

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 4

ТВЕРЬ 2012

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. –
364 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный
университет, 2012

УДК 636.7:539.196

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И ЕГО МОДИФИКАЦИИ В МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ЦЕНТРОВ

Г.Г. Петрик

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

367030, Махачкала, пр. Шамиля, 39а

galina_petrik@mail.ru

Аннотация: Показано, что множество двух- и трехпараметрических уравнений состояния ван-дер-ваальсового типа, считающихся эмпирическими модификациями уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, после переформулирования могут рассматриваться как физически обоснованные уравнения состояния, принадлежащие единым семействам новых уравнений, полученных автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. Уравнения состояния отличаются проявлением сил притяжения и отталкивания между модельными объектами, отраженным в значениях управляющих параметров модели.

Ключевые слова: *модели свойств, взаимодействующие точечные центры, уравнения состояния ван-дер-ваальсового типа, управляющие параметры, семейства уравнений состояния, межмолекулярное взаимодействие.*

Напомним, что в следующем, 2013 году у нас будет возможность отметить две знаменательные даты: исполнится 140 лет знаменитому уравнению состояния (УС) вещества, предложенному голландским ученым Ван-дер-Ваальсом в его диссертации, и 110 лет, пожалуй, не менее знаменитому потенциалу межчастичного взаимодействия, предложенному немецким физиком Г. Ми. Значимость второй работы для нас конкретно определена тем, что наша цель – получение физически обоснованного УС, в основе которого лежит простая, но реалистичная молекулярная модель.

1. О трех группах уравнений состояния ван-дер-ваальсового типа

Оригинальное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса породило множество УС, полученных в ходе его эмпирической модификации, и получивших общее название УС ван-дер-ваальсового (ВДВ) типа. Эти уравнения состояния и сегодня представляют научный и практический интерес. УС Ван-дер-Ваальса, которое до сих пор многими считается физически наиболее обоснованным, в количественном отношении оставляет желать много лучшего. Отсюда вытекает, что недостаточно адекватное описание свойств на основе УС Ван-дер-Ваальса может быть следствием трех различных ситуаций и все множество подобных уравнений-модификаций можно разбить на три группы, по признаку формального сходства их структуры со структурой УС Ван-дер-Ваальса:

1) «термический» член адекватен описанию свойств реальной

системы, поэтому $\frac{RT}{V-b} = idem$; необходимо улучшить член $\frac{a}{V^2}$, отвечающий силам притяжения;

2) член $\frac{a}{V^2} = idem$, так как достаточно правильно отображает поведение реальной системы; неадекватность в описание вносит «неправильный» член $\frac{RT}{V-b}$, следовательно, надо улучшить вклад, связанный с отталкиванием,

3) оба вклада не адекватны; оба должны быть улучшены.

Если «рассортировать» множество УС по указанному признаку, то выясняется, что у каждого из трех подходов имеются свои явные или неявные сторонники. Перечислим некоторых из них, наиболее известные:

✓ 1-ая группа УС, авторы: Клаузиус (1880), Бергло (1900), Редлих и Квонг (1949), Пенг и Робинсон (1975), Мартин (1979), Харменс, Кнапп (1980), Тейа (1986), Баталин, Брусиловский (1992);

✓ 2-ая группа УС, авторы: Лоренц (1881), Егер (1891), Больцман и Мах (1899), Вукалович, Новиков (1939), Карнахан, Старлинг (1972), Каплун, Мешалкин (2001);

✓ 3-я группа УС, авторы: Шиллер (1890), Кэм (1919), Мартин (1967), Ишикава, Чанг, Лу (1980), Явери, Юнгрен (1988).

Вид этих и многих других уравнений можно найти в обзорной литературе по проблеме УС. Напомним, что все УС ВДВ-типа рассматриваются как независимые.

2. «Двухпараметрические» уравнения состояния

Известные малопараметрические УС ВДВ-типа (большая часть их – кубические относительно объема, что рассматривается как главное их преимущество) включают от двух до пяти параметров. Обычный способ классификации УС в литературе – «сортировка» по числу параметров. Приведем несколько оригинальных УС, считающихся двухпараметрическими:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \text{УС Ван-дер-Ваальса (1873);}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \text{УС Редлиха и Квонга (1949);}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} - \text{УС Пенга и Робинсона (1976);}$$

$$P = \frac{RT}{V} \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} - \frac{a}{V^2} - \text{УС Карнахана и Старлинга (1972), где } y = \frac{b}{4V};$$

$$P = \frac{RT}{V} \frac{2V+b}{2V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \text{УС Ишикавы, Чанга, Лу (1980)}.$$

Как правило, авторы считают, что два параметра b, a новых УС имеют тот же смысл, что и в УС Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что в основе их УС лежит та же молекулярная модель. В приведенный выше перечень попали УС из всех трех выделенных нами групп. Причем довольно часто встречаются утверждения, авторы которых объясняют достаточно хорошее качество этих известных УС тем, что хотя оба вклада соответствующих уравнений некорректны, но ошибки взаимно уничтожаются. Вероятно, такой взгляд имеет право на существование именно при эмпирической модификации УС. В то же время мы ставим своей целью получение и поиск физически обоснованных УС, в основе которых лежат модели с имеющими смысл параметрами. И потому переход к более адекватной модели автоматически должен обозначать более адекватное описание отдельных вкладов УС.

3. Трехпараметрические уравнения состояния

Многие из известных УС (в том числе и приведенные выше двухпараметрические), относящиеся к первой выделенной группе УС ВДВ-типа, после простого преобразования могут быть записаны в общем виде трехпараметрического (b, c, a) уравнения:

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

Кроме того, известны три англоязычных работы [1-3], в которых УС именно такой формы были предложены независимо почти одновременно. Смысл нового параметра c авторами всех работ не обсуждался, в двух работах [1,3] из трех b и c считаются константами. Очевидно, что само УС Ван-дер-Ваальса является частным случаем УС (1). Логично задать вопрос – чем выделяется среди всех других УС этой формы знаменитое УС, считающееся наиболее физически обоснованным? Ответ – тем, что для него равен нулю некий параметр c , не имеющий в этой модели смысла (более корректно – с неустановленным смыслом).

Обратимся ко второй выделенной группе УС ВДВ-типа. В ходе работы по систематизации и анализу подобных УС, нами было выделено трехпараметрическое УС А.Б.Каплуна и А.Б.Мешалкина [4]:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{c}{V-b} \right) - \frac{a}{V^2}. \quad (2)$$

В конечном счете, вид уравнения (2) был получен на основании анализа опытных данных для шести хорошо изученных веществ – сюда вошли аргон, метан, двуокись углерода, аммиак, кислород и

четырёхфтористый углерод. Параметры УС (2) a, b, c рассматривались авторами как подгоночные константы, их значения были восстановлены по опытными данным для индивидуальных веществ. Было получено, что отношение $c/b > 1$ и изменяется от 1,8 (для аргона) до 3,3 (для двуокиси углерода). Новое УС оказалось более адекватным по сравнению с некоторыми известными. Авторы [4], подобно многим, утверждают, что молекулярные представления Ван-дер-Ваальса не изменялись, т.е. смысл параметров b, a – обычный; они связаны соответственно с размером «молекул» и их притяжением. О физическом смысле третьего параметра c в опубликованных работах авторы не упоминают.

Очевидно, что теперь мы уже явно выходим на «проблему смысла третьих параметров» в УС двух сформированных групп.

4. О молекулярных моделях, лежащих в основе термических УС

Множество эмпирических модификаций УС Ван-дер-Ваальса образуют множество новых моделей состояния вещества. Однако, предлагая новые формы УС, авторы ссылаются на ту же молекулярную модель, подчеркивая ее простоту и физическую наглядность. В то же время модель, которая была предложена самим Ван-дер-Ваальсом (объекты - это жесткие сферы, между которыми действует настолько слабое притяжение, что оно не изменяет расстояний между их центрами, об отталкивании речь не шла), представляет весьма частный вариант соотношения между действующими межчастичными силами. Проблема заключается в том, чтобы построить простое УС на основе более общей (по сравнению с предложенной Ван-дер-Ваальсом) модели взаимодействия, где будут адекватно отражены реалистичные характеры отталкивания и притяжения.

Мы пытаемся реализовать намеченный подход в рамках самых простых моделей. В настоящей работе мы продолжаем изучать возможности модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ) и УС на ее основе.

5. Модель ВТЦ с жестким отталкиванием и ее связь с первой группой УС Ван-дер-ваальсового типа. Управляющий параметр χ модели ВТЦ

В наших работах последних лет по проблеме УС [5-10] довольно подробно освещались вопросы, связанные с возможностями нового УС ВТЦ, отражающего следующий характер сил взаимодействия – жесткое отталкивание и «оптимизированное» притяжение. Отметим здесь следующее. Новое трехпараметрическое УС (все три параметра a, b, c

имеют смысл и связаны с проявлением сил взаимодействия) переходит в однопараметрическое семейство уравнений, все приведенные параметры которого ($\sigma = c/V_c, \alpha = a/(RT_c V_c)$) представляют аналитические функции управляющего параметра модели $\chi = c/b$. Семейство включает множество УС с реалистичными значениями 0,25–0,30 критического фактора сжимаемости (КФС) Z_c . (Это объясняется оптимизацией формы притягивательного вклада). В Таблице 1 приведены результаты расчетов параметров для первого семейства.

Таблица 1. Результаты расчетов параметров для первого семейства УС ВТЦ

χ	Z_c	σ	β	$1/\beta$	α
0	0,375	0	0,333	3,000	1.125
0,730	0,340	0,2	0,270	3,704	1.240
1,000	0,333	0,26	0,260	3,846	1.283
1,197	0,328	0,3	0,251	3,984	1.309
2,177	0,307	0,47	0,216	4,630	1.423
2,375	0,304	0,5	0,210	4,762	1.444
3,096	0,294	0,6	0,194	5,155	1.515
3,912	0,284	0,7	0,179	5,587	1.587
4,754	0,276	0,79	0,166	6,024	1.661
4,834	0,275	0,8	0,165	6,061	1.666
5,860	0,267	0,9	0,154	6,494	1.738
7,000	0,259	1,0	0,143	6,993	1.815
9,650	0,245	1,2	0,124	8,065	1.969

Кроме значений КФС, которые дают конкретные УС, представляет интерес связь параметра b различных УС с критическим молярным объемом V_c . Для рассматриваемого семейства имеет место соотношение $V_c = b \cdot (1/\beta)$. Значения коэффициента $1/\beta$ (для взятых при расчетах значениях управляющего параметра) принимают значения, большие 3 (начиная с этого значения 3 для УС Ван-дер-Ваальса; 3,847 для УС Редлиха-Квонга, 4,63 для частного случая УС Пенга-Робинсона) и больше этих значения – например, 6 (при $\chi = 4.75$) и 7 (для $\chi = 7$) Именно таким большим значениям коэффициента отвечают наиболее вероятные (реалистичные или экспериментальные) значения КФС. Однако авторы новых УС отказываются от таких значений – и мы объяснили, почему они это делают (у параметра b , входящего в разные УС, оставлен тот же смысл, что в УС ВДВ, и потому его значение фиксируется в интервале значений 3–4).

В рамки модели ВТЦ и этого УС легко вписываются переформулированные УС ВДВ-типа, которые относятся к первой группе с

первым вкладом вида $\frac{RT}{(V-b)}$. Это просто показать, если использовать соотношение: $\frac{RT}{(V-b)} = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)}$. Надо только обязательно иметь в виду, что такой, на первый взгляд, формальной для математики замене, отвечает переход между физически различными моделями – от жестких сфер (с неясными значениями параметров УС при стандартном подходе) к взаимодействующим точечным центрам, где у всех параметров УС смысл установлен. Главное преимущество такого перехода – проявленный физический смысл у всех параметров, что определяет повышенную информационность модели. При этом удастся ответить на многие вопросы из имеющихся к известным уравнениям. Удастся, например, объяснить, почему УС Ван-дер-Ваальса описывает свойства разреженного газа хуже, чем свойства твердого тела; почему авторы новых УС считают, что критический фактор сжимаемости УС должен быть больше «экспериментального» Z_c на 15–20% и почему считать так необязательно; почему значение параметра b УС Редлиха-Квонга (для аргона, по Праузицу, [11]) почти точно в два раза меньше, чем для УС Ван-дер-Ваальса и почему так должно быть не только для аргона и т. д.

6. Модель ВТЦ с оптимизированным отталкиванием и связь ее с УС второй группы. Управляющий параметр γ модели ВТЦ

В ходе работы стало ясно, что хотя в полученном нами УС притягивательный вклад оптимизирован, однако новое УС не может рассматриваться в качестве общего термического УС. В первую очередь, этому мешает жесткий (нереалистичный) характер отталкивания ТЦ (таким он был заложен в модель). Однако реализованная в новом УС отдельная запись конфигурационных вкладов – от сил притяжения и отталкивания - позволяет внести предполагаемое, и с нашей точки зрения, обоснованное изменение во второй вклад и записать УС ВТЦ, в котором не только притяжение оптимизировано, но и отталкивание (второй член в УС) смягчено, сделано более реалистичным:

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

Поясним смысл коэффициентов, для чего привлечем к описанию язык индексов потенциалов Ми $n-m$, которые описывают взаимодействие пары точечных центров: два параметра: $b = \Delta V$ (ТЦ, отталкивание) и $c = -\Delta V$ (ТЦ, притяжение) – фиксируют сам факт наличия в системе сил отталкивания и притяжения, противоположную их направленность, а также неравенство – в общем случае – величин, $b \neq c, b > 0, c > 0$; параметр d

– фиксирует отличия в характерах (форме) сил реалистичного отталкивания ($n \neq \infty$): $d \geq b$ от «жесткосферного» ($n = \infty$), $d = b$; параметр $a(V, T)$ – фиксирует отличие проявления характера сил притяжения ($n \neq m$) от «реалистичного» характера сил отталкивания. К исследованию свойств общего для ВТЦ УС (3) мы намерены обратиться в дальнейшем.

В настоящей же работе, примем, что параметр $c = 0$, т.е., как и Ван-дер-Ваальс, будем считать, что силы притяжения между модельным объектом (МО) настолько слабы, что они не влияют на трансляцию, не изменяют межмолекулярных расстояний, а значит, и эффективный собственный объем (ЭСО). Следовательно, в формировании ЭСО проявляются только силы отталкивания. Именно это дает основания рассуждать о собственном объеме МО, заменяющего реальную молекулу, и связывать его с проявлением только сил отталкивания (как в оригинальном УС Ван-дер-Ваальса). Можно считать, что объемные параметры b и d связаны с двумя характерными эффективными размерами МО, определяемыми двумя межмолекулярными расстояниями, отвечающими жесткому и «смягченному» отталкиванию ТЦ. Заметим, что эта легкость объяснения и наглядность смысла исчезает в общем случае, когда становится заметным проявление сил притяжения, т.е. имеет место $c \neq 0$, в результате чего мы вынуждены перейти к общему УС ВТЦ (3).

Получим УС, которое можно рассматривать как переформулированное для модели ВТЦ обобщенное УС Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0)}. \quad (4)$$

Допустим, что параметры a, b, d – константы (вопрос о том, должен ли быть параметр d постоянной величиной, требует отдельного рассмотрения. Если это не константа, ситуация весьма напоминает поиски самого Ван-дер-Ваальса, который в течение долгих лет искал зависимость параметра b своего оригинального УС от плотности, надеясь, что в этом случае его УС окажется адекватным). Введем обозначения для приведенных параметров: $\beta = \frac{b}{V_c}$, $\delta = \frac{d}{V_c}$. Из стандартных условий в критической точке (обращение в нуль двух первых производных давления P по объему V) получим:

$$\delta \left(\frac{1}{(1-\beta)^3} - \frac{1}{2(1-\beta)^2} - \frac{1}{2(1-\beta)} \right) = \frac{1}{2}.$$

Обозначим $\gamma = \frac{d}{b} = \frac{\delta}{\beta}$. Тем самым, вводится параметр, который сравнивает проявления сил отталкивания в отношении доступного объема для двух

случаев – когда сила отталкивания смягчена и когда она имеет жесткий характер. Из приведенного выражения получим уравнение для β :

$$\beta^3(\gamma-1) - 3\beta^2(\gamma-1) - 3\beta + 1 = 0. \quad (5)$$

Решение кубического уравнения (5) дает значение параметра β (для этого уравнения общего решения получить не удалось). Для соотношений, связывающих величину β с КФС и параметром α , получим

$$Z_c = \frac{1}{3-\beta}, \quad \alpha = \frac{1}{\beta(3-\beta)}. \quad (6)$$

До недавнего времени мы считали, что параметр β определяется из (5) заданным значением γ . Однако, как это следует непосредственно из вида уравнения, определяющей является разность $\gamma-1$. При формальном подходе различие несущественно. В то же время, если связать эту величину со смыслом параметров d и b , то она имеет смысл приведенной толщины сферического слоя, образованного «большой» и «малой» сферой ЭСО МО, определенных силами мягкого и жесткого отталкивания, т.е. толщиной слоя, связанного именно с различием в проявляющихся в двух случаях силах отталкивания. Пояснения смотри на рис. 1.

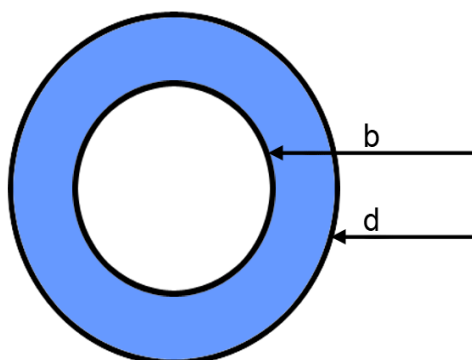


Рис. 1. Схематичное представление параметров УС ВТЦ (отнесение к одному модельному объекту, эффективные объемы)

Таким образом, фактор $\gamma-1$ определяет все приведенные параметры и оказывается управляющим параметром для однопараметрического семейства, в которое переходит в рассматриваемом случае УС (4). Проверка полученных соотношений дает следующее. При $\gamma-1=0$ имеем: $\beta=1/3, \alpha=9/8, Z_c=3/8$, что идентифицирует УС Ван-дер-Ваальса. Поскольку по смыслу величина β должна быть положительна, из (6) и (5) следует, что УС (4) рассматриваемого семейства дают значения $Z_c > 1/3$. Если судить по КФС, то условно множество этих уравнений можно обозначить, как группу УС, лучших, чем УС Ван-дер-Ваальса, но худших, чем УС Редлиха – Квонга (однако само это УС в семейство не входит – в нем важен вклад, связанный с притяжением). (Заметим, что для

полученного нами УС взаимодействующих ТЦ с жестким отталкиванием (см. Таблицу 1), такая группа уравнений – с завышенным значением КФС - составляет очень малую долю). Следовательно, улучшения описания свойств в критической области в результате изменения отталкивательного вклада в УС ВТЦ, не происходит. В Таблице 2 приведены результаты расчетов параметров УС рассматриваемого семейства уравнений.

Таблица 2. Результаты расчетов параметров для обобщенного УС ВДВ (УС ВТЦ (4))

γ	β	Z_c	δ
1,00	0,333	0,375	0,333
1,57	0,290	0,369	0,455
1,75	0,280	0,367	0,490
2,20	0,259	0,365	0,572
2,45	0,250	0,364	0,613
2,76	0,240	0,362	0,663
3,11	0,230	0,361	0,715
4,57	0,200	0,357	0,914
7,55	0,165	0,353	1,245
10,76	0,143	0,350	1,539

Сравнивая УС (2) с УС (4) взаимодействующих ТЦ, и фиксируя совпадение структуры УС и формы вкладов, можно сделать вывод, что в основе УС (2) лежит та же исследуемая нами молекулярная модель ТЦ с вполне конкретным характером взаимодействия – очень слабое притяжение центров (по Ван-дер-Ваальсу) и оптимизированное по сравнению с жестким отталкивание. Именно это УС на наш взгляд имеет все основания называться обобщенным УС Ван-дер-Ваальса. Причем нами этот частный случай общего УС ВТЦ был выделен потому, что именно здесь можно легко объяснить смысл третьего параметра УС.

Анализ доступной нам информации о параметрах двух УС (данные взяты из работ [4] и [12]) показал, что между их значениями имеет место соотношение: $d > b_w > b$, b_w – параметр УС Ван-дер-Ваальса.

Интересно, что для второго семейства УС ВТЦ можно найти уравнения, которые дают «экспериментальные» значения для коэффициента k_x , равного отношению $V_c/d = 1/\delta = k_x$, (коэффициент, связывающий критический молярный объем и ЭСО МО, имеет реалистичные значения; интервал 2,2–2,5 для величины V_c/b_w приводит Б.М.Смирнов [12], опираясь на идеи скейлинга применительно к веществам из молекул разных типов).

Однако КФС таких УС при этом завышен по сравнению с экспериментальным (см. Таблицу 2), а это значит, что недостаточно адекватно учтено притяжение объектов (такой вывод легко сделать из

анализа непосредственно самого определения КФС $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{V_c^{real}}{V_c^{id.gas}}$.

Поскольку $Z_c < 1$, это значит, что в результате проявления действующих в критической точке сил молярный объем должен уменьшиться и произойти это может только в результате действия сил притяжения).

Можно предположить, что адекватное общее УС ВТЦ (или УС на основе более реалистичных модельных объектов) сможет при определенных соотношениях между проявлением сил притяжения и отталкивания дать и реалистичное значение КФС и требуемое значение коэффициента k_x , которые будут отвечать конкретному веществу.

В пользу того, что такие УС получить возможно, говорит имеющееся известное УС Дитеричи, которое можно отнести к совсем немногочисленной группе УС, где вклады в давление не разделяются – это УС дает $V_c = 2b, Z_c = 0,270$.

7. Об общем УС ВТЦ и одном УС ВДВ-типа из третьей группы

Поскольку мы ограничили себя рассмотрением кубических УС, то не затрагивали в ходе анализа так называемого уравнения возмущенной жесткой сферы, предложенного Карнаханом и Старлингом (см. в начале работы) - весьма популярной модели, в которой, как принято считать, учет действия сил отталкивания является теоретически обоснованным. Самые известные УС на основе УС Карнахана – Старлинга образованы добавлением к нему притягивательных вкладов УС Ван-дер-Ваальса и Редлиха – Квонга. (Заметим, что сами получаемые в этом случае УС уже не являются кубическими).

Подключим к рассмотрению работы [11,13] Праузнитца, который, исследуя УС Редлиха – Квонга и сравнивая качество описания критической изотермы аргона различными УС (в том числе и только что названным), пришел к важным выводам, из которых мы отметим два. Во-первых, Праузнитц пришел к выводу, что смысл константы b (если, следуя Ван-дер-Ваальсу, связывать ее с объемом молекул обычной формулой) здесь не определен, а само значение – «некорректное», оно почти точно в два раза меньше, чем параметр b УС ВДВ. Во-вторых, было отмечено, что если для чистых веществ эту величину можно рассматривать как подгоночный параметр, то при попытке рассчитать свойства смесей необходимо ясно представлять физический смысл этой величины. На наш взгляд – самое лучшее, что можно представить для простой модели – это то, что все параметры модели имеют физический смысл – и что особенно важно – для чистых веществ. Этого не могут

добиться авторы УС Ван-дер-ваальсового типа всех групп – смысл третьих и т.д. параметров УС для них остается неясным. И это именно то, чего мы добиваемся в выстраиваемой простой, но физически обоснованной модели взаимодействующих точечных центров.

Отметим очень интересную работу Ишикавы, Чанга и Лу [14], в которой авторы предложили УС с более простым первым вкладом, чем полином в уравнении Карнахана – Старлинга. Разработанное ими УС очевидным образом объединяет модифицированный отталкивательный вклад и притягивательный «хвост» в виде вклада, взятого от УС Редлиха – Квонга, представляет (что желательно для многих) кубическое уравнение и записывается следующим образом:

$$P = \frac{RT}{V} \left[\frac{2V+b}{2V-b} \right] - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}. \quad (7)$$

Как считают сами авторы [14], предложенное ими УС дает лучшие результаты, чем УС Пенга – Робинсона. (Для этого УС также встает вопрос, который был поднят Праузнитцем при исследовании УС Редлиха – Квонга – каков смысл в этом уравнении параметра b и каким должно быть его корректное значение. Отметим, что сами авторы этого вопроса не затрагивали).

Поскольку пока мы (как делали в предыдущих работах [5-10]) занимаемся изучением только функциональной зависимости $P(V)$ термического УС, откажемся от температурного множителя в знаменателе второго вклада в УС (7). Преобразуем выражение в квадратной скобке (7):

$$\frac{2V+b}{2V-b} = \frac{(2V-b)+b+b}{2V-b} = 1 + \frac{2b}{2V-b} = 1 + \frac{b}{(V-b/2)}.$$

Тогда УС (7) примет вид:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{(V-b/2)} \right) - \frac{a}{V(V+b)}. \quad (8)$$

Сравним новую форму УС (8) с предложенной нами общей формой УС ВТЦ (3). Совпадение структуры двух уравнений очевидно. Переобозначим коэффициенты в (8) очевидным образом: $b_{eff} := b/2, c := 2b_{eff}, d := 2b_{eff}$. Отметим ход изменений параметров и сравним его с результатами и предположениями упомянутых выше авторов: двукратное уменьшение b (Праузниц), соотношение $d > b_{eff}$ (Каплун), соотношение $c > b_{eff}$ (Пенг-Робинсон, Клаузиус).

Очевидно, что и это, предложенное в работе [14], УС (8) не может рассматриваться в качестве общего термического УС. Оно представляет частный случай общего УС ВТЦ (3), с вполне конкретным соотношением между параметрами ($\chi = 2, \gamma = 2$), определяемыми проявлением сил

притяжения и отталкивания ТЦ, образующих систему, на доступный для центров объем.

8. Заключение

Многие малопараметрические УС, считающиеся эмпирическими модификациями УС Ван-дер-Ваальса, как и само УС Ван-дер-Ваальса, до сих пор широко применяются в научных и инженерных исследованиях. К этим УС имеется множество вопросов, ответы на которые не могут быть получены при стандартном к ним подходе. Новый взгляд на старую проблему и проведенные нами исследования дают основания включить эти УС в рамки разрабатываемой модели взаимодействующих точечных центров и после переформулирования рассматривать их как физически обоснованные УС, отличие которых между собой (как моделей свойств веществ) определено отличием в проявлении действующих между модельными объектами сил притяжения и отталкивания. Именно на эту проблему моделирования молекулярного уровня (молекул и их взаимодействий) должно быть обращено сейчас внимание, поскольку следующим шагом, ведущим к улучшению качества описания термических свойств веществ, должен стать переход от примитивной модели ТЦ к более реалистичной модели молекулы. Имеются основания полагать, что в этой работе свое место займет следующая группа малопараметрических УС ВДВ-типа (с числом параметров более трех).

Работа поддержана РФФИ (проект № 09-08-96521-р_юг_а).

Библиографический список:

1. **Usdin, E.** One-parameter family of equations of state / E. Usdin, I.C. McAuliffe // Chemical Engineering Science. – 1976. – V. 31. – № 11. – P. 1077-1084.
2. **Fuller, G.** A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state / G.G. Fuller // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1976. – V. 15. – P. 254-257.
3. **Adashi, Y.** Three-parameter Equations of State / Y. Adashi, B.C.-Y. Lu, H. Sugie // Fluid Phase Equilibria. – 1983. – V. 13. – P. 133-142.
4. **Каплун, А.Б.** Простое уравнение состояния жидкости и газа типа уравнения Ван-дер-Ваальса / А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 12. – С. 2135-2141.
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. – № 1. – С. 43-59.
6. **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.

7. **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.
8. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях простой молекулярной модели на термодинамическом уровне / 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, 2009. – Вып.1. – С. 90-96.
9. **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.
10. **Петрик, Г.Г.** О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле / 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, 2011. – Вып. 3. – С. 181-187.
11. **Prausnitz, J.M.** Equation of State from van der Waals Theory: the Legacy of Otto Redlich / J.M. Prausnitz // Fluid Phase Equilibria. – 1985. – V. 24. – P. 63-76.
12. **Smirnov, B.M.** Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems / B.M. Smirnov. – М.: Joint Institute for High Temperatures RAS, 2001. – 330 p.
13. **Wong, J.O.** Comments concerning a simple equation of state of the van der Waals form / J.O. Wong, J.M. Prausnitz // Chemical Engineering Communications. – 1985. – V. 37. – № 1-6. – P. 41-53.
14. **Ishikawa, T.** A Cubic Perturbed, Hard Sphere Equation of State for Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Calculations / T. Ishikawa, W. Chung, B. Lu // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1980. – V. 26. – № 3. – P. 372-378.