

О НОВОМ ПОДХОДЕ К ПОЛУЧЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИ ОБОСНОВАННЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ. 1. МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ЦЕНТРОВ

Г.Г. Петрик

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

galina_petrik@mail.ru

Обсуждаются вопросы, связанные с проблемой получения и выбора оптимальных уравнений состояния (УС). Исследуются свойства нового физически обоснованного трехпараметрического УС, полученного автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. Впервые выделен управляющий параметр модели, связанный с проявлением сил притяжения и отталкивания между объектами. Новое семейство включает множество УС, критический фактор сжимаемости которых имеет реалистичные значения. Рассматриваются некоторые аспекты этой проблемы.

Ключевые слова: уравнение состояния, модель взаимодействующих точечных центров, управляющий параметр, критический фактор сжимаемости.

The questions are considered, connected with a problem of obtaining and selection of the optimal equations of the state (ES). Properties of the new physically substantiated three-parametrical ES are investigated, got by the author based on the model of interacting point centers. The control parameter of the model is found first, connected with manifestation of attraction and repulsion of the objects. A new family includes a multitude of the ES, the critical factor of which has realistic values. Some aspects of this problem are considered.

Keywords: equation of the state, model of interacting point centers, control parameter, critical factor of compressibility.

Если считать началом истории проблемы уравнений состояния (УС) открытие первых газовых законов, то история эта насчитывает более трехсот лет, а задача построения точного УС вещества признана одной из важнейших в термодинамике и молекулярной физике и продолжает таковой оставаться. Около 350 работ – оригинальных и обзорных – по теме УС публикуется в мире ежегодно [1]. Особое место занимают среди них термические уравнения состояния. Это определено тем, что за долгие годы исследований накоплены

огромные массивы PVT-данных для различных веществ, требующие наиболее информативного представления, каковым является аналитическое представление в виде УС. Современные компьютерные технологии также требуют аналитического представления информации.

Очевидно, что такое количество поисковых работ свидетельствует не только об актуальности проводимых исследований, но и об отсутствии кардинальных решений.

При конструировании термических

УС можно выделить два наиболее общих подхода: первый - простые, но недостаточно обоснованные физически модели с малым числом параметров, которые должны иметь физический смысл и второй - полиномиальное представление с большим числом подгоночных коэффициентов, у которых нет физического смысла. Заметим, что простая, но физически обоснованная модель может дать гораздо больше конкретного точного расчета. Первая объясняет, а второй просто копирует природу. Поскольку проблема УС для нас представляет не только инженерный практический интерес, но и фундаментальный - как проблема описания, прогнозирования свойств различных веществ, и, следовательно, их связи с характеристиками молекулярного уровня, - в своих исследованиях мы отдаем предпочтение самым простым, но физически обоснованным моделям. Среди них, без сомнения, выделяется модель Ван-дер-Ваальса (в понятие модели включаем не только само УС, но и молекулярную модель, лежащую в его основе), и т.к. объектами нашего аналитического исследования являются многие так называемые УС ван-дер-ваальсового типа, мы считаем необходимым вернуться к истокам проблемы.

Еще раз о модели Ван-дер-Ваальса

УС (1) и по сей день считающееся эталоном, было предложено для описания свойств реального флюида в диссертации Ван-дер-Ваальса [2] «О непрерывности газообразного и жидкого состояния»

(1873г). В то время молекулярная теория только создавалась, прямые доказательства реальности молекул не были получены, и даже такие корифеи как Д.К. Максвелл и Р. Клаузиус не были уверены в реальности молекул, заменяя их в своих построениях некими центрами сил. В отличие от многих, если не всех исследователей (в упомянутое время), Ван-дер-Ваальс был уверен, что молекулы – это реально существующие микроскопические объекты, имеющие собственный объем. Кроме того, его счастливой догадкой была мысль о действующих между молекулами силах взаимного притяжения. Именно это – наличие собственного объема молекул и наличие сил притяжения – отразило предложенное им УС, которое имеет вид (для одного моля):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

Здесь b – это параметр УС, который различные авторы определяют по-разному: поправка на объем молекул, эффективный молекулярный объем, исключенный или запрещенный объем; a - параметр, определяющий притяжение молекул. (Справедливости ради скажем, что первый член УС (1) представляет так называемое уравнение с коволюмом, которое было получено еще до Ван-дер-Ваальса. Его авторами считаются Дюпре, согласно [3] и Абель и Нобль, согласно [4]).

Особо подчеркнем три факта:

1) Ван-дер-Ваальс не догадывался о существовании между молекулами сил отталкивания, поэтому в уравнение (1) не

был включен отдельный вклад, связанный непосредственно с этими силами;

2) Силы притяжения Ван-дер-Ваальс считал слабыми настолько, что они не влияют на расстояние между молекулами;

3) Ван-дер-Ваальс не настаивал на истинности вида вклада, связанного с учетом сил притяжения.

Следовательно, оригинальное УС ВдВ (1) имеет дело с моделирующими молекулы жесткими сферами без отталкивания со слабым притяжением их центров.

Но на каком-то этапе было введено представление о силах отталкивания и высказано предположение о том, что наличие сил отталкивания проявляет себя также как наличие собственного объема у объекта. В результате стало расхожим представление о том, что в УС ВдВ (1) первый вклад отражает влияние сил отталкивания. А двучленная форма УС ВдВ стала неразрывно связываться с раздельным учетом вкладов сил отталкивания и притяжения между молекулами.

УС ВдВ позволило существенно продвинуться в исследовании свойств флюидов. В первом приближении были получены правильные представления о том, что происходит при фазовом переходе жидкость – пар, а также о критической точке этого перехода. Но количественное описание свойств оставляло желать лучшего. Недаром сам Ван-дер-Ваальс в течение тридцати последовавших лет работал над оптимизацией своего уравнения. (Интересно, что свои поиски он оставил в 1903г. Именно в этом году

вышла в свет статья немецкого физика Георга Ми [5], где был предложен потенциал, моделирующий энергию взаимодействия молекул и учитывающий отдельно вклады от сил притяжения и отталкивания). Не стоит думать, что УС ВдВ сразу же стало триумфатором – оно пережило весь спектр отношений со стороны ученых, занимавшихся теми же проблемами – от полного отрицания до признания, (завершившегося для Ван-дер-Ваальса Нобелевской премией по физике 1910г.) и забвения, последовавшего спустя некоторое время после этого. Предпочтение было отдано сложным многопараметрическим уравнениям. Так продолжалось практически полвека, вплоть до того, когда интерес к более простым кубическим уравнениям типа УС ВдВ был возрожден опубликованной в 1949г. работой [6] Редлиха и Квонга. Авторами была предложена эмпирическая модификация УС ВдВ, по функциональной форме (т.е. зависимости давления P от молярного объема V) ненамного более сложная, чем оригинальное УС ВдВ, но гораздо лучше описывающая РVT-свойства флюидов:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (2)$$

Интересно, что и это уравнение дождалось своего часа почти четверть века. Но вспыхнувший на волне интереса исследовательский бум был отмечен появлением множества уравнений (см. обзоры [7-10]), которые теперь могли с одинаковым правом считаться

модификациями как УС ВдВ, так и УС Редлиха-Квонга. Заметим, что все УС рассматриваются независимо друг от друга. В данной работе мы остановимся на анализе влияния именно функциональной формы, исключив возможную зависимость параметров от температуры. Этот вопрос будет рассмотрен отдельно.

Стандартный и корректный подходы к модификации УС ВдВ

Авторы многих работ, в которых эмпирически предлагались уравнения-модификации, подчеркивали, что они сохраняют молекулярную модель Ван-дер-Ваальса как наиболее простую, но физически обоснованную и наглядную. Что это значит? Это значит, что, предлагая фактически новые уравнения, т.е. изменяя модель термодинамического уровня, они оставляют без изменения модель молекулярную.

Такой подход к УС мог бы быть оправдан для современников Ван-дер-Ваальса. Однако после того как было доказано существование молекул как физических объектов с собственными характеристиками, которые в конечном счете и определяют свойства вещества, такой подход не корректен. Необходимо учитывать основное положение молекулярной теории и основную идею системного подхода. Согласно первому – свойства вещества определяются свойствами образующих его молекул. Свойства молекул проявляются в их взаимодействии. Следовательно, свойства вещества должны быть связаны с

характером межмолекулярного взаимодействия. Реальные молекулы – сложные объекты микроскопического уровня. Проведение расчетов свойств вещества, начиная с такого квантово-механического описания, сегодня практически невозможно по двум основным причинам: первое – это математические сложности и второе – недостаток информации о самом межмолекулярном взаимодействии. И даже, если бы такая задача была решена, полученным ответом – для каждого конкретного случая - было бы огромное количество цифровой информации, которая вновь потребовала бы обработки в целях компактного представления. Корректный переход на модельный уровень описания предполагает сохранение основной идеи системного подхода [11], согласно которой связи между объектами и их свойствами при этом переходе должны сохраняться. Представления о молекулах заменяются на представления о модельных объектах (М/О) и их взаимодействиях (модельные потенциалы). При этом представление о веществе из реальных молекул должно быть заменено на соответствующую модель – систему из определенных М/О, и свойства искомого УС (как модели свойств веществ) должны быть связаны со свойствами молекулярной модели (характеристиками М/О и их взаимодействий). Другими словами, *любое изменение молекулярной модели должно вести к изменениям УС и наоборот – любое изменение формы УС должно быть объяснено изменениями в молекулярной модели.*

Именно осознание и последовательное соблюдение этих основных принципов и позволяет по-новому подойти к проблеме УС ван-дер-ваальсового типа.

Вопросы, на которые невозможно ответить в рамках старых взглядов

Еще раз отметим, что множество работ, опубликованных и публикуемых по теме УС - явное свидетельство не только актуальности темы, но и отсутствия кардинальных решений. Предложено большое количество частных форм малопараметрических УС [7-10], предложены и исследованы общие кубические уравнения [12-14]. Показано, что при надлежащем эмпирическом подборе параметров все известные частные формы могут быть получены из общих УС. На этом основании делается вывод, что проблема простых кубических УС исчерпана и новой информации получить здесь не удастся.

Однако сам по себе такой переход не дает ответа ни на один вопрос, затронутый или поставленный в многочисленных работах. Сформулируем некоторые из них. Чем объяснить, что несущественные (с точки зрения математики) изменения формы УС ведут к значительному улучшению описания свойств? Каков смысл третьих параметров в УС различного вида? Одинаковы ли смысл и каковы корректные значения параметра b в различных УС? К чему приводит допущение о постоянстве параметров? Являются ли параметры УС независимыми величинами? Чем руководствоваться при

априорном выборе независимых величин, число которых оказывается больше числа уравнений-связей? Почему среди простых УС отсутствуют уравнения, дающие экспериментальные значения КФС? Почему рассчитываемые по УС значения КФС должны быть больше их экспериментальных значений? Могут ли авторы новых УС- модификаций считать, что лежащие в их основе молекулярные модели остаются такими же как у Ван-дер-Ваальса? И, наконец, как выбрать наиболее оптимальное УС? (Заметим, что этот вопрос в свое время стал заголовком серьезной работы [12]).

Перечень можно было бы продолжить. Однако и так понятно, что, во-первых, пока ответы на эти вопросы не будут получены, не стоит ожидать прогресса в указанной области и, во-вторых, если ответы на эти вопросы не получены до сих пор, это означает, что причина, скорее всего, в самом подходе к проблеме. Более того, мы предполагаем, что, если оставаться в рамках стандартного подхода к этим УС, ответы на поставленные вопросы вообще не могут быть получены. Требуется новый взгляд и новый подход к старой проблеме малопараметрических уравнений ван-дер-ваальсового типа. Большинство авторов УС - модификаций утверждает, что в их основе лежит та же молекулярная модель, что и у Ван-дер-Ваальса. Следовательно, это жесткие сферы (параметр b) со слабым притяжением их центров (параметр a). Однако заметим, что жесткая сфера – с одной стороны, не самая простая (но, с

другой стороны, не самая реалистичная) модель молекулы, а характер взаимодействия молекул явно не всегда таков, каким его представил Ван-дер-Ваальс в своей модели. При таком подходе, когда определены только два параметра УС, неясен и не определен смысл других - третьего и дальше по счету – параметров, которые различным образом вводятся в новые УС. Однако, на наш взгляд, если в простом УС каждый вклад связан с проявлением раздельно учитываемых сил притяжения и отталкивания, то все параметры, входящие в математические выражения для этих вкладов, должны иметь физический смысл.

УС для взаимодействующих точечных центров. Жесткое отталкивание

Анализ простейших моделей – УС и молекулярных моделей, лежащих в их основе, обнаруживает [15], что в иерархии УС имеется пробел – между УС идеального газа (на основе модели невзаимодействующих ТЦ) и множеством УС вандерваальсового типа (на основе модели жестких сфер) – отсутствует УС на основе модели взаимодействующих ТЦ. В то же время взаимодействующие точечные центры [5] - это самая простая и реалистичная модель молекулярного уровня и можно было бы ожидать, что она также активно отразится и на термодинамическом уровне в виде соответствующих УС.

УС на основе модели взаимодействующих ТЦ нам удалось получить [16], исходя из доваальсовой

информации. УС трехчленное трех-параметрическое и в стандартных для параметров обозначениях имеет вид (для одного моля):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)} \quad (3)$$

Все три коэффициента УС (3) – a , b , c - связаны с силами, действующими между ТЦ (PC - *point center*) - объектами, моделирующими реальные молекулы. Два из них – интегральные характеристики, равные изменениям доступного для ТЦ объема, вызванным действием сил притяжения и отталкивания: $-c = \Delta V(attr)$, $b = \Delta V(rep)$, третий параметр a фиксирует отличия в характере действующих сил. V – это объем системы, который полностью доступен для ТЦ, когда между ними отсутствует взаимодействие: $V = V_f(no/int)$. При наличии взаимодействия объем системы складывается из доступного V_f (или свободного) и запрещенного V_i (или исключенного). Объем системы не меняется, $\Delta V = 0$, откуда следует, что $\Delta V_f = -\Delta V_i$. Тогда для параметров УС имеем: $c = \Delta V_i(attr)$, $b = -\Delta V_i(rep)$. Т.е. от рассмотрения изменений доступного для ТЦ объема, которые мы рассчитать не можем, совершается переход к исключенному объему, который, очевидно, должен быть связан с собственным объемом молекул.

С учетом выявленного смысла параметров УС для ТЦ приобретает вид

$$P = \frac{RT}{V_f(PC / no / int)} + \frac{RT \Delta V_f(rep)}{V_f(no / int) V_f(rep)} - \frac{a}{V_f(no / int) V_f(attr)}$$

Смысл трех вкладов в УС: пер-

вый – идеально-газовое давление в системе, когда ТЦ не взаимодействуют, остальные два – конфигурационные, определяемые «потенциальными» силами взаимодействия – отталкивания и притяжения М/О.

Необходимо уточнить, что при получении [17] УС (3) нами было использовано стандартное допущение о том, что отталкивание пары ТЦ равнозначно наличию у М/О собственного объема (как обычно, считаем, что объект сферический и что b является постоянной величиной). Очевидно, это соответствует «жесткому» отталкиванию, т.е. $u(d)=\infty$, где d – диаметр жесткой сферы, u – потенциальная энергия взаимодействия. Следовательно, полученное УС (3) может быть названо *уравнением ТЦ с жестким отталкиванием*. На макроуровне допущению относительно связи двух различных молекулярных моделей (ТЦ с жестким отталкиванием и ж/сферы без отталкивания) отвечает взаимозаменяемость двух соответствующих УС:

$$\frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} = \frac{RT}{V-b} \quad (4)$$

Управляющий параметр χ модели взаимодействующих точечных центров

Установленный в модели ТЦ смысл параметров c и b позволяет обоснованно ввести физически определенный параметр $\chi=c/b$, в значении которого проявляется соотношение влияния сил притяжения и отталкивания между ТЦ в отношении доступного для их движения объема. (В

последнее время пришло понимание того, что величина χ не обязательно должна быть константой, как мы считали раньше [18]).

Перейдем в УС (3) к приведенным (относительно критических параметров) величинам: $\varphi=V/V_c$, $\tau=T/T_c$, $\pi=P/P_c$, $\beta=b/V_c$, $\sigma=c/V_c$, $\alpha=a/(RT_c V_c)$, $\chi=\sigma/\beta$. Получим УС:

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{\varphi} + \frac{\tau\beta}{\varphi(\varphi-\beta)} - \frac{\alpha}{\varphi(\varphi+\chi\beta)} \right] \quad (5)$$

Уравнение (5) содержит четыре параметра – критический фактор сжимаемости (КФС) Z_c и β , α , χ . Являются ли они независимыми величинами? Применение общепринятого определения критической точки, где обращаются в нуль первая и вторая производные от давления по объему, дает соотношение между тремя «объемными» параметрами c , b , V_c :

$$\frac{b}{V_c} = \beta = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{(1 + \frac{c}{V_c})^2 + (1 + \frac{c}{V_c})}} \quad (6)$$

Учтем, что

$$\frac{c}{V_c} = \frac{c}{b} \frac{b}{V_c} = \chi\beta$$

Тогда выражение (6) приведет к уравнению (7), которое может рассматриваться двояко: либо как квадратное уравнение для χ при известном β либо как кубическое уравнение для параметра β при заданном χ :

$$\chi^2 \beta^3 + 3\chi\beta^2 + 3\beta - 1 = 0 \quad (7)$$

Выбор какого параметра в качестве независимого будет корректным? Если определяющим фактором считать сложность задачи, которую требуется решить, квадратное уравнение предпочтительнее. Однако при этом окажется, что предпочтение априори отдано силам отталкивания, с которыми в рассматриваемой модели ТЦ связан параметр β . Выбор второго уравнения – кубического – логически определен смыслом двух параметров. Именно характеристика, которая связывает проявление обеих действующих сил, их соотношение, скорее всего, и должна определять все свойства, в том числе и параметры уравнения. Итак. Задание величины χ определяет параметр β .

Решение кубического уравнения (7) дает:

$$\beta = \frac{1}{\chi} \left(\sqrt[3]{\chi + 1} - 1 \right)$$

Тем самым определен и второй параметр $\sigma = \chi\beta$.

Выражение для параметра α имеет вид:

$$\alpha = \frac{a}{RT_c V_c} = \frac{(1 + \chi \beta)^2}{(1 - \beta)^2 (2 + \chi \beta)}$$

Для КФС Z_c получили:

$$Z_c = \frac{1}{\beta(2 + \chi \beta)^3}$$

Вывод: задания (знания) одного параметра χ достаточно, чтобы рассчитать приведенные значения всех параметров модели: β , σ , α и Z_c . То есть трехпараметрическое УС (3) переходит в однопараметрическое семейство

уравнений, для которого величина χ , характеризующая связь проявлений сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для ТЦ объема, обоснованно является управляющим (определяющим) параметром.

О возможных значениях параметра χ .

О связи УС ТЦ и известных УС

Прежде чем перейти к расчетам и анализу результатов, резюмируем. Такая простая модель как взаимодействующие ТЦ позволила получить весьма нестандартные результаты. Впервые выявлен управляющий параметр, который имеет глубокий физический смысл, поскольку связывает в своем значении соотношение влияния на доступный (или запрещенный) объем сил притяжения и отталкивания между М/О. Перейдем к следующему важному вопросу. Какие значения может принимать параметр χ и как их найти? Конечно, стандартно этот параметр можно рассматривать как подгоночный, и находить его значения по свойствам вещества, но смысл, вложенный в него, и его связь с силами межмолекулярного взаимодействия, заставляет искать и другие способы оценки его значений. Если исходить из определения χ , то теоретически для него возможен самый широкий спектр значений – от очень малых при слабости сил притяжения до очень больших при слабости сил отталкивания. Что можно извлечь по этому поводу из информации, наработанной по УС ван-дер-ваальсового типа, с учетом того, что ни о каких параметрах χ для известных

УС в литературе речь не идет? Можно ли каким либо образом включить их в модель ТЦ? Тогда информацию о χ будет возможно найти по виду самих уравнений, как мы делаем это для УС (3). Оказывается, что проще всего включить в рассмотрение группу УС ван-дер-ваальсового типа, для которых первый вклад имеет одинаковую форму $RT/(V-b)$. Это самая многочисленная группа уравнений. Авторы некоторых из них: Ван-дер-Ваальс (1873), Клаузиус (1880), Бергло (1900), Редлих, Квонг (1949), Эбботт (1973), Пенг и Робинсон (1976), Фуллер (1976), Юздин и Макаулиф (1976), Мартин (1979), Харменс и Кнапп (1980), Шмидт и Венцель (1980), Патель и Тейя (1986), Баталин, Брусиловский (1992).

Указанный вклад легко распадается на сумму двух, согласно (4), и такому - на первый взгляд формальному - преобразованию УС отвечает изменение молекулярной модели - переход от жестких сфер (без отталкивания) к жестко отталкивающимся ТЦ. Притягивательные вклады различных УС после несложных преобразований могут быть приведены к виду, отвечающему УС (3). В результате такого перехода между моделями все параметры УС приобретают определенный смысл, и мы получаем целую группу конкретных УС - известных и исследованных, но принадлежащих модели ТЦ. В этом случае они уже не являются независимыми УС, но представляют уравнения одного семейства, различие между которыми на макроуровне определяется различием в

соотношении межмолекулярных сил, что обеспечивается разными значениями χ .

На первый взгляд все изложенное представляется почти очевидным, но легкость перехода объясняется только исходными предположениями о жестком отталкивании ТЦ. Случай более реалистичного отталкивания ТЦ уже не является настолько простым.

Новый параметр χ определяется непосредственно по виду самих УС. *Рассмотрим сначала случай, когда χ - константа.* Таких УС нашлось всего два. Легко получаем, что для УС ВдВ $\chi=0$ ($c=0$, что полностью отвечает предположению самого Ван-дер-Ваальса о слабости сил притяжения и отсутствии их влияния на межмолекулярные расстояния.). Для УС Редлиха-Квонга $\chi=1$ ($c=b$, следовательно, силы уравновешены, что соответствует наиболее энергетически выгодному состоянию. Интересно, что имеется множество указаний [8] на то, что это УС наиболее пригодно для описания свойств при умеренных термобарических условиях). (Отказ от условия постоянства параметра χ позволяет включить в модель ТЦ многие другие УС ван-дер-ваальсового типа. Этот вопрос требует отдельного подробного рассмотрения).

Модель взаимодействующих ТЦ. УС с реалистичными значениями КФС

Возникает вопрос. Обязательно ли значения параметра χ должны быть такими небольшими? (В следующем разделе также будем считать, что $\chi=\text{const}$). Какими еще могут быть значения

управляющего параметра χ ? Как сказано выше, если исходить из установленного для χ смысла, спектр соотношений между проявлением сил притяжения и отталкивания, когда они меняются (по отдельности) от очень слабых до очень сильных, предположительно может быть весьма широк. Допустим, что значения фактора χ изменяются в интервале от нуля до тысячи. По формулам, приведенным выше, были проведены расчеты, и часть результатов включена в таблицу. Видно, что с ростом параметра χ уменьшаются значения β (т.е. ослабевает влияние сил отталкивания) и уменьшаются значения КФС – от завышенных до реалистичных.

Обращает на себя внимание тот факт, что однопараметрическое семейство УС ТЦ включает множество уравнений, КФС которых имеет экспериментальные значения. В то же время известно, что простые УС, дающие реалистичные значения КФС, в литературе отсутствуют.

Авторы различных простых УС [10] специально подчеркивают, что рассчитываемые по ним значения КФС являются математическими характеристиками самого УС и должны быть больше экспериментальных значений КФС. Попробуем ответить на вопрос почему. При этом придется обсудить еще один важный вопрос из списка приведенных выше – имеет ли параметр b , входящий в различные УС, один и тот же смысл. Подобный вопрос (в отношении *смысла и правильности значения* параметра b УС Редлиха-Квонга) поднимался Прауэнтцем в [21], но остался без ответа. Заметим, что и сами мы всего год назад окончательно пришли к пониманию, что при формальном переходе между УС надо обязательно иметь в виду переход между молекулярными моделями. Именно это позволило, в конечном счете, обосновать приводимые ниже рассуждения.

Таблицу можно условно разделить

Таблица

$\chi=c/b$	$b/V_c=\beta$	$V_c=(1/\beta)b$	$a/RT_c V_c=\alpha$	Z_c	УС (автор)
0	1/3	3	1.125	0.375	ВдВаальс
0.1	0.32	3.125	1.143	0.372	(УС, лучшие,
0.5	0.29	3.44	1.207	0.35	Чем УС ВдВ)
1	0.26	3.847	1.282	0.333	Редлих-Квонг
1.5	0.238	4.2	1.346	0.320	
2	0.22	4.54	1.402	0.310	УС,
2.5	0.207	4.82	1.458	0.302	Дающие
3	0.196	5.109	1.508	0.295	Реалистичные
3.5	0.186	5.376	1.550	0.288	Значения
4	0.177	5.62	1.595	0.283	Критического
5	0.163	6.13	1.673	0.274	Фактора
6	0.152	6.58	1.746	0.266	Сжимаемости
10	0.1224	8.17	1.99	0.2438	
100	0.036	27.7	4.08	0.151	
1000	0.009	111.11	10.18	0.083	

на три части. Первой части отвечают небольшие значения управляющего параметра χ ($0 - 1$), для коэффициента $1/\beta$ (см. третий столбец), связывающего параметр b и V_c , они дают умеренные значения ($3 - 4$); а для КФС - значения от 0.375 до 0.333 , т.е. завышенные значения КФС, которые больше наиболее вероятных экспериментальных. Вторую часть таблицы формирует параметр χ из интервала ($2.0 - 7$), который дает именно экспериментальные значения КФС ($0.31 - 0.26$) [20], но при этом коэффициент $1/\beta$ оказывается довольно большим ($4.5 - 7$). Можно выделить еще одну часть таблицы – ей отвечают еще большие значения χ , коэффициента $1/\beta$ (8 и более) и значения КФС (меньше 0.25), которые также встречаются среди экспериментальных, хотя и с меньшей вероятностью.

Два аспекта проблемы УС с реалистичными значениями КФС

В рассматриваемой модели ТЦ проблема УС с реалистичными значениями КФС имеет минимум два аспекта. Первый касается непосредственно значений параметра χ , определяющих подобные УС. Выше мы теоретически предположили, что большие значения χ также возможны и провели для них расчеты. Однако могут ли они быть обоснованы с физических позиций? Этот вопрос мы рассматривали в [17, 19] и показали, что такие значения фактора χ вполне возможны.

При проведенном выше анализе УС мы имели дело с уравнениями, записанными для одного моля вещества.

В этом разделе нам удобнее и логичнее иметь дело с удельными величинами, отнесенными к одной молекуле (вернее, одному модельному объекту). Обратимся к уравнению (3). Используем определение универсальной газовой постоянной R и ее связь с константой Больцмана k_B и числом Авогадро N_A молекул в одном моле вещества: $R = k_B N_A$. Молярный объем V связан с удельным объемом v на один М\О и N_A : $V = v N_A$. «Объемнозависимые» параметры, относящиеся к двум уровням описания, имеют один и тот же смысл изменений доступного объема (только в одном случае это интегральная – для моля – характеристика, а в другом – индивидуальная – для одного модельного объекта, заменяющего реальную молекулу). Особый интерес для нас представляет отношение этих параметров, а они равны в обоих случаях. Это легко показать. Также как в классической модели Ван-дер-Ваальса, где величина $b = N_A \cdot 16/3 (\sigma/2)^3 \pi$, предположив, что средние изменения, приходящиеся на один М\О, равны между собой, запишем параметры b и c в виде:

$$b = \sum \langle b_i \rangle = N_A b_{mol}$$

$$c = \sum \langle c_i \rangle = N_A c_{mol}$$

Тогда отношения параметров на обоих уровнях совпадают:

$$c/b = c_{mol}/b_{mol}$$

Подставим все выражения в УС (3) и получим уравнение вида

$$P = \frac{kT}{v - b} - \frac{a'}{v(v + c)}$$

До тех пор пока М\О – ТЦ, удельный объем v для него полностью доступен. Как только М\О начинают взаимодействовать, ситуация меняется. В результате действия двух сил - притяжения и отталкивания М\О - у каждого из них проявляется эффективный собственный объем (ЭСО), наличие которого меняет величину доступного для движения М\О пространства. Учет этих изменений мы намерены связать с отдельно рассматриваемыми силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) - притяжения и отталкивания, т.е. будем считать, что определенная доля ЭСО возникает за счет действия сил отталкивания, а часть – за счет сил притяжения. Можно предположить, что эти вклады в ЭСО пропорциональны соответствующим вкладам в результирующую силу взаимодействия пары М\О.

Предположим, что вещество образует правильную структуру - простую кубическую. Это значит, что в каждом узле находится одна частица. Т. к. в узле смыкаются 8 кубов, то одна частица принадлежит одновременно 8 кубам. Если эти частицы – М\О–материальные точки, то объем, доступный одной частице – удельный объем - составляет объем v куба с ребром $l = v^{1/3}$. (При этом безразлично будет ли объект находиться внутри объема «концентрированно» либо «распределен» по узлам). Если от рассмотрения материальных точек мы переходим к более реалистичным моделям молекул – сферическим объектам, имеющим собственный размер – объем b -, то поверхности М\О, сидящих в узлах,

попадающие внутрь куба, вырезают в нем определенный объем, что ведет к уменьшению величины объема, доступного для центров М\О.: $v_{нов} = v - 8 \cdot (1/8)b = v - b$. В то же время внешние по отношению к рассматриваемому кубу поверхности М\О, увеличивают доступный для центров объем: $v^{нов} = v + 8 \cdot (7/8)b = v + 7b$. Это для случая простой структуры. Допустим, что вещество образует объемно-центрированную кубическую структуру. В этом случае в центре элементарной ячейки находится частица и частицы находятся во всех узлах. В этом случае объем, доступный для центров частиц, увеличится на ту же величину, но уменьшится на $2b$. Отношение изменений объемов двух типов в этом случае будет равно $7/2 = 3.5$. Если вещество образует гранецентрированную кубическую структуру, - 6 частиц сидят в центрах граней, при этом внутренний объем уменьшается за их счет на величину $6 \cdot (1/2)b$, а внешний на такую же величину увеличивается, то для отношения этих изменений объемов, получаем, очевидно, $10/4 = 2.5$. Для реального вещества, тем более в жидком состоянии (или состоянии плотного газа) эти отношения будут отличаться от указанных идеальных предельных значений. В то же время, учитывая сходство структур вещества в твердом и жидком состоянии, на чем базируются многие теории жидкого состояния, можно предположить, что реальные значения будут к ним достаточно близки.

Отсюда следует, что и значения других параметров УС, определяемых

параметром χ , также возможны. Первым из этих параметров является β . При этом мы выходим на второй аспект указанной выше проблемы. Он касается соотношений, связывающих критический молярный объем V_c и параметр b . Если судить по таблице, то значениям χ , дающим УС с реалистичными значениями КФС, отвечают соотношения вида $V_c = (4.5-7)b$. Однако известные УС рассматриваемого типа, где вклады от сил ММВ разделены, дают другой, весьма умеренный интервал для соответствующего коэффициента: $V_c = 3b$ (УС ВдВ), $V_c = 4b$ (УС Бертра). Единое мнение насчет истинности этого соотношения отсутствует. Однако УС, которые дают большие значения множителя в этом выражении $V_c = b \cdot (8, \dots, 10, \dots, 100)$, в доступной нам литературе не рассматриваются. Почему? Чем руководствуются авторы уравнений, конструируя УС так, чтобы значения коэффициента попадали в этот «умеренный» интервал? Это можно объяснить единственно тем смыслом, который авторы УС-модификаций вкладывают в параметр b , (полагая вслед за Ван-дер-Ваальсом), что он связан с полным объемом молекулы - величиной, которая в модели жестких сфер должна быть практически постоянной - константой индивидуальности. Именно поэтому на их взгляд значения коэффициента, выпадающие за пределы интервала (3-4), некорректны и авторы фиксируют их в указанном узком интервале.

Однако возникает очередной важный вопрос. Имеет ли параметр b один и

тот же смысл для УС ВдВ и других УС, считающихся его модификациями?

Если нам удастся доказать, что смысл его различен, что авторы УС необоснованно фиксируют умеренный интервал значений, то тем самым будет доказано, что простые УС, дающие экспериментальные значения КФС, также имеют право на существование

О различном смысле параметра b в разных УС. О единственности УС ВдВ в модели жестких сфер и взаимодействующих точечных центров

Вернемся еще раз к указанной группе УС ван-дер-ваальсового типа. Забудем то, что получено для ТЦ. Оставим первый вклад без изменения, но знаменатели второго вклада различных УС приведем к виду УС (3). Получаем общую форму подобных УС:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + c)} \quad (8)$$

(Заметим, что недавно нам стали доступны работы [22-24], в которых УС именно такой формы были предложены независимо тремя авторами). При стандартном подходе к этим УС, когда (по Ван-дер-Ваальсу) определены только два параметра, третий параметр c не имеет смысла (также считают авторы [22-24]). Нет сомнений, что УС ВдВ входит в эту группу. Тогда оказывается, что среди всех уравнений в модели жестких сфер УС ВдВ выделяется тем, что для него равен нулю некий параметр, не имеющий смысла! Выбрав в (8) $c=b$, получаем формально

двухпараметрическое УС Редлиха-Квонга (2). Исследовавший это УС Прауэнтц [21] пришел к выводу, что смысл константы b (если в соответствии с Ван-дер-Ваальсом связывать ее с объемом молекул) здесь не определен. В то же время было отмечено, что если для чистых веществ ее можно рассматривать как подгоночный параметр, то при попытке рассчитать свойства смесей, необходимо ясно представлять физический смысл этой величины. Наши требования более жестки - мы считаем, что параметры в любом малопараметрическом УС в любом случае должны иметь смысл.

Возникает вопрос. А не может ли быть так, что именно обращение в нуль третьего параметра c и придает вполне определенный смысл параметрам b и a , и именно тот, что вложил в них Ван-дер-Ваальс? Если же параметр $c \neq 0$, то смысл параметров b и a , скорее всего, должен измениться, и он не будет совпадать с тем, который вложил в них в свое время Ван-дер-Ваальс.

Такой поворот заставляет сделать выбор между моделью молекулы в виде (условно) жесткой сферы и УС вида (8) с неопределенными параметрами и более простой моделью молекулы – ТЦ и УС (3), где все параметры имеют смысл. Наш выбор очевиден – это М/О в виде ТЦ и соответствующее УС (3).

Вновь обратимся к УС ВдВ. Перейдем от жестких сфер к ТЦ, согласно описанному выше, и получим УС ВдВ для ТЦ:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a(T,V)}{V(V+0)} \quad (9)$$

Проследим за отличиями в физическом смысле параметра b двух УС – (1) и (9).

В форме (1) оригинальное УС учитывает вклад, связанный с наличием собственного объема жестких сфер. По Ван-дер-Ваальсу величина b равна учетверенному объему молекул, другие авторы дают другие значения этого множителя (Д.К.Максвелл – 16 [25], Р.Клаузиус -8 [25], А.И. Русанов [1] – от 8 до 1), некоторые ставят знак равенства между b и объемом молекулы – Бернулли [25]. Заметим, что это – результат двух подходов к разбиению пространства, занятого системой, но в обоих случаях параметр b связан с собственным объемом М/О, заменяющих реальные молекулы.

Рассмотрим УС ВдВ в форме (9) для ТЦ. У ТЦ собственный объем отсутствует, и теперь параметр b имеет другой смысл. Он связан с учетом одной из действующих сил (отталкивания), $b = \Delta V_f(rep)$, совместное проявление которых и обеспечивает появление у ТЦ некоего эффективного собственного объема (ЭСО), определенного конкретным расстоянием между центрами. Другими словами, отталкивание определяет только часть ЭСО. Но поскольку, как считал сам Ван-дер-Ваальс [26], – силы притяжения настолько слабы, что не влияют на расстояние между объектами, т.е. параметр c ($c = -\Delta V_f(attr) = V_i(attr) = 0$) в УС (9) равен нулю, то *весь эффективный собственный объем М/О в этом (!)*

случае определяется только силами отталкивания. Таким образом, УС ВдВ оказывается единственным и в модели взаимодействующих ТЦ, но не с формальной точки зрения, как это было выше для сфер, а физически обоснованно. Только для него ЭСО полностью определяется силами отталкивания. В любом ином УС (3) ЭСО ТЦ определяется не только отталкиванием, но и притяжением. Кроме того, только в УС Ван-дер-Ваальса - в виде (1) для сфер и в виде (9) для ТЦ - смысл двух параметров, обозначенных одинаково - через b , - совпадает. И можно говорить, что b в (9) есть ЭСО ТЦ или b в (1) определен силами отталкивания. Иначе: для УС ВдВ параметр b равен (или пропорционален) эффективному собственному объему M/O , полностью определенному силами отталкивания. Можно сделать вывод, что смысл параметра b понятен для УС ВдВ в двух моделях и понятен для любого УС в модели ТЦ. (Например, в УС Редлиха для ТЦ смысл b и c ясен, а из формы уравнения (где эти два параметра равны) следует, что оно описывает такое состояние «вещества», в котором проявления двух сил в отношении доступного объема уравниваются).

В то же время в любом другом уравнении ван-дер-ваальсового типа, приведенному к виду (8), где $c \neq 0$, смысл b не совпадает с тем, который был вложен в него Ван-дер-Ваальсом в УС (1). Приходится признать, что в случае УС (8) не только смысл третьего параметра c не определен, но и смысл параметра b тоже не

очень ясен (и не только для УС Редлиха). Если он связан с полным эффективным объемом молекулы, то в формировании последнего участвует и притяжение. Если же за b , например, как и для ТЦ, отвечают только силы отталкивания, то он не является полным объемом, а его частью. Т.к. часть меньше целого, то уменьшение одного из сомножителей (b) приведет к увеличению связанного с ним коэффициента. Поэтому поиски смысла параметров УС ван-дер-ваальсового вида (8) пока отложим.

В любом случае, если смысл параметра b оказывается неопределенным, то у авторов УС рассматриваемого ван-дер-ваальсового типа нет оснований считать, что этот параметр должен быть связан с критическим молярным объемом так умеренно, как это демонстрируют известные УС. А это значит, что КФС, рассчитываемые по соответствующим УС, не обязаны иметь завышенные по сравнению с экспериментальными значения. И мы опять приходим к заключению о возможности применения УС с реалистичными значениями КФС, которые в настоящее время в литературе отсутствуют. Кроме того, довольно обоснованным представляется предварительный вывод о том, что в новом семействе УС притягивательный вклад, наиболее важный при описании свойств в критической области, оказывается оптимизированным, что, собственно, и дает реалистичные значения КФС.

Заключение

Предлагаемый в наших работах

[15-19] новый подход при исследовании термических УС и разрабатываемая простая модель взаимодействующих

Получены нестандартные результаты, требующие продолжения исследований.

ТЦ позволяют прояснить ряд вопросов, ответы на которые нельзя получить при стандартном подходе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (06-08-96606 и 09-08-96521).

Библиографический список

1. Русанов А.И. Уравнение состояния молекулярного флюида. Журнал физической химии, 2003, 77, №10. с.1764-1771.
2. Van der Waals J.D. Over de continuïteit van den gas-en Vloeistoftoestand, doctoral dissertation, Leiden, Holland (1873).
3. Филиппов Л.П. Закон соответственных состояний. Изд-во МГУ.1983.
4. Любимова И.А., Зицерман В.Ю., Байбуз В.Ф., Недоступ В.И. Уравнения состояния экстремально сжатых газов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. №5 (73). Москва.1988.
5. Mie G. Zur Kinetischen Theorie der einatomigen Körper. Annalen der Physik, 1903. 11. S. 657-672.
6. Redlich O. and Kwong J.N.S., On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chem.Rev., 1949, 44, 233-244.
7. Вуклович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. М. 1948.
8. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч.- М.: Мир, 1989.
9. Anderko A. Equation of state methods for the modeling of phase equilibria. Fluid Phase Equilibria 1990.61.145-225.
10. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М: Недра, 1992. 272 с.
11. Мазур В.А. Системный подход к прогнозированию термодинамических свойств газов и жидкостей // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд. Стандартов, 1986. С. 28-48.
12. Martin J.J. Cubic Equation of State- Which?, Ind. Eng.Chem. Fundam., 1979, 18, 2, 81-97.
13. M.M.Abbott. Cubic Equation of State, AIChE J., 1973, 19, 595.
14. Vera J. H., Huron M.J., Vidal J. On the Flexibility and Limitations of Cubic Equations of state. Chem.Eng.Commun. 1984. 26. 311-318.
15. Petrik G.G. Equation of the state on base of the molecular model, more general, than van-der-Waals model.// XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007), Suzdal, July 1-6, 2007. Abstracts.V.1. 1S-37.
16. Петрик Г.Г. Новый взгляд на старую проблему. Ч.1. О смысле коэффициентов малопараметрических уравнений состояния // Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». 2005. Россия. Махачкала. С. 109-112.
17. Петрик Г.Г., Гаджиева З.Р. В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях. Вестник ДНЦ РАН. 2007.-№27.с.5-12.
18. Петрик Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей, чем модель Ван-дер-Ваальса. Управляющий параметр // Сб. трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». 2007. Россия. Махачкала. С. 226 - 229.
19. Петрик Г.Г. К проблеме адекватного моделирования термических свойств. Уравнение состояния на основе модели взаимодействующих центров. Труды XII Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». т.1. Моделирование и расчет структуры и свойств неупорядоченных систем в

- конденсированном состоянии. Екатеринбург. 2008.с. 258-261.
20. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Изд-во Химия, Ленингр-е отд., 1971.
 21. Wong j.O., Prausnitz J.M. Comments concerning a simple equation of state of the van der Waals form. Chem.Eng. Commun. 1985. 37, 41-53.
 22. Fuller G.G.A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. Ind.Eng.Chem.Fundam.1976. 15. 254.
 23. Usdin E., McAuliffe I.C. One-parameter family of equations of state. Chemical engineering science. 1976. 31. 11. 1077-1084.
 24. Adashi Y., Lu B.C.-Y., Sugie H. Three-parameter Equations of state. Fluid Phase Equilibria, 1983, 13. 133-142.
 25. Powles J.G. Liquids –The Awkward In-between. Contemp.Phys.,1974,V.15, 5, 409-425.
 26. Кипнис А.Я., Явелов Б.Е. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. Л.: Наука, 1985. 309с.