

УДК 636.7:539.196

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРОСТОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ УРОВНЕ

Г.Г. Петрик

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а, galina_petrik@mail.ru

Обсуждаются некоторые аналитические возможности нового физически обоснованного уравнения состояния, полученного автором из «доваальсовой» информации на основе самой простой из реалистичных молекулярных моделей – взаимодействующих точечных центров.

В некоторых случаях простые модели могут дать гораздо больше сложных, претендующих на точность. Мы намерены показать в настоящей работе, что именно так обстоит дело с моделью взаимодействующих точечных центров (ТЦ).

О нерешенных проблемах моделирования свойств

Обратимся к двум уровням моделирования – молекулярному (взаимодействие молекул) и термодинамическому (свойства веществ). Самая простая модель молекулы – точечный центр, взаимодействие которых описывается центральными потенциалами. Наиболее известными и самыми применяемыми из них является семейство потенциалов Ми(m-n). Параметры (r_m, ϵ_m) стандартно рассматриваются как подгоночные и находятся по свойствам вещества, задача усложняется, если индексы n, m также считаются подгоночными параметрами. Простой, но более реалистичный модельный объект – жесткая сфера - имеет размер и форму. Однако потенциалы, в которых явно учтены эти факторы, на практике применяются гораздо реже. Для описания энергии взаимодействий предложен не один десяток модельных потенциалов, однако отсутствует эффективный способ выбора среди них наиболее адекватных.

На термодинамическом уровне известна не одна сотня термических уравнений состояния (УС). Казалось бы, вполне естественно обнаружить среди них УС, которые представляют собой отражение столь популярной модели молекулярного уровня как взаимодействующие ТЦ. Однако в иерархии простых УС обнаруживается пробел: между УС идеального газа (на основе модели невзаимодействующих ТЦ) и огромным количеством УС ван-дер-ваальсового (вдв) типа (на основе модели жестких сфер) отсутствует уравнение на основе модели взаимодействующих ТЦ.

Имеет место явная асимметрия – широкое применение модели ТЦ на молекулярном уровне и отсутствие соответствующего УС; весьма скромное применение модели жестких сфер на молекулярном уровне и

огромное количество УС на ее основе. Причем приходится признать, что это не тот случай, когда количество переходит в качество. При анализе работ по УС вдв-типа можно сформулировать множество вопросов. Вот далеко неполный перечень. 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? Одинаков ли смысл и каковы корректные значения параметра b в различных УС? Являются ли параметры УС независимыми величинами? Почему среди простых УС отсутствуют уравнения, дающие экспериментальные значения критического фактора сжимаемости (КФС)? Могут ли авторы УС-модификаций считать, что лежащие в их основе молекулярные модели остаются такими же, как у Ван-дер-Ваальса? Перечень вопросов 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 считаем, что, если оставаться в рамках стандартного эмпирического подхода к этим УС, ответы на поставленные (и другие) вопросы вообще не могут быть получены.

Здесь мы обратимся к конкретной проблеме выбора параметров УС и сначала проведем анализ возможностей стандартного подхода, а далее – возможностей нового подхода для модели взаимодействующих ТЦ (ВТЦ).

О возможностях стандартного подхода

Все УС вдв-типа считаются независимыми и несвязанными между собой. Проблема нахождения среди них оптимального не решена. Последнее требует, что вполне естественно, сравнения качества уравнений. При стандартном подходе УС сравнивают по результатам расчетов различных свойств. В первом случае параметры УС считаются константами индивидуальности вещества и их значения находятся по данным о свойствах. Однако такой способ апробации УС весьма малопродуктивен – подгоночные параметры различных УС могут быть подобраны так, что расчеты дадут практически одинаковые результаты, но судить о качестве самих УС по ним невозможно. Именно поэтому так трудно сравнивать УС. Во втором случае на УС налагаются определенные условия (чаще всего, в критической точке) и далее решается система уравнений. Число уравнений оказывается меньше числа переменных, поэтому авторы вынуждены априори выбирать некоторые из параметров в роли определяющих (известных). Такой подход обсуждался наиболее подробно в [1], где исследовалась общая форма кубического УС с пятью параметрами: a, b, k_1, k_2, k_3 . Проведем анализ этой работы.

Наиболее общий вид кубического УС, согласно [1]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-k_3b)}{(V-b)(V^2+k_1bV+k_2b^2)} \quad (1)$$

Рассматривая (1) как обычное кубическое уравнение, легко получить соотношения между параметрами k_1 , k_2 , k_3 и критическими константами флюида. КФС Z_c в работе – не экспериментальный, но рассчитанный по УС. Кроме того, авторы добавляют еще один параметр в виде уравнения для приведенного второго вириального коэффициента \overline{B}_c на критической изотерме. Четыре полученных уравнения связывают семь безразмерных параметров: k_1 , k_2 , k_3 , Z_c , Ω_{bc} , \overline{B}_c и Ω_{ac} . Согласно [1]: «Три параметра из этого набора могут быть произвольно (курсив наш) выбраны как независимые переменные и когда этот выбор сделан, значения четырех других параметров могут быть получены из основных уравнений». Далее авторы обсуждают выбор независимых переменных. «Среди семи параметров только Z_c , \overline{B}_c и Ω_{bc} имеют физический смысл». Казалось бы, было логичным (считают авторы) задавать именно их в качестве независимых. Однако «примечательно, что большинство успешных кубических УС не следует этому пути спецификации переменных, но произвольно выбирают $k_3=1$, сводя число степеней свободы до двух, а далее подбирают такие значения k_1 и k_2 , которые дают достаточный компромисс для величин Z_c , \overline{B}_c и Ω_{bc} ». В качестве примера разбираются УС Редлиха - Квонга и Пенга - Робинсона. При выборе $\{k_i\}$ в качестве независимых переменных оценка приведенного параметра b требует решения кубического уравнения, что на взгляд авторов весьма нежелательно. Поэтому рассматриваются и «смешанные» наборы из физически (на взгляд авторов [1]) осмысленных и «бессмысленных» параметров, т.е. $\{k_i\}$. Проведя расчеты, авторы приходят к выводу, что возможны только некоторые комбинации величин. И остается совершенно неясно – почему именно задание «не имеющих физического смысла чисел» дает успешные УС?

Об аналитических возможностях модели ТЦ

Будем считать, что $k_3=1$. Тогда из (1) следует уравнение:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+k_1bV+k_2b^2}. \quad (2)$$

Попытаемся получить ответ на вопрос о том, почему определяющими числами модели являются параметры k_1 , k_2 и каков их смысл. Обратимся к полученному нами [2, 3] УС ВТЦ. Трехчленное трехпараметрическое

уравнение было получено исходя из «доваальсовой» информации. В отличие от УС вдв-типа все три параметра УС имеют смысл, связанный с проявлением сил притяжения и отталкивания ТЦ на доступный для ТЦ объем: отталкивание ($b=\Delta V_f(rep)$), притяжение ($c=\Delta V_f(attr)$), различие в характере двух сил (a).

УС имеет вид (в стандартных обозначениях, для одного моля):

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

Был введен параметр $\chi=c/b$, связанный (на основании определения параметров) с соотношением изменений доступного объема, вызванных силами притяжения и отталкивания. Было найдено [3-5], что значение χ определяет значения всех приведенных параметров УС, что дало основания назвать его управляющим параметром модели. В результате трехпараметрическое УС ВТЦ превращается в однопараметрическое семейство уравнений и может быть записано в форме, которая подчеркивает его однопараметрическую суть $\pi = \pi(\varphi, \tau, \chi)$. Отличие УС семейства друг от друга определено тем, как соотносятся проявления сил притяжения и отталкивания между собой, т.е. значением χ . Следует подчеркнуть, что это УС не является общим для взаимодействующих ТЦ. Оно было получено при допущении жесткого отталкивания центров. Однако этот недостаток нового УС дает возможность легко включить в схему ряд УС вдв-типа, авторы которых ни о каком параметре χ речь не вели. На первом этапе [4, 5] мы считали параметры b и c константами (так считают во многих работах) и управляющий параметр χ модели также рассматривали как константу. Удовлетворяющих условию $\chi=const$ уравнений нашлось всего несколько: УС вдв ($\chi=0$), УС Редлиха-Квонга ($\chi=1$) и малоизвестное УС Вонга-Праузница ($\chi=0.2$). Однако имеется много других уравнений, первый вклад в которых также имеет вид $RT/(V-b)$, которые отличаются видом притягивательного вклада и которые также могут быть включены в рамки модели ВТЦ.

Отказ от требования постоянства параметра c и анализ ряда УС вдв-типа (Пенга-Робинсона, Клаузиуса, Пателя-Тейя, Харменса-Кнаппа, Шмидта-Венцеля и других) показал [6], что теперь параметр c зависит от молярного объема (или от плотности). В этом случае $c = b(k_1 + k_2 b \rho)$, а параметр χ должен быть снабжен индексом, отмечающим его зависимость от объема $\chi_v = c/b = k_1 + k_2 b \rho$, для критической точки: $\chi_c = k_1 + k_2 b / V_c = k_1 + k_2 \beta$. Здесь k_1, k_2 – некие числа. Не будем априори отказывать им в наличии смысла, но попытаемся этот смысл прояснить. Учтем в УС (3) выявленную структуру параметра c . Таким образом, в отличие от принятого в литературе «упора» на кубичность уравнения, на

математику, в нашей форме УС подчеркивается «физика» модели, связывающая его параметры с проявлением сил притяжения и отталкивания на доступный для ТЦ объем. Получим УС ВТЦ в виде:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1+k_2b/V))}. \quad (4)$$

(От уравнения (3) – как принято считать - для жестких сфер, легко перейти к УС ТЦ (4), что отвечает переходу к другой модели молекулы). Выберем в качестве параметров приведения в (4) критические параметры. Получим уравнение с пятью параметрами: $Z_c, \beta, \alpha, k_1, k_2$:

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{\varphi} + \frac{\tau\beta}{\varphi(\varphi-\beta)} - \frac{\alpha}{\varphi(\varphi+\beta(k_1+k_2\beta/\varphi))} \right].$$

Являются ли они независимыми величинами? Можем ли мы задавать некоторые из них произвольно (как это делается обычно и как делают авторы [1])? В [6] мы показали, что все параметры УС ВТЦ являются функциями именно двух параметров k_1, k_2 . Они были названы генерирующими числами. Генерирующим уравнением модели является кубическое уравнение относительно β при заданной паре величин k_1, k_2 :

$$\beta^3(k_2 - k_1(k_2 + k_1)) - 3\beta^2(k_1 + k_2) - 3\beta + 1 = 0.$$

Задание пары генерирующих чисел (плюс плотность системы) определяет значение управляющего параметра χ , то, как будут соотноситься силы притяжения и отталкивания, что, в конечном счете, определит термические свойства системы. Теперь мы можем пойти дальше в своем анализе.

Напомним, что ТЦ, заменяющий в нашей модели реальную молекулу, имеет две степени свободы, отвечающие поступательному и колебательному движению. Тогда можно предположить, что в формировании параметра $\chi_v = c/b = k_1 + k_2 b \rho$, который, собственно, определяется изменениями доступного объема, вызванными проявлением сил притяжения и отталкивания между ТЦ, должны проявиться оба вида движения: $\chi_v = \chi_v(\text{поступател.}) + \chi_v(\text{колебател.})$.

Можно предположить, что в случае горячего разреженного газа, т.е. состояния, близкого к идеально-газовому, будет выполняться условие $\chi_v(\text{кол.})=0$ и полное изменение доступного для ТЦ объема будет определяться в результате поступательного движения ТЦ, $\chi_v(\text{пост.}) \neq 0$. При большой плотности и низких температурах поступательное движение будет затруднено, практически отсутствуя, и тогда $\chi_v(\text{пост.})=0$, а $\chi_v(\text{кол.}) \neq 0$. При промежуточных условиях оба типа движения будут вносить свой вклад в формирование параметра χ_v . Эти рассуждения помогают в некоей мере расшифровать выражение для $\chi_v = k_1 + k_2 b \rho$, где теперь два числа k_1 и

k_2 , очевидно, связаны с двумя степенями свободы, отвечая колебательному и поступательному видам движения. Есть веские основания считать, что k_1 связано с колебательным движением, а k_2 – с поступательным. В таком контексте имеем: условия $k_2=0, k_1 \neq 0$ отвечают чисто колебательному движению ТЦ; если наоборот $k_1=0, k_2 \neq 0$ – это чисто поступательный характер движения.

Обратимся к двум самым известным уравнениям и подойдем к ним как к физическим моделям, а не алгебраическим конструкциям, параметры которых не имеют физического смысла.

Для УС Редлиха-Квонга имеет место: $1=\chi_v = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho = 1+0*b*\rho$. Структура параметра фиксирует отсутствие поступательного движения и наличие колебательного, характер которого (гармонический, когда проявления сил притяжения и отталкивания уравновешены, $\chi=1$) отвечает нахождению ТЦ на расстояниях, отвечающих минимумам потенциальных ям. Весьма интересно, что имеется много указаний на то, что УС Редлиха - Квонга наиболее применимо при умеренных термобарических условиях.

Для УС Ван-дер-Ваальса имеет место следующее: $\chi_v = \chi_v(\text{поступател.}) + \chi_v(\text{колебател.}) = 0 = 0 + 0*b*\rho$. Равенство нулю управляющего параметра и его структура в полном соответствии с классическими представлениями как раз и объясняют неудачу этого уравнения при попытке описать свойства разреженного газа; скорее они отвечают состоянию вещества с затрудненными движениями обоих типов.

Все это требует дальнейшего осмысления, но представляет явный интерес, поскольку показано, что «бессмысленные» числа определяют значение выявленного в модели и имеющего глубокий физический смысл параметра χ , связавшего проявление сил межмолекулярного взаимодействия – притяжения и отталкивания на доступный для движения ТЦ объем системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-08-96521).

Библиографический список

1. Vera, J.H. On the Flexibility and Limitations of Cubic Equations of State / J.H. Vera, M.J. Huron, J. Vidal // Chem. Eng. Commun. – 1984. – V. 26. – P. 311-318.
2. 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. трудов межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2005. – С. 113-116.
3. 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.

4. 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.трудов межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2007. – С. 226-229.
5. 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 – Т. 1 – С. 43-59.
6. 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. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2007. – С. 303-306.

УДК 541.18.048

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

Р.В.Родионова, В.А.Балашов

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Тульская обл., 301665, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
balashov@newmsk.tula.net*

Синтезированы нанодисперсные системы с химической локализацией стабилизатора на поверхности частиц на основе винильных мономеров и непредельных ПАВ. Изучена устойчивость нанодисперсных систем. Исследована кинетика коагуляции нанодисперсных систем электролитами. Установлено, что коагуляция систем с локализованным на поверхности частиц стабилизатором происходит под влиянием повышенной температуры и сравнительно высоких концентраций электролита.

При формировании наноразмерных модифицирующих слоев непредельных соединений часто используют в качестве матрицы полимерную цепь, к которой пришивают алкилэтоксималеиновые фрагменты. Такие полимеры, чаще всего, получают методом эмульсионной полимеризации. Эмульсионная полимеризация продолжает привлекать внимание ученых и производителей в связи с тем, что возможности этого интересного, удобного и экономически выгодного метода далеко не исчерпаны. Получила широкое практическое развитие сополимеризация с функциональнозамещенными мономерами, ассортимент которых с каждым годом возрастает. Экологические проблемы производства нанодисперсных систем связаны в значительной мере с выбросом сточных вод, содержащих большое количество органических соединений, прежде всего ПАВ-эмульгаторов. По данным Воронежского филиала НИИСК, удельное количество сточных вод составляет $\sim 6 \text{ м}^3/\text{т}$ латекса с общим содержанием органических соединений в них (в пересчете на ХПК) до $3 \text{ г}/\text{дм}^3$ [1,2]. Один из перспективных путей по созданию экологически чистых производств – использование ненасыщенных ПАВ, играющих роль одновременно