

О проблемах малопараметрических уравнений состояния

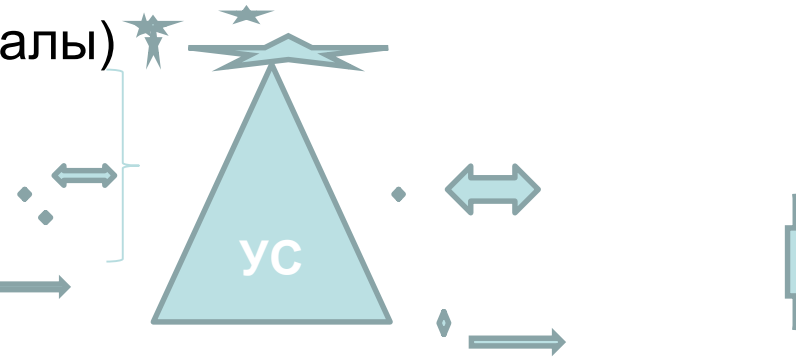
Петрик Галина Георгиевна

ИПГ ДНЦ РАН

galina_petrik@mail.ru

УС в ИПГ и...

- УС, группа А.Р. Базаева (раньше – малопараметрические, сейчас - полиномиальные)
- УС, Махач Н. Магомедов и молодые (на основе ММВ – центральные потенциалы $M_i(n-m)$, 4 параметра))
- УС, Рамазан М. (фракталы)
- УС, Абдулагатов И.
- УС, Петрик (ФОКУСы, малопараметрические новая модель)
- Москва, ОИВТРАН (В.Е. Фортов; Фокин Л.Р., **Филиппов Л.П.**), Новосибирск (Каплун А.Б., Мартынец В.Г.), Донецк (Локтионов И.К.), Калининград (Герасимов А.А.), Казань, Санкт-Петербург Рыковы), Курск (Неручев), Ковров, Махачкала



самое знаменитое малопараметрическое УС

УС Ван-дер-Ваальса ДВА ЮБИЛЕЯ

УС ВДВ – **было 100 лет!** -1973г.

Институт физики Даг ФАН СССР

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

УС ВДВ - **будет 150 лет!** - 2023г

(А в этом году – ему 145)

Между двумя юбилеями

- Можно сказать, что вся моя «академическая» жизнь прошла под знаком модели Ван-дер-Ваальса. (а это больше, чем УС, т.к. включает молекулярные представления).
- Первая половина состояла из поисков **на молекулярном уровне**, вторая состоит из поисков решения проблем **термодинамического уровня**.

О возможностях простой модели при решении проблем малопараметрических уравнений состояния

Петрик Г.Г.

ИПГ ДНЦ РАН

galina_petrik@mail.ru

От моделирования ММВ – к ФОКУСам

- Начав конкретную работу в новом направлении, о котором наш шеф узнал в Новосибирске на юбилейной конференции, посвященной 100-летию УС ВДВ, последние годы я занимаюсь проблемами УС, многие из которых называют УС вдв-типа.
- Время летит, я не уверена, что застану конференцию, посвященную 150-летию знаменитого уравнения. Но! пользуясь тем, что в этом году ему 145 и возможностью выступить, хотела бы кратко осветить те проблемы, с которыми пришлось и приходится сталкиваться и решать на двух уровнях при построении простой молекулярно-термодинамической модели (термин Путилова, который заменяет конструкцию – «УС, основанные на молекулярной модели»). Я в своих работах давно называю их **физически обоснованные уравнения состояния**. Многие эти УС – кубические. Объединив все вместе, (по первым буквам) имеем **ФОКУС**.

Несколько слов о проблемах молекулярного уровня, которые привели меня к проблемам ФОКУСа

- Применение в теплофизических исследованиях методов компьютерного моделирования-МД и МК –основано на задании потенциалов, которые моделируют энергию взаимодействия молекул. Проблема – получить новый и предложить способ выбора оптимального. Литература тех-80-х лет отразила активные многочисленные попытки ее решения. Их анализ вывел меня на модель сферических оболочек.
- Системный подход привел к идее – искать наиболее общую характеристику объекта, которая формирует МП. Самая простая из реалистичных – модель сферических оболочек. Для нее удалось найти такой МИФ (жесткость оболочки) и выстроить модель. (Здесь я пересеклась с известным физиком ЛПФ, из МГУ и Махачем М.)
- Первая часть работы связана именно с ММВ – ПК, особые точки, их координаты. Расчет параметров, выбор МП-аналогов в разных семействах. Результаты опубликованы в трех больших статьях в ЖФХ.

Выбор ПК-аналогов

молекулярный уровень

- Имеются различные модели ММВ:
- МП в виде математических функций
- ПК – их геометрическое представление
- ряд особых точек ПК (нуль, минимум, перегиб) фиксирует особенности функций и **позволяет** ввести факторы формы ПК (крутизна, кривизна, относительная глубина и др.)– а вид МП –их **рассчитать**
- По совпадению факторов формы различных ПК находим аналоги

От ММВ к УС

- Далее удалось выйти на прогноз критических параметров веществ из многоатомных молекул на основе молекулярной информации. Критическая температура и объем были рассчитаны на основе связи их с координатами точек перегиба ММ-кривых. (на эту работу есть несколько ссылок в работах В.Е. Фортова)
- После того, как была установлена связь молекулярного уровня с критическими параметрами вещества, логично было заняться проблемами моделирования свойств веществ, т.е. проблемами УС
- Анализ ситуации выявил ее полное подобие с той, что имеет место на молекулярном уровне. Отличие в том, что эмпирических УС предложено гораздо больше –на порядки –чем потенциалов.

Проблемы те же - Получение простого физически обоснованного уравнения состояния (УС) и выбор оптимального среди известных

- Особо интересны в этом отношении малопараметрические УС.
- Мы выделяем два множества подобных УС.
- Первое - малопараметрические УС вандерваальсова (вдв)-типа, связь которых с микроуровнем весьма слаба. Это основной их недостаток, который означает, что они существуют как эмпирические, несвязанные математические модели.
- Вторая группа УС получена независимо от идей ван-дер-Ваальса (ВдВ) на основе самой простой молекулярной модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ). Впервые все параметры УС ВТЦ имеют смысл и связаны с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия.
- Возможности новой модели таковы, что многие УС вдв-типа могут быть включены в ее рамки и представлены как физически обоснованные УС, принадлежащие одному семейству. При этом разрешается ряд проблем и вопросов.

Ключевые слова

- Малопараметрические УС
- УС ван-дер-ваальсового (вдв-) типа
- Когнитивные проблемы УС (смысл вкладов и параметров)
- Самая простая модель - взаимодействующие точечные центры (ВТЦ) и ее расчетно-аналитические возможности. Семейства УС.
- Включение в модель ВТЦ УС вдв-типа и др. семейств (Мартина,...).

Абдукция

Уравнения состояния. Тренды

- За полтора века сотни УС сформировали два тренда:
- **малопараметрические УС** (до 10, 15 параметров) и **многоконстантные УС** (до 100, 150 параметров)
- **Но!** простое увеличение числа *подгоночных* параметров УС само по себе **не ведет к новому знанию**. В то же время только на этой основе можно решить проблему **получения и выбора** оптимального УС.
- Решение сложной задачи логично начать с анализа простых малопараметрических уравнений (от 2 до 5 параметров)
- Большую часть их составляют кубические по объему УС в дв-типа. Основной недостаток – непроявленная связь с микроуровнем. Наша задача – недостаток ликвидировать, превратить их в физически обоснованные кубические уравнения состояния (ФОКУСы)

Уравнения состояния ван-дер-ваальсового типа (систематизация)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{- 1873 (0.375) - Ван-дер-Ваальс}$$

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

Группа 1
a/V² = idem

-Лоренц, 1881 (2)

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

- Больцман, Мах, 1899 (3)

$$P = \frac{RT}{V - b} \left(1 + \frac{c}{VT^{3.5}} \right) - \frac{a}{V^2}$$

-Вукалович, Новиков, 1939 (3)

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \right) - \frac{a}{V^2}$$

-Карнахан, Старлинг, 1972 (2)

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

-Каплун, Мешалкин, 2001 (3)

Группа 2
RT/((V-b)=idem

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

-Клаузиус,1880 (3)

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

-Гебель, 1904 (3)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$$

-Редлих, Квонг, 1949 (2) (0.3333)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$$

-Пенг, Робинсон, 1975 (2) (0.3074)

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

- Мартин, 1979 (3)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+bcV+b^2(c-1)}$$

-Харменс, Кнапп, 1980 (3)

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

-Хейен, Патель, 1980; Тейа и др., 1986 (3)

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

- модифиц. УС Клаузиуса, 2005 (2) (0.312)

Группа 3

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{2a}{(V+b)^2} \quad \text{Кэм, 1919} \quad (2)$$

$$P = \frac{RT}{V-b+c} - \frac{a}{(V-c)^2} \quad \text{-Мартин, 1967} \quad (3)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-c)} + \frac{c}{V(V+b)(V-b)} \quad \text{-Ли, Эрбар, Эдминстер, 1972} \quad (3)$$

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{2V+b}{2V-b} \right) - \frac{a}{V(V+b)} \quad \text{-Ишикава, Чанг, Лу, 1980} \quad ((2)$$

P=P(rep)+P(attr) -общий вид, два вклада в УС вДВ-типа

«Доваальсова» ситуация

$$P = \frac{RT}{V} \quad \text{- Клапейрон (1834)-Менделеев (1874) – УС идеального газа}$$

молекулярная модель – невзаимодействующие точечные центры

$$P = \frac{RT}{V-b} \quad \text{- Дюпре (1869); Абель, Нобль – УС с коволюмом}$$

молекулярная модель – невзаимодействующие жесткие сферы

Проблемы и вопросы к УС вдв-типа

- 0. Дилемма первого вклада $RT/(V-b)$ УС вдв-типа
- 1. «Проблема третьего параметра» (смысл!?) К чему ведет его появление в УС?
- 2. Остаются ли молекулярные модели УС - модификаций такими же, как у ван-дер-Ваальса? (сохраняется ли смысл параметров a и b ?)
- 3. Чем объяснить, что несущественные изменения формы УС ведут к значительному улучшению описания свойств? (УС Р-Квонга)
- 4. Почему среди простых УС отсутствуют уравнения, дающие экспериментальные значения критического фактора сжимаемости (КФС) Z_c ?
- 5. Почему значения КФС, связанные с УС, должны быть больше их экспериментальных значений (на 20-25%)?

вопросы без ответов

- 6. Одинаков ли смысл и каковы корректные значения параметра b в различных УС? (Праузнитц к УС Р-Кв)
- 7. Являются ли параметры УС независимыми ?
- 8. Чему отвечает условие постоянства параметров?
- 9. Как УС (структура, форма вкладов, смысл и значения параметров) связано с молекулярной моделью?
- 10. Почему УС ВдВ хуже описывает св-ва разреженного газа, а лучше св-ва тверд. тела вблизи т. плавления ? (Кипнис, Явелов)
- 11. Как выбрать (по каким критериям) наиболее оптимальный набор параметров для общего кубического УС? (Эбботт) Почему набор величин, имеющих смысл –КФС, b , V_c – не дает оптимальных УС – в отличие от «бессмысленного набора» трех чисел математической модели?
- **При обычном подходе к УС вдв-типа (как эмпирическим модификациям, не связанным с молекулярной информацией) ответы получить не удастся. Согласно методу абдукции требуется новая гипотеза (модель). Сравним две модели**

Самая простая модель

(молекулярная модель и УС на ее основе)

- **точечные центры** (отсутствие собственных пространственных характеристик у модели объекта; модель взаимодействия - центральные потенциалы (Ми (n-m)));
- **УС невзаимодействующих ТЦ** (УС Клапейрона-Менделеева, УС идеального газа)
- **Общее УС** на основе модели взаимодействующих ТЦ (**ВТЦ**) – **отсутствует**

$$P = \frac{RT}{V}$$

Простая модель (молекулярная модель и УС на ее основе)

- **Жесткие сферы** (собственные пространственные характеристики –форма и размер; модель взаимодействия -псевдо центральные потенциалы Кихары, сферичеких оболочек);
- **УС невзаимодействующих сфер** (УС с коволюмом - Дюпре, Абель, Нобль)
- **Общее УС** на основе модели взаимодействующих жестких сфер – **отсутствует**

$$P = \frac{RT}{V - b}$$

Сравнение ситуаций для двух моделей

- На этом ***сходство*** ситуаций заканчивается.
 - ***Отличие***
- для модели жестких сфер имеется УС Ван-дер-Ваальса и множество УС вдв-типа -его несвязанные эмпирические модификации
- Подобные уравнения для модели ВТЦ – отсутствуют.
- Наша цель - УС ВТЦ. Мы исследуем возможности простейшей молекулярно-термодинамической модели и представляем здесь часть результатов.
- Но прежде проведем анализ модели ван-дер-Ваальса.

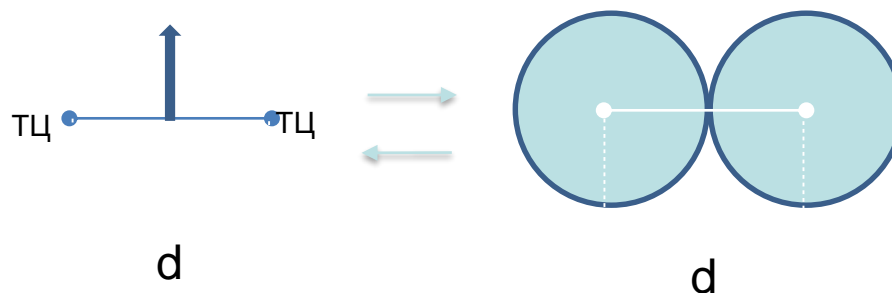
Модель Ван-дер-Ваальса и УС вdv-типа дилемма первого вклада

- **Оригинал, 1873:** молекулы-жесткие сферы. Очень слабое притяжение (не влияющее на трансляцию). Об отталкивании не упоминалось. Цель УС – учесть наличие собственного объема объекта. Первый вклад (УС с коволюмом) это учитывает. Параметры: $b = 4v_m \cdot N_A$ - поправка на объем молекул (атрибут), a – когезионный (атрибут?) – притяжение.
- **Современные представления:** первый вклад - отталкивание, второй – притяжение. Параметры: b , a – (по ВДВ); **c – смысл не определен** (при таком подходе на его долю смысла не остается!); из-за его связи с другими параметрами возникают новые неопределенности. Именно им обязана часть «безответных» вопросов.

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

УС ВТЦ (алгоритм получения)

- 1. **осн. допущение** - молек. уровень: пара жестко отталкивающихся ТЦ, находящихся на расстоянии $r=d$, равнозначна паре невзаимодействующих жестких сфер диаметра d .



- 2. **термод. уровень** - этому отвечает переход от системы невзаимодействующих ТЦ (УС идеального газа) к системе ТЦ с жестким отталкиванием, что в свою очередь равнозначно системе невзаимодействующих жестких сфер (УС с коволюмом)

$$\frac{RT}{V} \longrightarrow \frac{RT}{V} + \Delta P(\text{repul}) = \frac{RT}{V - b}$$

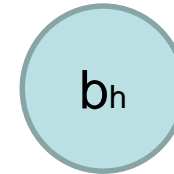
Алгоритм (продолжение)

3. вклад, связанный с силами жесткого отталкивания

$$\Delta P(\text{repul}) = \frac{RTb}{V(V-b)} \quad \frac{RT\Delta V(\text{rep})}{V(V-\Delta V(\text{rep}))} = \frac{RT\Delta V_f(\text{rep})}{V_f(\text{no/int})V_f(\text{rep})}$$

УС – система ТЦ с жестким отталкиванием

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



4. вклад, связанный с силами притяжения (на основе подобия форм)

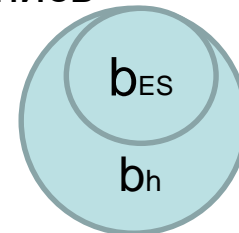
$$\frac{RTc}{V(V+c)} \quad \longrightarrow \quad \frac{a(T,V)}{V(V+c)} \quad \frac{RTa}{V(V+c)}$$

Ч1. УС ВТЦ (жесткое отталкивание и оптимизированное притяжение ТЦ)

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

- **УС ВТЦ (три вклада)** - эквивалентная запись

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



- Все три параметра УС ВТЦ связаны с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия $c = b_h - b_{ES}$
- c и b - изменения доступного для движения ТЦ объема V системы в результате действия сил притяжения и отталкивания, $-c = -\Delta V(\text{прит. ТЦ})$, $b = \Delta V(\text{отт. ТЦ})$, коэффициент a введен, чтобы учесть отличия в характере проявления этих сил.

Управляющий параметр χ модели ВТЦ

1. Смысл параметров дает возможность ввести параметр $\chi=c/b$, в котором проявляется **соотношение влияния сил притяжения и отталкивания между ТЦ** в отношении доступного для движения объема.

Стандартные условия в критической точке дают систему уравнений, для которой было получено общее решение в случае, когда параметры b , $c=\text{const}$.

Параметры приведенного УС как функции управляющего параметра χ

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

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

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

Трехпараметрическое УС ВТЦ 

Однопараметрическое семейство УС ВТЦ

$$\pi = \pi(\varphi, \tau, \chi)$$

(явная связь с проблемами подобия и ОЗСС)

Однопараметрический закон соответственных состояний

Полученный результат для УС ВТЦ смыкается с установленным:

ОЗСС

$$Z = Z(\tau, \varphi, a)$$

a – ОКТП (по давл. насыщенных паров)

Питцер

Филиппов

Ридель

$$a_{\omega} \equiv -\lg \pi - 1$$

$$A = 100\pi$$

$$\alpha \equiv \frac{d \ln \pi}{d \ln \tau} \text{ при } \tau \rightarrow 1$$

С молекулярным уровнем явно связать их авторам не удалось

$$a_{\omega} = 3.5851 - 12.422Z_c(\chi)$$

$$\lg A = 18.697Z_c(\chi) - 4.790$$

$$\alpha_R = 23.1776 - 61.08Z_c(\chi)$$

Проблемы управляющего параметра модели ВТЦ

- Управляющий параметр можно рассматривать как подгоночный. Но мы реализуем альтернативный путь и ищем информацию о нем на двух уровнях
- 1. Возможные значения параметра χ и как их найти
- 2. О связи χ с молекулярным уровнем
- 3. Можно ли подключить к анализу о нем информацию, накопленную в литературе по УС в д-в-типа? Как это сделать?
- 5. Можно ли подключить к анализу информацию, полученную нами на молекулярном уровне для модели сферических оболочек? Как это сделать?

- Спектр соотношений между проявлением сил притяжения и отталкивания в отношении доступного объема, когда они меняются (по отдельности) от очень слабых до очень сильных, предположительно может быть весьма широк
- Допустим, что значения фактора χ изменяются в интервале от нуля до ста.
- По полученным формулам были проведены расчеты. Семейство включает

• **УС с реалистичными значениями КФС**

- (это отдельная большая проблема, включающая проблему параметра b)

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|-------------|-------------|------|------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------|------|
| χ | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 | 4 | 5 | 6 | 10 | 100 |
| β | 0.333 | 0.29 | 0.26 | 0.24 | 0.22 | 0.207 | 0.196 | 0.186 | 0.17 7 | 0.163 | 0.15 | 0.122 | 0.03 |
| $1/\beta$ | 3 | 3.44 | 3.85 | 4.2 | 4.54 | 4.82 | 5.109 | 5.376 | 5.62 | 6.13 | 6.58 | 8.17 | 27.7 |
| Z_c | 0.375 | 0.35 | 0.33 | 0.32 | 0.31 | 0.302 | 0.295 | 0.29 | 0.28 | 0.274 | 0.266 | 0.244 | 0.15 |

$$V_c = (1/\beta) b.$$

Об управляющем параметре модели

- Рассмотрим отношение параметров c/b в двух случаях – для одного моля и отдельного объекта
- Запишем параметры b и c в виде сумм средних изменений, приходящихся на один М/О (допустив, что они равны между собой):

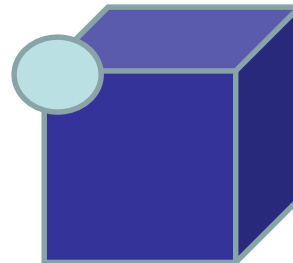
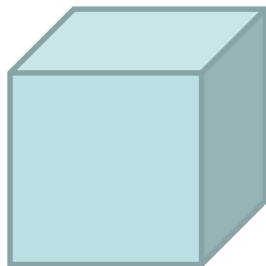
$$b = \sum \langle b_i \rangle = N_A b_{mol}$$

$$c = \sum \langle c_i \rangle = N_A c_{mol}$$

- Отношения параметров на обоих уровнях совпадают:
- $\chi = c/b = c_{mol}/b_{mol}$.

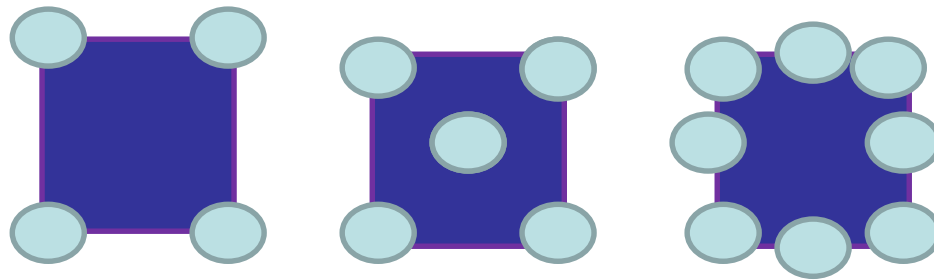
Возможная оценка **(прогноз)** упр. параметра

- Параметры s и b УС ВТЦ –изменения объема, доступного для одного М/О.
- Самая простая ситуация – М/О (ТЦ) в идеальной решетке.
- Пока ТСЦ не взаимодействует, удельный объем v для него полностью доступен. При наличии взаимодействия ситуация меняется. В результате действия двух сил - притяжения и отталкивания ТЦ - каждому из них обеспечивается проявление эффективного собственного объема ($\text{ЭСО} = (4/3)\pi(r/2)^3$), наличие которого меняет величину доступного для движения М/О пространства.



Оценка упр. параметра

- простая кубическая: $v_2=v_0+8*7/8 b_{mol}=v_0+7b_{mol}; 7b/b=7$
- объемноцентрированная: $v_1=v_0-(8*1/8+1) b_{mol}=v_0-2b_{mol}$
 $7b/2b=3.5$
- гранецентрированная: $v_2=v_0+(8*7/8+6*1/2) b_{mol}=v_0+10b_{mol}$
 $10b/4b=2.5$



- Для реального вещества эти отношения будут отличаться от указанных идеальных предельных значений.
- В то же время, многие теории жидкого состояния базируются на сходстве структур вещества в твердом и жидком состоянии. Потому можно предположить, что реальные значения будут достаточно близки к прогнозным.

О соотношении сил в особых точках ПК

- Потенциальная энергия U (потенциал Ми (m-n)) - через координаты точек минимума и перегиба ПКИ

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

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{(n-m)} \left[m \left(\frac{r_m}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_m}{r} \right)^m \right]$$

$$U_{n-m}(r) = \frac{\varepsilon p}{n(n+1) - m(m+1)} \left(m(m+1) \left(\frac{r}{p} \right)^n - n(n+1) \left(\frac{r}{p} \right)^m \right)$$

Соотношение сил ММВ в точке перегиба ПК

(потенциал Ми (m-n), m=6)

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

| | | | | | | | | | |
|---|------|----|------|-----|----|------|----|----|----|
| n | 12 | 13 | 17 | 18 | 20 | 22 | 27 | 34 | 48 |
| ζ | 1.86 | 2 | 2.57 | 2.7 | 3 | 3.28 | 4 | 5 | 7 |

Предварительный вывод:

Значения параметра реалистичны

О включении в модель ВТЦ УС вдв- типа (**важно!**)

- Многие УС вдв-типа могут быть включены в модель ВТЦ. (Особенно легко это сделать для большой группы УС, первый вклад которых равен $RT/(V-b)$. Возвращаем ему смысл УС с коволюмом, и используем соотношение, отвечающее переходу от невзаимодействующих сфер к ТЦ с жестким отталкиванием:
$$\frac{RT}{V-b} = \frac{RT}{V} + \frac{RTb^h}{V(V-b^h)}$$
- При этом из несвязанных УС, не все параметры которых имеют смысл, они превращаются в УС однопараметрического семейства, где все параметры смысл имеют. Эти УС можно сравнивать по значению упр. параметра, по тому, как соотносятся проявления сил.
- Это открывает возможность осмысления и обобщения результатов многочисленных расчетных работ.

«главные» УС вdv-типа в модели ВТЦ

- УС ВТЦ при условии
- $X = \text{const}$
- УС ван-дер-Ваальса:
- $c = 0, \chi = 0;$
- УС Редлиха – Квонга:
- $c = b, \chi = 1.$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+\chi b)}$$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0*b)}$$

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

- Для выражения, которое входит во все формулы, введем обозначение: $\sqrt[3]{1+\chi} = \theta$. Было найдено, что параметры УС ВТЦ в виде функций переменной θ имеют еще более компактный вид:

- $$\sigma = \mathcal{G} - 1; \quad \beta = \frac{1}{1+\theta+\theta^2}; \quad \alpha = \frac{(1+\theta+\theta^2)^2}{(1+\theta)^3}; \quad Z_c = \frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^3}$$

- **Очевидно, параметр θ также оказывается управляющим для модели ВТЦ. КФС в интервале 0.304-0.259 определяется управляющим параметром θ из интервала 1.5-2 (χ : 2.5-7).**

Об установлении физического смысла параметра θ

$$\begin{aligned}\theta^3 = 1 + \chi &= 1 + \left| \frac{\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep \wedge attr)} \right| = 1 + \left| \frac{\Delta V_{ex}(attr)}{\Delta V_{ex}(rep \wedge attr)} \right| = \frac{|\Delta V_{ex}(rep \wedge attr)| + |\Delta V_{ex}(attr)|}{|\Delta V_{ex}(rep \wedge attr)|} = \\ &= \frac{\Delta V_{ex}(only / rep) - \Delta V_{ex}(attr) + \Delta V_{ex}(attr)}{\Delta V_{ex}(rep \wedge attr)} = \frac{b^h}{b^{ES}} \quad \theta = (1 + \chi)^{1/3} = \frac{d^h}{d^{ES}}\end{aligned}$$

- управляющий **фактор θ** молекулярного уровня модели ВТЦ **равен отношению** двух характерных размеров - **диаметров двух сферических эффективных собственных объемов**. Один из них проявляет ТЦ, когда в системе действует только жесткое отталкивание и второй – результирующий эффективный собственный объем, который проявляется у ТЦ как результат действия обеих сил – отталкивания и притяжения.

О смысле и поиске управляющего параметра

- Физический смысл нового управляющего параметра удалось найти и установить:

$$\theta = d^{et} / d^{eff}$$

- (Отношение двух эффективных размеров ТЦ, которые он проявляет в результате взаимодействия – только отталкивания и результирующего совместного отталкивания и притяжения)
- Как найти этот параметр, не считая подгоночным?
- Как связать его с молекулярной информацией?

6. О связи с результатами моделирования на молекулярном уровне

- систематизация полученных результатов позволяет связать найденные нами и другими авторами управляющие факторы модели в следующей цепочке - иерархии:

$$\left(\beta_a^m, n\right) \rightarrow g_s \rightarrow \theta \rightarrow (\chi) \rightarrow Z_c \leftrightarrow K_c \rightarrow B$$

- Степень перекрытия** β атомов в молекуле (подгоночный параметр квантово-механической модели из атомов-оболочек) совместно с числом атомов, определяющих характерный размер «молекулы» (ее «длину»), определяет «**жесткость**» **g_s объекта**, его максимально-информационный фактор (МИФ). Именно МИФ, с одной стороны как наиболее общая характеристика объекта должен проявиться в фундаментальных свойствах вещества (в первую очередь – критических параметров – КК и КФС), а с другой стороны как фактор, формирующий характер межчастичного взаимодействия, (потенциальную и силовую кривые) - должен проявиться в определении **параметра θ** , связанного с двумя характерными размерами объекта, являющимися результатом проявления сил взаимодействия между двумя модельными молекулами. Значение параметра θ дает возможность вычислить **управляющий параметр χ** , **критический фактор сжимаемости Z_c** (или **критический коэффициент K_c**) и **ОКТП A и B** , являющиеся управляющими параметрами различных термических уравнений состояния:

- $$(\beta_a^m, n) \rightarrow g_s^* \rightarrow g_s \rightarrow A \rightarrow Z_c \quad \theta \rightarrow (\chi) \rightarrow Z_c$$

Оценка прогнозируемого интервала КФС

- Предположим, что степень перекрывания атомных оболочек может меняться от 0 до 50%, $\beta_{ам}=(0 - 1/2)$. Оценим для разных значений nI , атомов, «формирующих длину», интервалы, в которых могут изменяться факторы gs модельных объектов и ОКТП вещества А.
- Для оценки интервалов КФС применим формулу (1) Филиппова для КП А, в которую мы ввели жесткость оболочки gs . Результаты расчетов приведены в таблице.

| nl | $g_{s^*} ((0) - (1/2))$ | gs | A(0) - A (1/2) | Zc(0)- Zc(1/2) |
|----|-------------------------|---------|----------------|---------------------------|
| 2 | 1-2 | 1.3-2.5 | 2.67- 3.45 | 0.27- 0.285 |
| 3 | 0.5-1 | 0.7-1.3 | 1.5- 2.67 | 0.265- 0.279 |
| 4 | 1/3-2/3 | 0.5-0.9 | 0.7- 2.02 | 0.248- 0.275 |

Заключение

- Анализ представленных результатов позволяет сделать **вывод** о том, что **наблюдаемый для большинства веществ интервал значений КФС Zс (0.3-0.25) определен внутренним устройством их молекул** – в частности тем, насколько перекрыты в них атомные оболочки.

- **Весьма важно найти зависимость между управляющими параметрами θ и gS^* . Задание каждого из них приводит к возможности расчета КФС по приведенным в работе формулам.**
- Однако если обратиться к смыслу параметров, то окажется, что связывать надо величины gS^* и $(\theta - 1)$. Весьма интересно, что их значения совпадают для $ZC=0.276$ – «самого среднего» значения КФС.

- Обе величины характеризуют приведенное отличие диаметров двух сферических объектов. Только в одном случае диаметры относятся к молекуле-оболочке и ее характеристикам, а в другом – к молекуле–ТЦ и ее эффективным размерам, которые она приобретает в результате взаимодействия.
- Именно эта часть работы обосновывает **фундаментальный вывод о возможности однозначно выбрать УС в однопараметрическом семействе.**
- **Выбор возможен, если найти значение управляющего параметра θ , определяющего все приведенные параметры УС.**
- **Рассчитать θ возможно, если будет известно значение степени перекрытия $\beta_{ам}$ атомов в молекуле.**
- **На данном этапе мы задаем интервал значений $\beta_{ам}=(0 - 1/2)$ и получаем интервал – хотя уже и достаточно узкий - для значений КФС и θ .**
- **Следующим шагом в конструировании модели должно стать включение в нее информации об устройстве атомов.**

Ч2. Обобщение УС ВТЦ

- Общее кубическое уравнение (Эбботт, числа K смысла не имеют)

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

- УС ВТЦ при условии $\chi \neq \text{const}$ (числа k имеют смысл и связаны с двумя возможными для ТЦ типами движений – трансляция и колебания)

$$\bullet \chi = c/b = \kappa_1 + \kappa_2 b \rho$$

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

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

Общее УС ВТЦ

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

- V – объем системы, полностью доступный для ТЦ, когда между ними нет взаимодействия: $V=V_f(no/int)$. Все 4 параметра определяются проявлением сил взаимодействия. $b=\Delta V_{rep}$, $c=-\Delta V_{attr}$; $b \neq c$, $b > 0$, $c > 0$; параметр d фиксирует отличия в характере сил отталкивания: ($n \neq \infty$), $d \geq b$ от «жесткоферного» ($n = \infty$), $d = b$; параметр a фиксирует отличие характера сил притяжения ($m \neq n$) от «реалистичного» характера сил отталкивания. Тот факт, что все параметры УС имеют физический смысл, позволил выявить ряд управляющих параметров, конкретные формы которых выделяют два «граничных» однопараметрических семейства уравнений.

«пограничные» семейства УС ВТЦ

- УС первого семейства – жесткое отталкивание, оптимизированное притяжение.

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

- УС второго семейства - силы притяжения слабы, как предполагалось в УС ВдВ ($c=0$), но силы отталкивания смягчены (подобно УС Карнахана и Старлинга) ($d>b$). Его можно рассматривать как обобщенное УС Ван-дер-Ваальса для ВТЦ.

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

Обобщение. Надежда на возможность стыковки модели ВТЦ с моделью сферических оболочек

- Переход на молекулярный уровень и найденный смысл **управляющего** параметра означает, что полученные для ВТЦ результаты могут быть объединены с теми, что мы получили, когда занимались проблемами моделирования межмолекулярных взаимодействий.
- Тогда удалось найти МИФ - фактор, определяемый геометрическими характеристиками объекта, моделирующего многоатомную молекулу и показать, что именно он определяет характер взаимодействия, т.е. форму и параметры потенциала сферических оболочек.
- Есть надежда, что связь между этими управляющими параметрами поможет при получении новых более адекватных малопараметрических УС, в том числе общего УС для сфер. Подробности работы можно найти в наших публикациях на сайте www.csmos.ru.

Выбор УС-аналогов

термодинамический уровень

- Имеются УС, образующие несколько множеств (вдв-типа, Мартина, ВТЦ).
- УС одного множества имеют единую форму.
- Любое УС можно привести к виду УС наиболее обоснованного семейства.
- Переход определяет смысл всех параметров УС.

- 4 параметра общего ФОКУСа позволяют ввести несколько параметров, в которых сравниваются проявления силы притяжения и отталкивания между ТЦ в отношении свободного объема и в отношении конфигурационных вкладов в давление.
- По совпадению их выбираются УС-аналоги.

Выбор УС ВТЦ для аргона

- Приведем ряд УС: (в скобках – значения КФС-характеристики УС)
- ВДВ (0.375) - Редлих-Квонг (0.333) - Клаузиус (частн., 0.312) - Пенг-Робинсон (0.3074) - Харменс (0.2862). Продолжим ряд – для аргона КФС = 0.291 – он должен сравняться с характеристикой УС. По этому значению найдем управляющий параметр $\chi = 3.3$ и рассчитаем параметры УС

$$P_R = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{V_R} + \frac{\tau\beta}{V_R(V_R - \beta)} - \frac{\alpha}{V_R(V_R + \chi\beta)} \right] \quad P_R = \frac{1}{0.291V_R} \left[1 + \frac{0.18973}{V_R - 0.18973} - \frac{1.53374}{V_R + 0.62615} \right]$$

Приведенное УС ВТЦ для критической изотермы

Приведем общее выражение новой «силовой» характеристики УС и формулу для расчета в критической точке:

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

Критическая изотерма аргона. Расчет по двум УС ВТЦ и сравнение с УС-эталонном

| V_R | $P_R(\text{NBS})$ | $P_R(\text{ВТЦ})$ | * | $\Delta P_R(\text{rep})$ | $\Delta P_R(\text{attr})$ | χ_p | ** | $P_R(\text{ВТЦ})$ | $\Delta P_R, \%$ |
|-------|-------------------|-------------------|---|--------------------------|---------------------------|----------|-------|-------------------|------------------|
| 100 | .03395 | .03383 | 1 | .002166 | .015676 | 7.25 | -0.03 | .03390 | 0.144 |
| 20 | .16209 | .160326 | 1 | .01092 | .076540 | 7.0 | -0.12 | 0.16069 | 0.86 |
| 5 | .54073 | .52415 | 1 | .045194 | .281512 | 6.2 | -0.13 | .52577 | 5.29 |
| 2.5 | .83428 | .80476 | 1 | .09466 | .508398 | 5.3 | +0.49 | 0.76910 | 7.81 |
| 1.25 | .99556 | .98166 | 1 | .209131 | .851557 | 4.07 | +0.37 | 0.9937 | 0.182 |
| 10/9 | .99946 | .99138 | 1 | 0.24159 | .920601 | 3.8 | +0.06 | 0.99926 | 0.020 |
| 1 | 1.0000 | .99991 | 1 | .27583 | .984456 | 3.57 | +0.29 | .99934 | 0.066 |
| 10/11 | 1.0006 | 1.0129 | 1 | 0.31203 | 1.04369 | 3.34 | +1.7 | 1.00078 | 0.017 |
| 10/12 | 1.0058 | 1.0359 | 1 | 0.35033 | 1.09870 | 3.14 | +4.8 | 1.00524 | 0.055 |
| 10/14 | 1.0685 | 1.1383 | 1 | 0.43406 | 1.19816 | 2.76 | +16.0 | 1.04644 | 2.206 |
| 10/16 | 1.3426 | 1.3370 | 1 | 0.52886 | 1.28535 | 2.43 | +24.0 | 1.15495 | 13 |
| 10/18 | 2.1534 | 1.6963 | 1 | 0.63709 | 1.36247 | 2.14 | +15.0 | 1.3656 | 36 |
| 1/2 | 4.0319 | 2.2691 | 1 | 0.76180 | 1.43116 | 1.88 | -4.2 | | |

Спасибо за внимание!

О различном смысле параметра b в разных УС. О единственности УС Ван-дер-Ваальса в модели жестких сфер и ВТЦ

- В ходе исследований УС ВТЦ возник важный вопрос.
-
- А не может ли быть так, что именно обращение в нуль третьего параметра c и придает параметрам b и a именно тот смысл, что вложил в них Ван-дер-Ваальс?
- Если же параметр $c \neq 0$, то смысл параметров b и a , скорее всего, должен измениться.
- Это заставляет сделать выбор между моделью молекулы в виде (пока и условно) жесткой сферы и УС с неопределенными параметрами и более простой моделью молекулы – ТЦ и УС, где все параметры имеют смысл.
- Наш выбор очевиден – это М/О в виде ТЦ и соответствующее УС ВТЦ.