УДК 636.7: 539.196

О ДВУХ УПРАВЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРАХ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ЦЕНТРОВ И ИХ СМЫСЛЕ

Г.Г. Петрик
Институт проблем геотермии ДНЦ РАН
368030, Махачкала, пр. Шамиля, 39 а
galina_petrik@mail.ru

Аннотация: Продолжено исследование термического уравнения состояния, полученного автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. Выявлена и обсуждается связь двух управляющих параметров модели: ранее найденного параметра χ термодинамического уровня и нового параметра θ молекулярного уровня. Оба параметра определяются соотношением сил межмолекулярного взаимодействия – притяжения и отталкивания.
Ключевые слова: *модели, взаимодействующие точечные центры, уравнение состояния, управляющие параметры, однопараметрическое семейство уравнений состояния, межмолекулярное взаимодействие.*

Объектом нашего исследования являются простые по форме термические уравнения состояния (УС), под которыми подразумеваются модели свойств «веществ», образованных различными модельными объектами, заменяющими реальные молекулы. Самыми простыми модельными объектами являются точечный центр (материальная точка) и жесткая сфера (сферическая оболочка). Если на основе модели жестких сфер предложено огромное число УС (ван-дер-ваальсового типа), то для модели точечных центров до последнего времени дело ограничивалось одним УС – идеального газа. Цель наших исследований [1-6] последних лет – получить физически обоснованное УС на основе модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ), исследовать его свойства и связать с результатами, известными для УС ван-дер-ваальсового типа.

Управляющий параметр χ модели ВТЦ

В предыдущем выпуске сборника в [7] приведен вид полученного нами трехпараметрического УС ВТЦ в форме функции $P(V)$, где V - свободный (free) (или доступный для движения центров) объем. Три вклада в давление P – термический, т.е. УС «потенциально» невзаимодействующих ТЦ, и конфигурационные, связанные с учетом отталкивания и притяжения между ТЦ. В связи с громоздкостью полученного выражения используем эквивалентную ему запись в виде (1):

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

V – это объем системы, который полностью доступен для ТЦ, когда между ними отсутствует взаимодействие: $V = V_f(no/\mathrm{int})$; $V - b = V_f(rep)$,

$V + c = V_f(attr)$. Все три коэффициента *b, c, a* УС (1) связаны с силами, действующими между ТЦ. Два из них – интегральные характеристики, равные изменениям доступного для ТЦ объема, вызванным действием сил притяжения и отталкивания соответственно: $c = -\Delta V_f(attr)$, $b = \Delta V_f(rep)$, ($c > 0, b > 0$), появление третьего параметра *a* (и отличие его от *c*) вызвано отличием в характере действующих сил (отталкивание – «жесткое», притяжение - «реалистичное»). В первую очередь мы исследовали случай, когда параметры $b, c = const$. С учетом смысла параметров был впервые введен в рассмотрение [8] физически определенный параметр $\chi = c/b$χ. Очевидно, в его значении проявляется соотношение влияния сил притяжения и отталкивания между ТЦ в отношении доступного для движения объема. После перевода УС к приведенному виду (относительно критических параметров) к параметрам $\beta = \dfrac{b}{V_C}$, $\alpha = \dfrac{a}{RT_C V_C}$, $\sigma = \chi\beta$ добавляется четвертый - критический фактор сжимаемости (КФС) $Z_C = \dfrac{P_C V_C}{RT_C}$. Исследование уравнения (1) двумя способами (с использованием в критической точке условия совпадения корней либо обращения в нуль первой и второй производных давления по объему) приводит к кубическому уравнению для параметра β при заданном χ:

$$\chi^2\beta^3 + 3\chi\beta^2 + 3\beta - 1 = 0. \qquad (2)$$

Найдя из (2) значение β, можно рассчитать Z_C и параметры σ и α:

$$Z_C = \frac{1}{\beta(2+\chi\beta)^3}\,, \quad \sigma = \chi\beta\,, \quad \alpha = \frac{1}{\beta^2(2+\chi\beta)^3}. \qquad (3)$$

Отсюда следовало [8], что значения всех приведенных параметров модели определяются единственно значением χ. В частном рассматриваемом случае, когда $\chi = const$, кубическое уравнение (2) может быть решено аналитически. Выражения для всех параметров УС в виде явных функций от χ были получены нами недавно:

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

$$\sigma = \left(\sqrt[3]{(1+\chi)} - 1\right),\; Z_C = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)}(\chi-1) + 2\chi + 1}. \qquad (4)$$

(Формулы применимы, когда $\chi \neq 0$. Случай $\chi = 0$ рассматривается отдельно, и, как показано, формирует УС Ван-дер-Ваальса).

Полученный результат превращает трехпараметрическое УС ВТЦ в однопараметрическое семейство УС. На этом основании параметр χ был назван управляющим параметром модели.

Управляющий параметр θ молекулярного уровня модели

Введем обозначение θ для выражения, которое входит во все четыре формулы (4) для параметров УС ВТЦ и связывает его с параметром χ:

$$\sqrt[3]{1+\chi}=\theta,\ \theta^3=1+\chi. \tag{5}$$

Использовав выражение (3) для КФС и имеющее место уравнение связи для трех параметров $\alpha\beta=Z_C$, получим выражения для параметров УС ВТЦ в виде функций новой переменной θ:

$$\sigma=\vartheta-1,\ \beta=\frac{1}{1+\theta+\theta^2},\ \alpha=\frac{(1+\theta+\theta^2)^2}{(1+\theta)^3},\ Z_C=\frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^3}. \tag{6}$$

В таком виде выражения для параметров УС выглядят более просто и даже более «элегантно». Из (6) также следует, что новый параметр вполне естественно оказывается управляющим для модели ВТЦ.

На рис.1 представлены результаты расчетов по формулам (6). Из (6) следует, что $\theta\geq 1$ (этого требует условие *c* (или σ) >0).

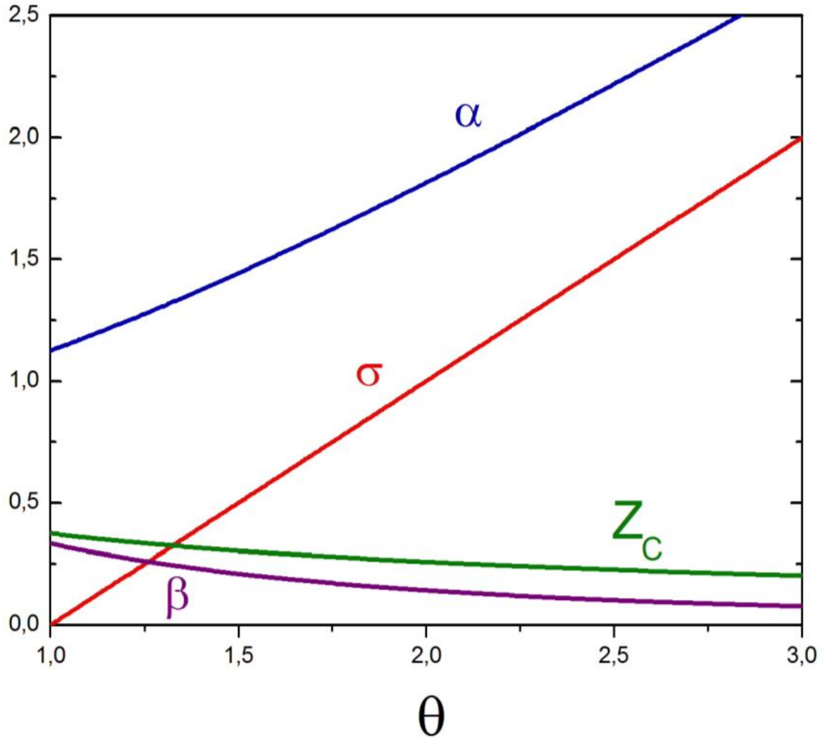

Рис.1 Вид зависимости параметров УС ВТЦ от управляющего параметра θ

В Таблице 1 приведены результаты расчетов значений параметров УС ВТЦ для некоторых значений параметра θ.

Таблица 1. Результаты расчетов значений параметров УС ВТЦ для некоторых значений параметра θ

θ	1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,2
Z_C	0,375	0,342	0,328	0,304	0,2936	0,2840	0,275	0,267	0,2592	0,245
σ	0	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2
β	1/3	0,275	0,2506	0,2105	0,1938	0,1789	0,1655	0,1536	0,1428	0,1244
χ	0	0,727	1,197	2,375	3,096	3,912	4,834	5,86	7,00	9,65
θ^3	1	1,728	2,197	3,375	4,096	4,912	5,834	6,86	8,00	10,65

О физическом смысле управляющего параметра θ

Полученный результат заставляет задуматься над вопросом о смысле нового управляющего параметра θ. (Впервые мы попытались ответить на этот вопрос в [9], но считать его решенным было нельзя).

Попытаемся решить возникшую задачу. Термодинамическое состояние моделируемой системы характеризуется температурой, объемом и давлением. Для каждого состояния объем V можно представить в виде суммы свободного (или доступного) V_f и запрещенного (или исключенного) V_{ex}: $V = V_f + V_{ex}$. Т.к. для каждого состояния $V = const$, имеем: $\Delta V = 0$, откуда следует $\Delta V_f = -\Delta V_{ex}$. Поскольку в данной модели мы рассматриваем проявление притяжения и отталкивания независимо, то такие же соотношения должны иметь место и для отдельных вкладов: $\Delta V_f(attr) = -\Delta V_{ex}(attr)$, $\Delta V_f(rep) = -\Delta V_{ex}(rep)$. Для нас важно, что по абсолютной величине они равны. Следовательно, мы можем пользоваться в своих рассуждениях представлением о свободном либо исключенном объеме, имея в виду эту связь двух величин. К чему обсуждать возможность такого перехода? В УС ВТЦ (1) зафиксирована функциональная зависимость давления P от свободного (для одного моля) объема V_f. Значение управляющего параметра χ модели определяется изменениями доступного объема, вызванными проявлением сил притяжения и отталкивания. Необходимо решить вопрос о том, как оценить эти изменения. Вопрос о форме свободного объема слишком сложен. В то же время для модели ВТЦ и сферических оболочек (в рассматриваемом приближении касающихся сфер) исключенный объем можно связать с объемом индивидуальных, приходящихся на один модельный объект эффективных собственных (или запрещенных, исключенных) сферических объемов.

Вернемся к полученному нами УС ВТЦ (1). Рассмотрим его как уравнение, которое описывает результат определенного процесса. Вначале мы имеем дело с системой невзаимодействующих ТЦ, состояние которой описывает УС ИГ: $P = RT/V$. При этом ТЦ не имеют никаких геометрических характеристик. Затем между ТЦ системы «включается» (начинает проявляться) отталкивание. Это ведет к тому, что у ТЦ проявляется некий эффективный собственный объем (ЭСО) (равный исключенному объему или связанный с ним по какому-то правилу). Обозначим последнюю величину ΔV_{ex}, вызванную только отталкиванием, как b^{et} («эталон»). УС такой системы есть

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb^{et}}{V(V - b^{et})}.$$

Теперь «включим» притяжение между центрами. Его действие сведется к уменьшению расстояний между центрами и, следовательно, к уменьшению исключенного объема на некоторую величину $\Delta V_{ex}(attr)$. Тогда, входящий в конечное УС ВТЦ параметр b имеет некое эффективное значение b^{eff}, которое получено в результате следующей операции $b^{eff} = b^{et} - \Delta V_{ex}(attr)$). Отсюда следует:

$$b^{et} = b^{eff} + \Delta V_{ex}(attr). \qquad (7)$$

Соответствующее УС ВТЦ имеет вид:

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

Имея в виду установленный смысл параметров и приведенные выше рассуждения о связи свободного и исключенного объемов, преобразуем выражение для введенного параметра $\theta = \sqrt[3]{1+\chi}$:

$$1 + \chi = 1 + \frac{c}{b^{eff}} = 1 + \left|\frac{\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)}\right| = 1 + \left|\frac{\Delta V_{ex}(attr)}{\Delta V_{ex}(rep)}\right| = \frac{|\Delta V_{ex}(rep)| + |\Delta V_{ex}(attr)|}{|\Delta V_{ex}(rep)|} = \frac{b^{et}}{b^{eff}}. \qquad (8)$$

Очевидно, в рассматриваемой модели оба параметра рассчитываются по одинаковой формуле, т.к. оба (в приближении среднего поля) представляют объемы, одинаковым образом связанные со сферическим ЭСО одного модельного объекта (d - диаметр объекта):

$$b^{et} = N_{AV}\,\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d^{et}}{2}\right)^3, \; b^{eff} = N_{AV}\,\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d^{eff}}{2}\right)^3.$$

(В оба параметра в качестве сомножителя в рассматриваемом приближении входит число Авогадро N_{AV}, т.к. мы имеем дело с молярными объемами. Можно допустить, что в обе формулы входит еще какой-то множитель, допустим, это четверка, как у Ван-дер-Ваальса. Поскольку важно только отношение параметров, это не имеет значения).

Тогда из (8) следует важный вывод, что новый параметр θ имеет вполне определенный физический смысл

$$\theta = (1 + \chi)^{1/3} = \frac{d^{et}}{d^{eff}}.$$

Управляющий параметр θ определяется сравнением диаметров двух сфер, в значении которых проявляются действующие между объектами силы: одна из них - с эффективным собственным объемом, который проявляет ТЦ, когда в системе не учитывается (или не проявляется) притяжение и вторая сфера – с результирующим ЭСО, который проявляется в результате действия обеих сил – и отталкивания и притяжения. Чем сильнее проявляют себя силы притяжения, тем меньше значение b^{eff} (d_{eff}) (согласно (7)), и, следовательно, тем больше значение θ.

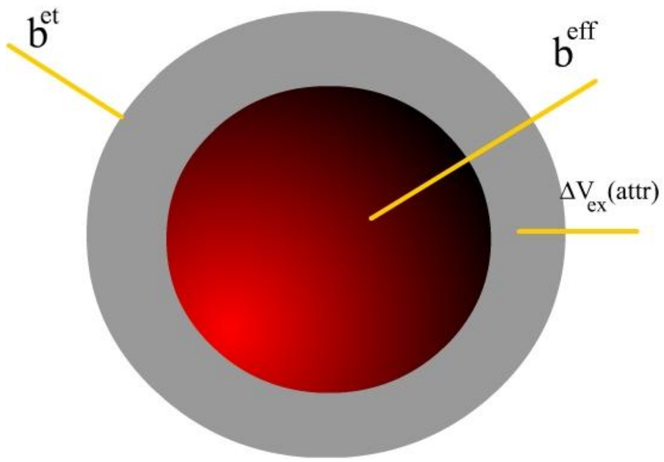

Рис. 2. Схематичное представление соотношения между параметрами модели, определяющими значение управляющего параметра θ молекулярного уровня

Полученные нами предварительные результаты позволяют назвать параметр θ молекулярным управляющим параметром и заставляют продолжить исследования модели взаимодействующих точечных центров.

О включении в модель УС Ван-дер-ваальсового типа

Приведенные результаты демонстрируют, что УС, полученное на основе простой модели ВТЦ, оказывается достаточно гибким само по себе.

Однако возможности модели усиливаются тем, что в ее рамки вписываются многие УС Ван-дер-ваальсового типа. Особенно легко это происходит для большой группы УС, в которых первый вклад имеет вид $\frac{RT}{(V-b)}$. Это просто показать, если учесть, что $\frac{RT}{(V-b)} = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)}$. При этом обязательно иметь в виду, что такой, на первый взгляд, формальной математической операции, отвечает переход к другой физической модели – от жестких сфер (с неясными значениями параметров УС) к точечным взаимодействующим центрам, где у всех параметров УС есть смысл.

В конечном счете, это приводит к рассмотрению указанных УС ван-дер-ваальсового типа как УС одного – однопараметрического – семейства. Положение УС в семействе определяется единственно значением управляющего параметра χ, т.е. тем, как соотносятся проявления сил притяжения и отталкивания в отношении доступного объема. В свою очередь, как показано в этой работе, параметр χ определен значением параметра θ молекулярного уровня. В связи с этим на наш взгляд именно на проблему адекватного моделирования межмолекулярного взаимодействия должно быть обращено сейчас пристальное внимание.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 09-08-96521).

Библиографический список:

1. **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. – № 27. – С. 5-12.
2. **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.
3. **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.
4. 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.
5. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 3. Поиски оптимальной формы отталкивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3. – С. 84-97.
6. Петрик, Г.Г. Кривая Бойля – Бачинского и ее параметры в модели взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 1. – С. 87-98.
7. Петрик, Г.Г. Об однопараметрическом семействе уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – Вып. 2. – С. 112-118.
8. **Петрик, Г.Г.** Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей, чем модель Ван-дер-Ваальса. Управляющий параметр / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»: сб. трудов межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2007. – С. 226-229.
9. Петрик, Г.Г. Об аналитических возможностях простой модели. Два управляющих параметра – термодинамический и молекулярный/ Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»: сб. трудов межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 224-227.