

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

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

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 10**

**ТВЕРЬ 2018**

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 общей 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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018  
© Тверской государственной  
университет, 2018

УДК 636.7:539.196

## МОДЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ АНАЛОГОВ ТРЕХ СЕМЕЙСТВ

Г.Г. Петрик

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»  
367030, Махачкала, пр. Шамиля, 39а  
galina\_petrik@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.524

**Аннотация:** В рамках простой молекулярно-термодинамической модели анализируются проблемы сравнения уравнений состояния и выбора аналогов в трех множествах: уравнений на основе модели взаимодействующих точечных центров, уравнений ван-дер-ваальсового типа и уравнений Мартина, полученных на основе трансляции по объему.

**Ключевые слова:** простые уравнения состояния, кубическое уравнение, модель взаимодействующих точечных центров, трансляция по объему, управляющие параметры, выбор оптимальных уравнений состояния.

### 1. Введение

Малопараметрические уравнения состояния (УС), имея длительную историю, по-прежнему востребованы как инженерной практикой, так и фундаментальной наукой. Поэтому поиск новых, совершенствование известных и выбор среди них оптимальных УС по-прежнему актуальны.

В настоящее время известно множество независимых эмпирических модификаций УС ван-дер-Ваальса (ВДВ) – так называемые УС вдв-типа – кубические относительно объема малопараметрические двучленные уравнения – как частные формы, так и общие [1]. Особое отношение к модели ван-дер-Ваальса (в этом году ей исполнилось 145 лет) обосновано тем, что она включает не только УС, но и молекулярную модель, которую принято считать самой простой и физически наглядной. Это жесткие сферы, моделирующие молекулы, с очень слабым притяжением. УС ВДВ (критический фактор сжимаемости (КФС)  $Z_c = 0,375$ ) имеет вид:

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

Это уравнение может быть представлено в двух разных формах:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+0)^2}, \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+0)}.$$

Очевидно, что первая форма – частный случай трехпараметрического УС (2):

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

Третий параметр здесь введен впервые. УС было предложено в 1880 году Клаузиусом для описания результатов знаменитых опытов Эндрюса.

Вторую форму УС ВДВ можно рассматривать как частный случай трехпараметрического УС (3):

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

УС подобной формы было предложено гораздо позже – практически сто лет спустя в нескольких работах разных авторов [2-5]. Подчеркнем, что, вводя в УС третий параметр, авторы не обсуждают его смысла. При этом, приписывая двум параметрам конкретную ответственность, как в УС ВДВ, – за отталкивание отвечает параметр  $b$ , за притяжение – параметр  $a$ , авторы сталкиваются с тем, что параметру  $c$  «отвечать» не за что.

Множество УС вдв-типа имеет первый вклад в виде  $RT/V-b$ . Уже здесь мы сталкиваемся с дилеммой (или парадоксом). С одной стороны, общепринято считать, что этот вклад связан с отталкиванием жестких сфер. Однако он же известен как эмпирическое УС невзаимодействующих жестких сфер – УС с коволюмом. Задача его – учесть наличие у микрообъектов собственного объема (одна из целей диссертации ван-дер-Ваальса) и это сделали незадолго до него Дюпре, Абель, Нобль.

К единой форме (3) можно привести множество УС. При этом притягивательный вклад УС-оригиналов должен быть реформатирован так, что для  $c$  будут возможны две позиции: либо  $c = const$ , либо  $c$  зависит от плотности. Авторами подобных УС были – Редлих и Квонг, Робинсон и Пенг, Соаве, Шмидт и Венцель, Эбботт, Харменс и Кнапп и многие другие.

Что касается УС формы (2), то здесь из известных авторов можно выделить Дж. Мартина и его подход, основанный на его же идее трансляции по объему [6]. В настоящее время в мире выполняется множество работ по трансляции разных вариаций [7, 8]. В то же время, ряд ученых считает идею формальной [9] и уводящей с верного пути. Идея была реализована автором при исследовании предложенного им же общего УС, которое он назвал «all inclusive» – «всеключающим» [10]:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha}{(V+\beta)(V+\gamma)} + \frac{\delta}{V(V+\beta)(V+\gamma)}. \quad (4)$$

Ограничив исследование двучленными УС – их среди УС вдв-типа большинство – Мартин пришел к выводу, что самым простым и самым лучшим является УС (2) Клаузиуса (мы будем называть его УС Мартина-Клаузиуса (М-К)). Вопрос – почему оно лучшее и насколько оно простое?

Подход Мартина к УС (4) заслуживает внимания. Анализ УС как кубического по объему приводит к условиям для параметров  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$  в виде функций величины  $Z_c$ . Это не экспериментальное значение КФС. Но и не всегда характеристика исследуемого УС. Здесь Мартин расходится с большинством и поступает нестандартно. Получив для четырех параметров три уравнения-связи, Мартин утверждает, что значение КФС

можно взять любым. В итоге после ряда попыток им было выбрано значение  $1/4$ .

Общий вид приведенного УС Мартина после трансляции:

$$P_r = \frac{T_r}{z_c V_r - B} - \frac{A(T_r) f(T_r)}{(z_c V_r + D)^2}. \quad (5)$$

Здесь  $z_c$  – экспериментальное значение КФС. Мартин обосновывает отличие от обычного подхода, когда КФС – характеристика УС, которая больше экспериментального значения на 15–20%.  $B$  – численное значение трансляции по объему,  $D = 1/8 - B$  – число. Функция  $f(T_r)$  определяет зависимость притягивательного вклада от температуры.

Проведя расчеты для ряда различных веществ по новому УС М-К, и представив результаты сравнения с наиболее известными на то время УС – Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона, Ли-Эдмистера, Юздина-МакАулифа, вириальным, а также вариантами УС М-К, Мартин делает вывод: УС (5) – самое простое и самое лучшее среди подобных двучленных уравнений.

В заключение подчеркнем – Мартин не связывал свое уравнение ни с какими молекулярными представлениями, но ответить на вопрос, почему это УС оказывается настолько оптимально, без них будет невозможно. Поэтому в следующем разделе мы приводим часть собственных результатов, полученных в рамках самой простой молекулярно-термодинамической модели – малопараметрических УС на основе модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ).

## 2. Молекулярно-термодинамическая модель ВТЦ

**Молекулярная модель.** Самая простая молекулярная модель – это точечные центры (ТЦ). Их взаимодействие описывается центральными потенциалами; самыми известными являются функции семейства Ми ( $n-m$ ):

$$U(r) = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^m},$$

здесь  $n > m > 3$ ,  $a$ ,  $b$  – неопределенные коэффициенты (либо константы индивидуальности). Простой способ выбора индексов  $n$ ,  $m$  для конкретных молекул отсутствует. В результате исследования более реалистичной модели сферических оболочек нам удалось получить такой способ для  $n$ .

Через координаты  $r_p$ ,  $\varepsilon_p$  точки перегиба ПК, которую мы ввели в описание [11], выражение для силы взаимодействия имеет вид:

$$F(r) = \frac{\varepsilon_p mn}{n(n+1) - m(m+1)} \left( (m+1) \frac{r_p^n}{r^{n+1}} - (n+1) \frac{r_p^m}{r^{m+1}} \right).$$

Оценим соотношение  $F(attr)/F(rep) = \zeta$  сил притяжения и

отталкивания объектов, когда расстояния между ними определяют три особых точки ПК (потенциальной кривой) – нуль, минимум, перегиб.

Таблица 1. Соотношения силы притяжения и отталкивания точечных центров в особых точках ПК

Особенность ПК	нуль	минимум	перегиб
$F(attr)/F(rep) = \zeta$	$m/n (<1)$	1	$(n+1)/(m+1) (>1)$

Примем  $m=6$ . В Таблице 2 приведены результаты для значений индекса  $n$ , считающихся наиболее вероятными для многих молекул.

Таблица 2. Соотношения силы притяжения и отталкивания точечных центров в точке перегиба ПК для разных значений индекса  $n$  потенциала Ми ( $n-m$ )

$n$	11	12	13	17	18	20	22	27	34	48
$\zeta$	1,714	1,857	2	2,57	2,71	3	3,28	4,0	5	7

**Уравнения состояния.** Приведем необходимый здесь минимум информации об УС, полученных нами на основе модели ВТЦ [12-14]. Первое УС – трехчленное трехпараметрическое, два последних вклада – конфигурационные, отвечающие за учет отталкивания и притяжения ТЦ:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (6)$$

Взаимодействие – жесткое отталкивание и оптимизированное притяжение. Все параметры имеют смысл. Это позволило ввести фактор, сравнивающий проявления сил притяжения и отталкивания в отношении доступного объема (смысл параметров УС ВДВ и нового УС – различен):

$$\chi = c/b. \quad (7)$$

Перевод (6) к приведенным относительно критических параметров величинам дает УС с четырьмя параметрами:  $Z_c$  (характеристика УС),  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\chi$  – и все они для случая  $\chi = const$  определяются его значением:

$$P_R = \frac{1}{Z_c} \left[ \frac{\tau}{V_R} + \frac{\tau\beta}{V_R(V_R - \beta)} - \frac{\alpha}{V_R(V_R + \chi\beta)} \right]. \quad (8)$$

Поэтому  $\chi$  – управляющий параметр модели [12]:

$$\beta = \frac{1}{\chi} (\sqrt[3]{1+\chi} - 1), \quad \sigma = \sqrt[3]{1+\chi} - 1, \quad Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{\chi+1}(\chi-1)+2\chi+1} \quad (9)$$

УС (8) при этом превращается в однопараметрическое семейство УС ВТЦ.

Для случая  $c \neq const$  УС ВТЦ [13] было названо «структурированным»:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1+k_2b/V))}. \quad (10)$$

Здесь то же соотношение сил взаимодействия ТЦ, но параметр  $c$  (и  $\chi$ ) зависит от молярного объема (или плотности).

Для критической точки имеем:

$$\chi_c = \kappa_1 + \kappa_2 b/V_c = \kappa_1 + \kappa_2 \beta \quad (11)$$

Приведенная форма УС ВТЦ (критическая изотерма):

$$P_R = \frac{1}{Z_C V_R} \left[ 1 + \frac{\beta}{V_R - \beta} - \frac{\alpha}{V_R + \sigma} \right]. \quad (12)$$

**Методика выбора УС ВТЦ.** КФС – важная характеристика УС, по значению которой можно судить о качестве уравнения. Приведем ряд УС: ВДВ (0,375) – Редлих-Квонг (0,333) – Клаузиус (0,312) – Пенг-Робинсон (0,3074) – Харменс (0,2862). Очевидно, ряд может быть продолжен в направлении приближения к реалистичным значениям. Тогда в УС, предназначенном для расчета свойств конкретного вещества, КФС должен совпасть с его экспериментальным значением. Для однопараметрического семейства ВТЦ выбор такого УС возможен. Полученные формулы дают возможность рассчитать значения параметров. Обсудим выбор в двух случаях.

Первый случай:  $\chi = c/b = const$ . Применим набор формул (9). По известному значению КФС  $Z_C$  вещества восстановим значение управляющего параметра  $\chi$ . Для найденного значения по остальным формулам (9) рассчитаем параметры  $\alpha, \beta, \sigma$ . Согласованный набор параметров выделит конкретное УС в семействе ВТЦ, которое будет использовано для расчетов и оценок.

Второй случай – более общий. Теперь параметр  $c$  не является константой и параметры УС определяются набором двух чисел  $k_1$  и  $k_2$  (см. формулы (10) и (11)). Поскольку способа выбора чисел пока нет, воспользуемся тем же подходом, с опорой на известное значение КФС. Учтем, что близкие значения  $Z_C$  могут дать разные значения определяющих чисел  $k$ . Это приведет к нескольким вариантам и проблеме выбора среди них. Выберем те наборы, которые дают близкие к заданному значения. При выделенных числах решаем кубическое уравнение для  $\beta$ . Далее находим все параметры, значения которых выделяют конкретное уравнение состояния в семействе ВТЦ.

**Апробация методики.** Применим эти две методики для выбора в семействе ВТЦ УС для аргона. По известному значению КФС  $Ar$   $Z_C = 0,291$  нашли, что параметр  $\chi = 3,3$ . Для случая  $\chi = const$  получили: вариант В1:  $\beta = 0,18973$ ,  $\sigma = 0,62615$ ,  $\alpha = 1,53374$ ;  $\alpha/\beta = 8,08$ . Приведенное УС для критической изотермы:

$$P_R = \frac{1}{0,291V_R} \left[ 1 + \frac{0,18973}{V_R - 0,18973} - \frac{1,53374}{V_R + 0,62615} \right] \quad (13)$$

Второй вариант – параметр  $c$  зависит от плотности. Значению КФС  $Z_c = 0,2914$  отвечает набор чисел:  $k_1 = 3$ ,  $k_2 = -1$ . Согласованные с ним значения параметров: В2:  $\beta = 0,2162$ ,  $\sigma = 0,6019$ ,  $\alpha = 1,577$ ;  $\chi = 2,78$ ;  $\alpha/\beta = 7,29$ .

Еще одному близкому к экспериментальному значению  $Z_c = 0,2916$  отвечают:  $k_1 = 4$ ,  $k_2 = 4$ . Для них: В3:  $\beta = 0,1429$ ,  $\sigma = 0,6533$ ,  $\alpha = 1,4469$ ;  $\chi = 4,57$ ,  $\alpha/\beta = 10,125$ . Сравнивая параметры двух последних с В1, видим, что более близок к нему В2, поэтому расчеты проводили для этого варианта. Результаты расчета и отклонения в процентах от УС, выбранного эталонным в [10], представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты расчетов и сравнения приведенного давления для четырех разных УС

$V_R$	$P_R$ (NBS) <sup>1</sup>	$P_R$ ВТЦ- УС (10)	$\Delta$ , %	$P_R$ ВТЦ УС (13)	$\Delta$ , %	М-К, УС (14)	$\Delta$ , %	Редлих- Квонг	$\Delta$ , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	0,03395	0,03383	-0,35	0,03390	-0,144	0,03394	-0,03	0,03394	-0,03
20	0,16209	0,16033	-1,09	0,16069	-0,86	0,16189	-0,12	0,16187	-0,13
5	0,54073	0,52415	-0,66	0,52577	-5,29	0,54004	-0,13	0,53993	-0,15
2,5	0,83428	0,80476	-3,54	0,76910	-7,81	0,83827	+0,49	0,83837	+0,5
1,25	0,99556	0,98166	-1,4	0,9937	-0,18	0,99929	+0,37	0,99936	+0,38
10/9	0,99946	0,99138	-0,81	0,99926	-0,02	1,0000	+0,06	1,0000	+0,06
1	1,0000	0,99991	-0,009	0,99934	-0,066	1,0029	+0,29	1,0033	+0,38
10/11	1,0006	1,0129	+1,23	1,00078	+0,017	1,0176	+1,7	1,0195	+1,9
10/12	1,0058	1,0359	+2,99	1,00524	-0,05	1,0544	+4,8	1,0598	+5,4
10/14	1,0685	1,1383	+6,5	1,04644	-2,2	1,2401	+16,0	1,2646	+18,0
10/16	1,3426	1,3370	-0,42	1,15495	-13	1,6665	+24,0	1,7432	+30,0
Среднее абсолютное отклонение, %			<1,67>		<2,6>		<4,3>		<5,78>
10/18	2,1534	1,6963	-21,23	1,3656	-36	2,4740	+15,0	2,6716	+24,0
Среднее абсолютное отклонение, %			<3,3>		<5,4>		<5,25>		<7,3>

<sup>1</sup> NBS – National Bureau of Standards.

Столбец 2 – расчет по УС, выбранному Мартином в [10] в качестве эталонного; столбцы 3, 5, 7, 9 – расчет по двум УС ВТЦ, Мартина-Клаузиуса (14) и Редлиха-Квонга соответственно; столбцы 4, 6, 8, 10 – рассчитанные абсолютные отклонения значений приведенного давления для исследованных УС от эталонного. Кроме того, приведены средние абсолютные отклонения, рассчитанные по 11 и 12 точкам.

Мартин как лучшее для аргона выбрал УС (в приведенном виде):

$$P_r = \frac{T_r}{z_c V_r - 0,082} - \frac{27/64 T_r^{0,55}}{(z_c V_r + 0,043)^2} \quad (14)$$

В [10] приведены результаты расчета давления по этому УС, по выбранному в качестве эталонного и по ряду известных УС. Сравнение

показало, что лучше всего расчеты по двучленному УС М-К (14) совпадают с результатами для УС Редлиха-Квонга.

Однако отобранные по предложенной нами методике УС из семейства ВТЦ оказываются лучше или не хуже этого УС М-К. Причем в одном случае все (за исключением одного) значения УС ВТЦ имеют один знак. Они оказываются меньше эталонного. Отклонения систематические. Вероятно, есть возможность улучшить расчеты, если перейти от ТЦ к более реалистичной модели молекулы, учтя ее размер. В некотором роде такой переход будет отвечать той же трансляции Мартина по объему.

Еще одно УС М-К было применено в другой работе [15] Мартина:

$$P_r = \frac{T_r}{z_c V_r - 0,06} - \frac{27/64 T_r^{0,55}}{(z_c V_r + 0,065)^2} \quad (15)$$

Результаты расчета по этому УС М-К ( $t = 0,06$ ,  $K\Phi C = 0,2912$ ) указаны в Таблице 4.

Таблица 4. Конфигурационные вклады трех УС и новый параметр  $\chi_p$

$V_R$	$\Delta P_R (rep)$	$\Delta P_R (attr)$	$\chi_p$	$\Delta P_R (rep)$	$\Delta P_R (attr)$	$\chi_p$	$\Delta P_R (rep)$	$\Delta P_R (attr)$	$\chi_p$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	0,00206	0,01442	7	0,00217	0,015676	7,25	0,00282	0,01444	5,1
20	0,01041	0,07025	6,8	0,01092	0,076540	7,0	0,01427	0,07133	5
5	0,04297	0,01655	6,2	0,04519	0,281512	6,2	0,05957	0,2729	4,6
2,5	0,08982	0,48839	5,4	0,09466	0,508398	5,3	0,1269	0,51666	4,0
1,25	0,19736	0,83439	4,2	0,20913	0,851557	4,07	0,29078	0,92703	3,2
10/9	0,22765	0,90412	3,97	0,2416	0,920601	3,8	0,33946	1,01584	3,0
1	0,25951	0,96225	3,7	0,27583	0,984456	3,57	0,39196	1,09999	2,8
10/11	0,29307	1,0272	3,5	0,3120	1,04369	3,34	0,44876	1,17937	2,6
10/12	0,32847	1,0815	3,3	0,3503	1,09870	3,14	0,51079	1,25451	2,5
10/14	0,40540	1,1774	2,9	0,4340	1,19816	2,76	0,65079	1,39283	2,1
2/3	0,44731	1,2196	2,73	0,4799	1,24314	2,59	0,73127	1,45646	2,0
10/16	0,4922	1,2589	2,56	0,5289	1,28535	2,43	0,82102	1,51718	1,8
10/18	0,59017	1,3275	2,24	0,6371	1,36247	2,14	1,02937	1,6280	1,6
1/2	0,70093	1,3849	1,97	0,7618	1,43116	1,88	1,28931	1,72688	1,34

**Новая характеристика УС.** В своих работах мы не один раз обсуждали возможность перехода от УС вдв-типа, для которых первый вклад имеет форму  $RT/V - b$ , к трехчленным УС типа ВТЦ [14], т.е. их включения в более общую модель. Такой переход затрагивал форму притягивательного вклада, приводя к единой. Напомним, что Мартин получает на основе трансляции многие известные УС вдв-типа и рассматривает их как частные случаи своего «all inclusive» уравнения. Поскольку нам не удалось показать, что семейство УС ВТЦ есть частный случай УС Мартина, воспользуемся формальным переходом от УС (5) М-К к трехчленной форме УС ВТЦ. Тем самым мы выделяем в этих УС конфигурационные вклады (важный вопрос о связи параметров и форме

вклада, связанного с притяжением, при таком переходе будет рассмотрен отдельно) и можем их сравнить.

Переход от жестких сфер к ТЦ (как для первого вклада УС в дв-типа) преобразует транслированное УС (5), приводя его к виду УС ВТЦ:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a(T)}{(V+d)^2}.$$

Тогда УС критической изотермы М-К (15) в виде УС ВТЦ:

$$P_R = \frac{1}{z_C V_R} \left[ 1 + \frac{\beta}{z_C V_R - 0,06} - \frac{27/64}{z_C V_R (1 + 0,065/z_C V_R)^2} \right] \quad (16)$$

В Таблице 4 мы демонстрируем подробности проделанных расчетов для трех УС – отдельно приведены значения конфигурационных вкладов (столбцы 2, 3 – УС М-К (16),  $t=0,06$ , столбцы 5, 6 – УС ВТЦ,  $\kappa_1=3$ , столбцы 8, 9 – УС М-К (14),  $t=0,082$ ).

При этом мы получаем реальную возможность использовать структуру трехчленных УС, введя в качестве характеристики УС величину, сравнивающую конфигурационные вклады в давление:

$$\chi_P = \Delta P(attr) / \Delta P(rep).$$

Новый параметр был рассчитан по полученным выше результатам (см. Таблицу 4 – столбцы 4, 7, 10). Обратим внимание на интервал полученных значений  $\chi_P$  для двух первых УС, который меняется от 7 до 2. Более конкретно: 7–3,7–1,9 и 7,25–3,57–1,88. Вернемся к началу раздела о молекулярной модели и проведем сравнение с «силовыми» данными молекулярного уровня (см. Таблицу 2). Имеет место полное их совпадение (7-2), что представляет явный интерес для выстраиваемой молекулярно-термодинамической модели. Что касается третьего УС, которое, как было показано (см. Таблицу 3), практически совпадает с УС Редлиха-Квонга, то интервалы параметра  $\chi_P$  составляют (5,1–2,8–1,34) для УС М-К и очень близкий к нему для УС Редлиха-Квонга (4,89–2,67–1,56). Число, стоящее в тройке посередине – это значение параметра  $\chi_P$  в критической точке.

То же отношение вкладов можно получить иначе, рассчитав его по общему выражению этой характеристики, полученному по виду УС ВТЦ:

$$\chi_P = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\varphi - \beta}{\varphi + \chi\beta}.$$

В конечном счете, значение новой характеристики в критической точке, представляющее особый интерес, также есть функция управляющего параметра  $\chi$  модели ВТЦ:

$$\chi_P = \frac{\alpha}{\beta} \frac{1 - \beta}{1 + \chi\beta}.$$

### 3. Заключение

Сравнение приведенных данных для различных УС и совпадение их – особенно параметров  $\chi_p$  – показывает, какие УС различных семейств ВТЦ и Мартина можно считать аналогами. Что касается вновь введенного сравнительного параметра, то на его значение в критической точке требуется обратить особое внимание. Сравнивая значения этого наиболее важного фактора, в котором проявляется соотношение сил притяжения и отталкивания объектов молекулярного уровня, можно сделать предварительный вывод о том, какие УС, вероятно, окажутся аналогами. Решение подобной задачи выбора, очевидно, может существенно сэкономить время и средства, т.к. исключит из рассмотрения заведомо «далекие» от аналогов УС различных семейств, по которым также проводят расчеты с целью сравнения УС.

### Библиографический список:

1. **Anderko, A.** Equation of state methods for the modeling of phase equilibria / A. Anderko // Fluid Phase Equilibria. – 1990. – V. 61. – I. 1-2. – P. 145-225.
2. **Usdin, E.** One-parameter family of equations of state / E. Usdin, I.C. McAuliffe // Chemical Engineering Science. – 1976. – V. 31. – I. 11. – P. 1077-1084.
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. **Fuller, G.G.** A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state / G.G. Fuller // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1976. – V. 15. – № 4. – P. 254-257.
5. **Himpan, J.** Eine neue thermische Zustandsgleichung. I / J. Himpan // Zeitschrift für Physik. – 1951. – V. 131. – I. 1. – P. 17-27.
6. **Martin, J.J.** Equations of state / J.J. Martin // Industrial & Engineering Chemistry. – 1967. – V. 59. – № 12. – P. 34-52.
7. **Lin, H.** Volumetric property improvement for the Soave-Redlich-Kwong equation of state / H. Lin, Y.-Y. Duan, T. Zhang, Z.-M. Huang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – I. 5. – P. 1829-1839.
8. **Hakayati, J.** Volumetric properties of supercritical carbon dioxide from volume-translated and modified Peng-Robinson equation of state / J. Hakayati, A. Roosta, J. Javanmardi // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 33. – I. 11. – P. 3231-3244
9. **Баталин, О.Ю.** Фазовые равновесия в системах природных углеводородов / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. – М: Недра, 1992. – 272 с.
10. **Martin, J.J.** Cubic equation of state – which? / J.J. Martin // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1979. – V. 18. – № 2. – P. 81-97.
11. **Петрик, Г.Г.** Потенциал сферической оболочки. Общие соотношения между параметрами потенциалов взаимодействия свободных и связанных атомов / Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – № 12. – С. 3257-3263.
12. **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.

13. **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.
14. **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. – 2011. – Вып. 3. – С. 181-187.
- 15 **Martin, J.J.** PVT analysis of a new cubic-perturbed hard-sphere equation of state / J.J.Martin // AIChE Journal. – 1983. – V. 29. – № 3. – P. 369-372.

#### References:

1. **Anderko, A.** Equation of state methods for the modeling of phase equilibria / A. Anderko // Fluid Phase Equilibria. – 1990. – V. 61. – I. 1-2. – P. 145-225.
2. **Usdin, E.** One-parameter family of equations of state / E. Usdin, I.C. McAuliffe // Chemical Engineering Science. – 1976. – V. 31. – I. 11. – P. 1077-1084.
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. **Fuller, G.G.** A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state / G.G. Fuller // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1976. – V. 15. – № 4. – P. 254-257.
5. **Himpan, J.** Eine neue thermische Zustandsgleichung. I / J. Himpan // Zeitschrift für Physik. – 1951. – V. 131. – I. 1. – P. 17-27.
6. **Martin, J.J.** Equations of state / J.J. Martin // Industrial & Engineering Chemistry. – 1967. – V. 59. – № 12. – P. 34-52.
7. **Lin, H.** Volumetric property improvement for the Soave-Redlich-Kwong equation of state / H. Lin, Y.-Y. Duan, T. Zhang, Z.-M. Huang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – I. 5. – P. 1829-1839.
8. **Hakayati, J.** Volumetric properties of supercritical carbon dioxide from volume-translated and modified Peng-Robinson equation of state / J. Hakayati, A. Roosta, J. Javanmardi // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 33. – I. 11. – P. 3231-3244
9. **Batalin, O.Yu.** Fazovye ravnovesiya v sistemah prirodnyh uglevodorodov / O.Yu. Batalin, A.I. Brusilovskij, M.Yu. Zakharov. – M: Nedra, 1992. – 272 p.
10. **Martin, J.J.** Cubic equation of state – which? /J.J. Martin // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1979. – V. 18. – № 2. – P. 81-97.
11. **Petrik, G.G.** Potencial sfericheskoy obolochki. Obshchie sootnosheniya mezhdou parametrami potencialov vzaimodejstviya svobodnyh i svyazannyh atomov / G.G. Petrik, B.E. Todorovskij // Zhurnal fizicheskoy himii. – 1988. – V. 62. – no. 12. – P. 3257-3263.
12. **Petrik, G.G.** O novom podhode k polucheniyu fizicheskii obosnovannyh uravnenij sostoyaniya. 1. Model' vzaimodejstvuyushchih tochechnykh centrov / G.G. Petrik // Monitoring. Nauka i tekhnologii. – 2009. – no. 1. – P. 43-59.
13. **Petrik, G.G.** O novom podhode k polucheniyu fizicheskii obosnovannyh uravnenij sostoyaniya. 2. Poiski optimal'noj funkcional'noj formy prityagivatel'nogo vklada / G.G. Petrik // Monitoring. Nauka i tekhnologii. – 2010. – no. 2. – P. 79-92.
14. **Petrik, G.G.** O dvuh upravlyayushchih parametrah modeli vzaimodejstvuyushchih tochechnykh centrov i ih smysle / G.G. Petrik // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2011. – I. 3. – P. 181-187.
- 15 **Martin, J.J.** PVT analysis of a new cubic-perturbed hard-sphere equation of state / J.J.Martin // AIChE Journal. – 1983. – V. 29. – № 3. – P. 369-372.

**A MODELLING APPROACH TO THE CHOICE OF THE EQUATIONS OF STATE OF  
ANALOGUES OF THREE SERIES**

G.G. Petrik

*Institute for Geothermal Research of the Dagestan Scientific Center of RAS*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.524

**Abstract:** Within the framework of a simple molecular thermodynamic model, the problems of comparing the equations of state and the choice of analogues in three sets are analyzed: equations based on the model of interacting point centers, van der Waals type equations, and Martin equations obtained on the basis of translation by volume.

*Keywords:* simple equations of state, cubic equation, model of interacting point centers, volume translation, control parameters, choice of optimal equations of state.

*Петрик Галина Георгиевна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»*

*Galina G. Petrik – Ph. D., Senior Researcher, Institute for Geothermal Research of the Dagestan Scientific Center of RAS*