

УДК 636.7 : 539.196

ОБ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКОМ СЕМЕЙСТВЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ С РЕАЛИСТИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КРИТИЧЕСКОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

Г.Г. Петрик

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН,
367030, Махачкала, Россия, пр. Шамиля, д. 39а
galina_petrik@mail.ru*

Исследуются свойства термического уравнения состояния, полученного автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. В рамках простой модели подтвержден однопараметрический закон соответственных состояний. Обсуждаются некоторые аспекты проблемы уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости Z_c .

При систематизации простых моделей обнаруживается, что в иерархии термических уравнений состояния (УС) между УС идеального газа (на основе модели невзаимодействующих точечных центров (ТЦ)) и множеством УС ван-дер-ваальсового типа (на основе модели жестких сфер) существует пробел - отсутствует УС на основе модели взаимодействующих ТЦ (ВТЦ). В то же время именно эта модель – моделирующие реальные молекулы ТЦ, взаимодействие которых описывают центральные потенциалы типа Ми(m-n), - наиболее популярна на молекулярном уровне. Наши работы [1-6, 9-10, 12,14] последних лет направлены на то, чтобы ликвидировать этот пробел, т.е. получить новое УС, исследовать его свойства и связать новые результаты с многочисленными, известными для УС ван-дер-ваальсового типа.

УС на основе модели взаимодействующих точечных центров было получено нами [1, 2], исходя из доваальсовой информации. Физически обоснованное трехпараметрическое УС ВТЦ (для одного моля):

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

Первый вклад – УС невзаимодействующих ТЦ, два остальные – конфигурационные, связанные с учетом отталкивания и притяжения ТЦ. В связи с явной громоздкостью полученного выражения мы используем эквивалентную ему запись в виде уравнения (1):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

V – это объем системы, который полностью доступен для ТЦ, когда между ними отсутствует взаимодействие: $V = V_f(no/int)$. Все три коэффициента

b, c, a УС (1) связаны с силами, действующими между ТЦ (PC - *point center*). Два из них – интегральные характеристики, равные изменениям доступного для ТЦ объема, вызванным действием сил притяжения и отталкивания соответственно:

$$-c = \Delta V_f(attr), b = \Delta V_f(rep), b, c > 0.$$

Третий параметр a фиксирует отличия в проявлении характера действующих сил. УС (1) может быть названо УС ВТЦ с жестким отталкиванием (таковы были стандартные исходные предположения), что допускает в дальнейшем возможность оптимизации характера отталкивания.

Управляющий параметр χ модели ВТЦ

Установленный смысл параметров позволяет [3] ввести физически определенный параметр $\chi = c/b$, в значении которого проявляется соотношение влияния сил притяжения и отталкивания между ТЦ в отношении доступного для движения объема.

УС (1) в приведенном (через критические параметры) виде:

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{\phi} + \frac{\tau\beta}{\phi(\phi - \beta)} - \frac{\alpha}{\phi(\phi + \chi\beta)} \right], \quad \pi = \pi(\phi, \tau, \beta, \alpha, Z_c, \chi) \quad (2)$$

$$\pi = P/P_c, \quad \tau = T/T_c, \quad \phi = V/V_c, \quad \alpha = a/RT_c V_c, \quad \beta = b/V_c, \quad \sigma = c/V_c, \quad \sigma = \chi\beta$$

УС (2) содержит четыре параметра – Z_c и β, α, χ . Было найдено [4], что значение χ определяет значения всех приведенных параметров модели, в том числе и критический фактор сжимаемости (КФС) Z_c . Это дало основание назвать χ управляющим параметром модели. Недавно были получены (для случая $\chi = c/b = const$) [5,6] выражения для всех параметров в виде явных функций от χ ($\chi \neq 0, \chi = 0$, как было показано, фиксирует УС ВДВ и рассматривается отдельно):

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

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

$$\alpha = \frac{\chi^2}{\left(\sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1} \right) \left(\sqrt[3]{\chi + 1} - 1 \right)},$$

$$Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1}}.$$

Очевидно, что в этом случае исходное УС ВТЦ превращается в однопараметрическое семейство уравнений и может быть записано в форме:

$$\pi = \pi(\phi, \tau, \chi). \quad (3)$$

Однопараметрический принцип соответственных состояний и определяющие критерии термодинамического подобия

Как известно, в области исследований, связанной с прогнозированием теплофизических свойств жидкостей и газов, важнейшим результатом признан вывод о том, что для описания свойств нормальных веществ оказывается достаточно однопараметрического приближения:

$$Z = Z(\tau, \phi, a), \quad (4)$$

a – определяющий критерий термодинамического подобия (ОКТП, согласно [7,8]). К числу наиболее известных критериев относятся КФС Z_c , ацентрический фактор ω_p Питцера, критерии α_R Риделя и A_ϕ Филиппова. Отметим, что три последние (введенные почти одновременно) были определены по свойствам вещества – по данным о давлении насыщенных паров при определенной температуре. Из анализа полученных нами результатов [1-4] и сравнения (4) и (3) следует:

- 1) параметр χ обоснованно может претендовать на роль ОКТП;
- 2) по сравнению с другими критериями χ является более фундаментальным, т.к. он не просто связан с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия, но (впервые в литературе) с соотношением между силами притяжения и отталкивания объектов;
- 3) задание χ определяет все другие ОКТП (пока опосредованно, через КФС) (соотношения между ОКТП Z_c , ω_p , α_R и A_ϕ были получены Л.П.Филипповым [8]):

$$\begin{aligned} \lg A_F &= 18.697Z_c(\chi) - 4.790; \\ a_\omega &= 3.5851 - 12.422Z_c(\chi); \\ \alpha_R &= 23.1776 - 61.08Z_c(\chi). \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку мы не пользовались при получении (3) фактическим материалом, как делали это Ридель, Питцер и Филиппов, предлагая эмпирические аппроксимации для (4), можно считать, что существование однопараметрического закона соответственных состояний подтверждено в рамках простой физически обоснованной модели.

О двух подходах к критическому фактору сжимаемости

Авторы ОКТП считают, что входящий в эти формулы, а также в само искомое УС - КФС Z_c является реальной характеристикой конкретного вещества, определяемой из известных критических параметров.

Именно такие реалистичные значения КФС Z_c , очевидно, должны давать адекватные (иначе - оптимальные, корректные) УС флюида. Однако многочисленные известные УС ван-дер-ваальсового (ВдВ) типа таких значений Z_c не дают. Как отмечают авторы многих УС, рассчитываемый по уравнению КФС Z_c , является скорее математической характеристикой уравнения и должен быть больше (примерно на 15-20%) соответствующего экспериментального значения КФС.

Полученное нами однопараметрическое семейство уравнений характеризуется тем, что включает множество УС с реалистичными значениями КФС [6].

Два аспекта проблемы УС с реалистичными значениями Z_c

Ниже мы обсуждаем в рамках исследуемой нами модели ВТЦ два взаимосвязанных аспекта означенной проблемы.

Формула для расчета КФС в виде явной функции параметра χ ($\chi \neq 0$; случай $\chi = 0$ рассматривается отдельно) приведена выше. Конечно, стандартно χ может рассматриваться как подгоночный параметр, а его значения - находиться по свойствам веществ, но его связь с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) заставляет искать [2] и другие способы оценки его возможных значений.

Оказывается, что полученная форма УС, ее конкретика (отталкивание ТЦ носит жесткий характер), а также стандартное допущение, на котором базировался его вывод, позволяют [9,10] легко включить в модель ряд известных УС ВдВ типа, для которых первый вклад имеет вид $RT/(V - b)$.

Приведем вид двух самых известных УС Ван-дер-ваальсового типа после перехода к модели ВТЦ:

$$\text{УС Ван-дер-Ваальса: } P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0*b)}, \chi = 0; \quad (6)$$

$$\text{УС Редлиха - Квонга: } P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+1*b)}, \chi = 1. \quad (7)$$

Такая запись позволяет найти для этих УС значения параметра χ , хотя в оригинальных уравнениях ни о каком параметре речь не идет.

Представляется весьма интересным, что УС с постоянным значением параметра χ среди УС ВДВ-типа нашлось очень мало. Значения параметра χ , найденные по виду переформулированных для ТЦ известных УС: $\chi=0$ (УС ВдВ), $\chi=1$ (УС Редлиха - Квонга), $\chi=0.2$ (УС Вонга, Праузнитца) [11]. Обязательно ли значения параметра χ должны быть небольшими? Если исходить из определения параметра $\chi = \frac{-\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)} = \frac{c}{b}$ (см. выше), то интервал его значений может быть весьма широк. Часть результатов расчетов для различных значений χ приведена в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые результаты расчетов для различных значений χ

χ	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5	4	5	6	10	100
Z_c	3/8	0.35	0.333	0.32	0.31	0.302	0.29	0.28	0.274	0.266	0.244	0.15
$1/\beta=V_c/b$	3	3.44	3.85	4.2	4.54	4.82	5.376	5.62	6.13	6.58	8.17	27.7

Таблицу можно условно разделить на три части. Первая часть - небольшие значения параметра χ (0–1.5) и завышенные значения КФС. Третья часть - большие значения χ (больше 10), и малые значения КФС (меньше 0.25). Средняя часть таблицы - параметр χ из интервала (2.0 – 7), и экспериментальные значения КФС (0.31 - 0.26). В [3,4,9], перейдя на молекулярный уровень описания, мы показали, что значения фактора χ (от 2 до 7) вполне возможны. (Более того. В [12] удалось показать, что именно такие значения и выделяют УС, описывающие наиболее адекватно состояния в критической области). Однако такие УС в литературе не рассматриваются. При попытке ответить на вопрос почему, выходим на второй аспект указанной проблемы, подробно исследованный в [6,12]. Он касается соотношений, связывающих критический молярный объем V_c и параметр b :

$$V_c = \frac{1}{\beta} b. \quad (8)$$

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 узкий интервал для соответствующего коэффициента: $V_c = 3b$ (УС Ван-дер-Ваальса), $V_c = 3.847b$ (УС Редлиха-Квонга), $V_c = 4b$ (УС Бергло). Единое мнение насчет истинности этого соотношения отсутствует. Однако УС, которые дают большие значения множителя в выражении $V_c = b^* (8, \dots, 10, \dots, 20)$, в

литературе не рассматриваются. Почему? Чем руководствуются авторы, конструируя УС так, чтобы значения коэффициента попадали в этот «умеренный» интервал (и, пренебрегая тем, что рассчитанные по этим уравнениям значения Z_c не совпадают с экспериментальными)? 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 эффективным собственным объемом (ЭСО) «молекулы» - величиной, которая в модели жестких сфер должна быть практически 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 принципиально важный вопрос. Имеет ли параметр b один и тот же смысл для УС ВдВ и других УС, считающихся его модификациями? (Нам известен только один автор – Праузитц, который затрагивал, но не разрешил этот вопрос в своих работах).

В рамках весьма простой модели ВТЦ удастся показать [6, 12], что смысл параметра b различен в УС ВдВ и любом уравнении-модификации ВдВ-типа общего вида $P = RT/(V - b) - a/(V(V + c))$ с неопределенным (как имеет место) третьим параметром c . В УС ВдВ силы притяжения настолько слабы, что не влияют на расстояния между центрами «молекул» (именно такое уточнение было сделано Ван-дер-Ваальсом в его диссертации (см. в [13])) и, следовательно, за ЭСО модельного объекта отвечают только силы отталкивания, поэтому параметр b обоснованно связан с полным объемом «молекулы». Для любого другого УС, где $c \neq 0$, ЭСО объекта определяется как силами отталкивания, так и силами притяжения, в результате чего параметр b УС составляет только часть эффективного объема «молекулы». А это означает, что авторы УС необоснованно фиксируют умеренный интервал (3-4) значений коэффициента $1/\beta$, последний может принимать значения и из указанного выше интервала (4-7). Этот вывод служит еще одним косвенным доказательством того, что простые УС, дающие экспериментальные значения КФС, также имеют право на существование.

Работа поддержана РФФИ (проекты 09-08-96521 и 06-08-96606).

Библиографический список

1. Петрик, Г.Г. Новый взгляд на старую проблему. Ч.2. О едином виде термических уравнений состояния / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. / – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2005. – С. 113-116.

2. Петрик, Г.Г. В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Вестник ДНЦ РАН. – 2007. – Т. 27. – С. 5-12.
3. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей чем модель ВдВ. Управляющий параметр / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2007. – С. 226-229.
4. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели взаимодействующих центров. Общий случай. Нелинейность параметров / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2007. – С. 303-306.
5. Петрик, Г.Г. Уравнение состояния на основе модели взаимодействующих точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 199-203.
6. Петрик, Г.Г. Однопараметрическое семейство уравнений состояния на основе модели точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 1. – С. 67-78.
7. Филиппов, Л.П. Закон соответственных состояний / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1983. – 141 с.
8. Филиппов, Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1988. – 252 с.
9. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2009. – № 1. – С. 43-59.
10. Петрик, Г.Г. О термических уравнениях состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 270-273.
11. Wong, J.O. Comments concerning a simple equation of state of the van der Waals form / J.O. Wong, J.M. Prausnitz. // Chem. Eng. Commun. – 1985. – V. 37. – P. 41-53.
12. Петрик, Г.Г. О единственности уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в модели жестких сфер и точечных центров / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 220-223.
13. Кипнис, А.Я. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс / А.Я. Кипнис, Б.Е.Явелов. – Л.: Наука, 1985. – 309 с.
14. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 2. Поиски оптимальной функциональной формы притягивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 2. – С. 79-92.