg	27,7	Ag	22,6	(белый)		Pt	25,5	Nb	~24	Rh	~42
Ca	9,8	Au	17,3	Sb	12,25	Te	9,5	Ti	~35	Ru	~50

делять аналогично (8.4), а именно

$$\tau = \frac{T}{\theta}, \quad \pi = \frac{p}{p_{\theta}}, \quad \omega = \frac{v}{v_{\theta}}. \quad (8.57)$$

Только после всесторонних сопоставлений и связанных с ними расчетов выяснится, пригодны ли соотношения (8.57) и (8.55) — (8.56) служить основой учения о термодинамическом подобии в дебаевской области. Здесь можно было бы уже сейчас привести некоторые обнадеживающие результаты, но для окончательного решения вопроса они были бы недостаточны.

Таблица 19

Отношение p_{θ}/P для металлов

Металл	$\frac{p_{\theta}}{P} \cdot 100$	Металл	$\frac{p_{\theta}}{P} \cdot 100$
Li	24,5	Cr, Mn, Zn, Y	4,0—4,6
Na	11,4	Cu, Ba, Cd, Sr, Sb, Ge, Ti, Fe, Ni, Co	3,1—3,5
K	8,8	Ag, V, Ti, In, La, Zr, Sn, Bi, Hg	2,0—2,8
Mg	7,8	Au, Mo, Ta, Nb, Hf, Ru, Rh, Pd	1,0—2,0
Rb	6,5	Pt, Ir, W	<1,0
Al, Cs, Te	5,0—5,5		

В последние десятилетия методы расчета, основанные на использовании и развитии принципа соответственных состояний, получили широкое распространение. Они успешно применяются как для термодинамических (сжимаемость, давление пара, теплоты фазовых превращений и т. д.), так и для нетермодинамических (коэффициенты теплопроводности, диффузии и т. д.) характеристик веществ. В ряде работ для уточнения результатов применения принципа соответственных состояний введен дополнительный параметр. Безразмерные характеристики стали вводить и для описания свойств многокомпонентных смесей. Эти методы освещены в книгах: *Ст. Бретшнайдера*. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. М.—Л., изд-во «Химия», 1966; *Р. Рид, Т. Шервуд*. Свойства газов и жидкостей (определения и корреляция). Гостоптехиздат, 1964. (Прим. ред.)