

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

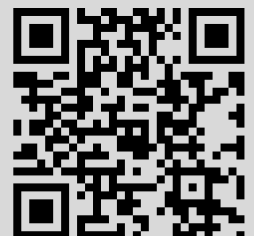
Ю. А. Неручев, М. Ф. Болотников, Кроссоверные соотношения для «простых» систем в критической области, *ТВТ*, 2008, том 46, выпуск 1, 45–58

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.168

17 марта 2025 г., 15:01:42



КРОССОВЕРНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ “ПРОСТЫХ” СИСТЕМ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2008 г. Ю. А. Неручев, М. Ф. Болотников

Курский государственный университет

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Предложено дифференциальное соотношение, связывающее энергию межмолекулярного взаимодействия (ММВ) с PVT -параметрами простой конденсированной системы. На его основе получены кроссоверные соотношения, описывающие теплофизические свойства жидкой и паровой фаз в критической области.

PACS: 64, 82.60.-s

ВВЕДЕНИЕ

Отсутствие модели, способной описать равновесные свойства жидкости в широкой области параметров состояния, включающей критическую область, существенно сдерживает теоретическое описание физики конденсированного состояния.

В данной работе обсуждается один из вариантов такой модели.

Классическая статистическая теория [1] позволяет получить соотношение

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty r\varphi'(r)g(r)r^2 dr, \quad (1)$$

которое определяет давление p , создаваемое системой одноатомных сферических частиц с центральными силами. Оно вполне удовлетворительно выполняется для газовых сред.

Жидкости на линии насыщения находятся под малым давлением, которое в уравнении (1) определяется разностью двух довольно больших, но близких по значению величин:

$$\frac{NkT}{V} \text{ и } \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty r\varphi'(r)g(r)r^2 dr.$$

Их оценка с необходимой точностью невозможна из-за недостатка информации о радиальной функции распределения $g(r)$, парном потенциале $\varphi(r)$ и его производной $\varphi'(r)$.

Другим существенным ограничением к использованию уравнения (1) для жидкостей является необходимость его согласования с термодинамическим уравнением состояния

$$p + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2)$$

Причина в том, что внутреннее давление

$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T$, входящее в (2), и член

$$\overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} = \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty r\varphi'(r)g(r)r^2 dr,$$

присутствующий в уравнении (1), также именуемый внутренним давлением, представляют собой разные величины. Связь между ними устанавливает статистическая теория Гиббса [2]

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} - \frac{1}{kT} \Delta E \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T. \quad (3)$$

В уравнении (3) ΔE и $\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ – флуктуации

энергии и внутреннего давления. Чтобы оценить в (3) среднюю величину их произведения, необходимо найти частную производную по объему V от средней (равновесной) величины энергии E , определяемой соотношением

$$E = \frac{3}{2}NkT + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2 dr. \quad (4)$$

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ДИСКРЕТНО-КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

Процедура дифференцирования E по V при $T = \text{const}$ осуществляется в рамках дискретно-континуальной модели. В соответствии с этой моделью одноатомная конденсированная система представляет собой однородную изотропную среду, ячеичная структура которой проявляется лишь в пределах первой “координационной” сферы,

т.е. в пределах “ячейки”. В такой системе вероятное число частиц dN в сферическом слое радиуса r и толщиной dr , в центре которого находится некоторая частица “1”, определяется соотношением

$$dN = Ng(r)\frac{dV}{V}.$$

Предполагается, что при бесконечно малой однородной изотермической деформации изменяется лишь пространственный масштаб системы, а не среднее число частиц в “координатных” сферах. В силу этого справедливо соотношение

$$g(r)\frac{dV}{V} = g(\tilde{r})\frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}}. \quad (5)$$

Символ “~” обозначает деформированное состояние системы, в котором $\tilde{r} = r + \delta r$, а δr характеризует локальную линейную деформацию, соответствующую расстоянию r .

В соотношении, определяющем равновесное значение энергии взаимодействия:

$$E_p = \frac{N^2}{2} \int_0^\infty \varphi(r)g(r)\frac{dV}{V}, \quad (6)$$

величина $Ng(r)\frac{dV}{V}$ учитывает не только вероятное число частиц, находящихся в выделенном сферическом слое, но и одновременно с этим вероятность для частицы “1” находиться в центре “ячейки”. Авторы считают, что из-за изменения размера “ячеек” вероятность нахождения частицы “1” в центре “ячейки” изменится. Это связано с тем, что в изотермическом процессе сумма трансляционных состояний частицы в “ячейке” варьируется лишь из-за изменения ее объема [3]

$$Q_l = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} v_f.$$

Соотношение, определяющее энергию взаимодействия частиц деформированной системы, должно учитывать это обстоятельство. Поэтому его следует представить в виде

$$\tilde{E}_p = \frac{N^2}{2} \int_0^\infty \varphi(\tilde{r})\frac{v_f}{\tilde{V}}g(\tilde{r})\frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}}.$$

Множитель $\frac{v_f}{\tilde{V}}$ учитывает изменение вероятности нахождения частицы “1” в центре “ячейки”. Здесь \tilde{v}_f и v_f – средний “свободный” флуктуационный объем, в котором частица “1” совершает тепловое движение соответственно в деформированной и недеформированной “ячейках”. Полагая

далее, что $\frac{v_f}{\tilde{V}} = \frac{v}{\tilde{V}} = \frac{V}{\tilde{V}}$, где v и \tilde{v} – объемы, при-

ходящиеся на частицу до и после деформации, и принимая условие (5), для энергии взаимодействия частиц системы в деформированном состоянии получим

$$\tilde{E}_p = \frac{N^2}{2} \int_0^\infty \varphi(\tilde{r})g(r)\frac{dV}{\tilde{V}}.$$

Как видим, при дифференцировании E_p по V необходимо учитывать лишь изменение парного потенциала $\varphi(r)$ и объема системы V . При этом условия для искомой производной $\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_T$ будет справедливо выражение

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_T &= \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty \varphi'(r)g(r)r^3 dr - \\ &- \frac{2\pi N^2}{V^2} \int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2 dr, \end{aligned}$$

которое приводится к виду

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_T = \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} - \frac{E_p}{V}. \quad (7)$$

Сравнение (7) с (3) указывает на то, что флуктуационное слагаемое определяется плотностью энергии взаимодействия частиц:

$$\overline{\frac{1}{kT}\Delta E\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} = \frac{E_p}{V}.$$

Тогда с учетом (1) и (2) производную $\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_T$ можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_T = \frac{|E_p|}{V} + \frac{NkT}{V} - p \quad (8)$$

и для термического коэффициента давления получить следующее соотношение:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{|E_p|}{V} + \frac{NkT}{V}. \quad (9)$$

Существенной особенностью соотношений (8) и (9) является отсутствие подгоночных параметров и полная согласованность с общими принципами термодинамики и классической статистики.

Формула (9), полученная для однородных изотропных систем одноатомных частиц со сферическим парным потенциалом, объединяет три фундаментальных соотношения (1), (2) и (4) и потому

может рассматриваться как точное физическое равенство, связывающее равновесные свойства таких систем. По мнению авторов, уравнение (9) можно рассматривать как дифференциальную форму уравнения состояния идеальной конденсированной системы.

Как следует из (9), равновесные свойства такой системы определяются энергией взаимодействия частиц E_p и величиной NkT , характеризующей интенсивность тепловых движений их центров масс. Весьма вероятно, что уравнение (9) будет выполняться и для реальных систем, в которых реализуется механизм атом-атомного взаимодействия [4]. Для проверки такого предположения с помощью уравнения (9) была проведена оценка отношения теплоемкостей γ для органических жидкостей с произвольной структурой молекул, а именно – толуола и *n*-гептана. Величина γ рассчитывалась по формуле

$$\gamma = \left(1 - \frac{\left(|E_p| + \frac{RT}{M} \right) \alpha_p}{c_p} \right)^{-1}, \quad (10)$$

которая непосредственно следует из уравнения (9) и известного соотношения равновесной термодинамики:

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Полученные результаты сравнивались со значениями γ , рассчитанными по термодинамической формуле

$$\gamma = 1 + \frac{u^2 \alpha_p^2 T}{c_p}. \quad (11)$$

Здесь u – скорость звука, α_p – изобарный термический коэффициент расширения. При расчетах γ использовались экспериментальные данные по плотности ρ , изобарной теплоемкости C_p и скорости звука. Энергия взаимодействия частиц определялась по данным об энтальпии парообразования, представленным в [5–7]:

$$|E_p| + \frac{RT}{M} = \Delta H.$$

Как видно из табл. 1, значения γ , рассчитанные по формулам (10) и (11), хорошо согласуются между собой во всем исследованном интервале температур. Аналогичные результаты получены и для других органических веществ.

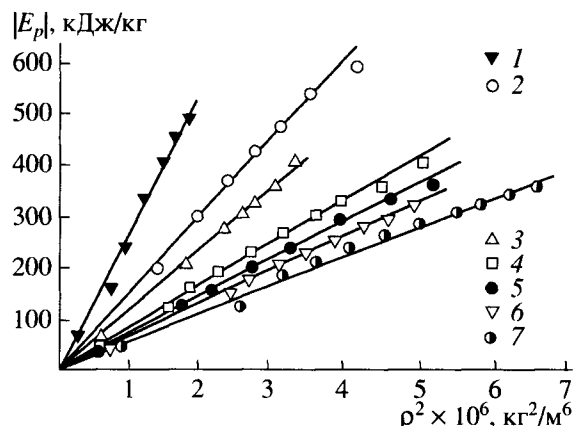


Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействия частиц $|E_p|$ жидкости от квадрата плотности ρ : 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – *n*-гексан, 5 – *n*-октан, 6 – диэтиловый эфир, 7 – бензол.

ХАРАКТЕР ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ММВ ОТ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ

Поскольку уравнение (9) можно обосновать для идеальных конденсированных систем и сделать заключение о высокой точности его выполнения в случае реальных систем, то следует более детально исследовать область его применимости.

Ключевым параметром уравнения (9) является энергия взаимодействия частиц системы. Вполне естественно предположить, что ее величина зависит от среднего расстояния между частицами среды и в силу этого является некоторой функцией ее плотности. В этой связи было проведено исследование зависимости энергии межмолекулярных сил вдоль кривой равновесия жидкость–пар от плотности жидкости для *n*-алканов, ароматических углеводородов, эфиров и сжиженных инертных газов.

Анализ значений $|E_p|$, полученных по данным об энтальпии парообразования ΔH , приводит к выводу о том, что для исследованных веществ энергия взаимодействия частиц пропорциональна квадрату плотности жидкости

$$|E_p| = B\rho^2. \quad (12)$$

Этот вывод подтверждает рис. 1, на котором приведены зависимости $|E_p|$ от ρ^2 для метана, этана, пропана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана, диэтилового эфира и бензола. Заметное отклонение от прямых наблюдаются лишь в области, прилегающей к точкам плавления веществ. В предельном случае при $\rho \rightarrow 0$, как и следовало ожидать, все прямые пересекаются в одной точке, в которой $|E_p| \rightarrow 0$.

Представленные прямые $|E_p|$ от ρ^2 хорошо согласуются с рассчитанными по формуле (9) значениями энергии взаимодействия $|E_{p|кр}$, соответ-

Таблица 1. Значения отношения теплоемкостей γ для толуола и *n*-гептана, рассчитанные по соотношениям (10) и (11)

<i>t</i> , °C	$\gamma(10)$	$\gamma(11)$	ϵ , %	$\gamma(10)$	$\gamma(11)$	ϵ , %
	толуол			<i>n</i> -гептан		
-80	—	—	—	1.2696	1.2749	-0.4
-70	1.4430	1.4290	1.0	1.2675	1.2742	-0.5
-60	1.4322	1.4228	0.7	1.2684	1.2769	-0.7
-50	1.4199	1.4140	0.4	1.2685	1.2781	-0.7
-40	1.4075	1.4045	0.2	1.2680	1.2779	-0.8
-30	1.3956	1.3947	0.1	1.2705	1.2815	-0.9
-20	1.3843	1.3851	0.1	1.2643	1.2786	-1.1
-10	1.3735	1.3757	0.2	1.2669	1.2838	-1.3
0	1.3637	1.3665	0.2	1.2621	1.2763	-1.1
10	1.3546	1.3585	0.3	1.2579	1.2706	-1.0
20	1.3461	1.3506	0.3	1.2553	1.2675	-1.0
30	1.3388	1.3436	0.4	1.2537	1.2661	-1.0
40	1.3323	1.3372	0.4	1.2486	1.2590	-0.8
50	1.3268	1.3316	0.4	1.2453	1.2550	-0.8
60	1.3222	1.3266	0.3	1.2444	1.2533	-0.7
70	1.3183	1.3221	0.3	1.2425	1.2500	-0.6
80	1.3153	1.3181	0.2	1.2429	1.2496	-0.5
90	1.3128	1.3143	0.1	1.2405	1.2443	-0.3
100	1.3109	1.3106	0.0	1.2396	1.2407	-0.1
110	1.3094	1.3071	0.2	1.2441	1.2447	-0.1
120	—	—	—	1.2492	1.2493	0.0
130	—	—	—	1.2557	1.2558	0.0

ствующими критическим точкам веществ. Этот факт можно использовать для оценки констант взаимодействия *B* по данным о критических параметрах

$$B = \frac{T_{кр} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{кр} - \frac{RT_{кр}}{M} \rho_{кр}}{\rho_{кр}^3}. \quad (13)$$

В формуле (13) величина $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{кр}$ равна производной от давления насыщенного пара по температуре $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{кр}$ для критической точки.

Принимая во внимание соотношение (12), уравнение (9) можно представить в виде

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{кр} = B \rho^3 + \frac{N RT}{N_0 M} \rho.$$

Множитель $\frac{N}{N_0}$ введен здесь для учета возможной ассоциации частиц среды.

Для выяснения условий, при которых энергия взаимодействия $|E_p|$ пропорциональна квадрату плотности жидкости, используем формулу (6) и с ее помощью оценим величину $|E_p|$ в рамках принятой нами дискретно-континуальной модели. В соответствии с этой моделью [8, 9] радиальная функция распределения $g(r)$ принимается равной:

$$g(r) = 1 \quad (\text{при } r \geq \sigma),$$

$$g(r) = 0 \quad (\text{при } r < \sigma).$$

Здесь σ – среднее расстояние между частицами, зависящее от температуры. При таком предположении и условии о том, что парный потенциал имеет вид

$$\varphi(r) = -\frac{C_6}{r^6},$$

соотношение (6) легко интегрируется и приводится к выражению

$$E_p = -\frac{2\pi N^2 C_6}{3V\sigma^3}.$$

Принимая далее, что $\sigma^3 \sim \frac{V}{N}$, можно сделать вывод о том, что энергия взаимодействия частиц среды пропорциональна квадрату ее плотности:

$$E_p = -k \frac{2\pi N^2 C_6}{3} \rho^2.$$

Величина k учитывает характер “упаковки” частиц данной среды и определяется из равенства

$$k\sigma^3 = \frac{V}{N}.$$

Таким образом, введенную ранее эмпирическую постоянную B можно рассматривать как интегральную константу дисперсионных сил. Она пропорциональна константе парного потенциала C_6 и кубу числа частиц N в единице массы среды

$$B = k \frac{2\pi N^3 C_6}{3}.$$

Для оценки реальности принятой модели сопоставим константы B и C_6 для веществ, имеющих сходную структуру молекул. Такое сопоставление позволяет заключить, что для любой пары таких веществ будет выполняться соотношение

$$B_2 = B_1 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^3 \frac{C_6''}{C_6'}, \quad (14)$$

в котором B_1 и B_2 – интегральные константы веществ, C_6'' и C_6' – константы парного потенциала, M_1 и M_2 – их молярные массы.

Приведенные в табл. 2 величины B , C_6 и $\frac{BM^3}{C_6}$

для аргона, криптона и ксенона согласуются с формулой (14). Для аргона константа B определялась по данным о критических параметрах $T_{кр}$, $\rho_{кр}$

и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{кр}$, представленным в [7] и [10, 11]. При

оценке величин B для криптона и ксенона были использованы экспериментальные данные об энтальпии парообразования и плотности, приведенные в [7] и [10–12]. Данные о квантово-механических расчетах констант парного потенциала C_6 указанных веществ имеются в монографии [13]. В табл. 2 приведены их средние значения.

Другим классом веществ, для которого справедливо соотношение (12), являются n -алканы. Они имеют однотипную цепочную структуру мо-

Таблица 2. Значения констант B , C_6 и комплекса $\frac{BM^3}{C_6}$ для аргона, криптона и ксенона

Вещество	$B \times 10^2$, Дж м ⁶ кг ⁻³	$C_6 \times 10^{79}$, Дж м ⁶ [13]	$\frac{BM^3}{C_6} \times 10^{71}$
Аргон	7.80	64	7.77
Криптон	1.735	130	7.85
Ксенон	1.045	300	7.89

лекул, но не являются точечными образованиями. При оценке энергии межмолекулярных сил в n -алканах можно принять механизм атом-атомного взаимодействия, хорошо зарекомендовавший себя для молекулярных кристаллов [4].

Сопоставление интегральных констант B n -алканов, рассчитанных по данным об энтальпии парообразования, приводит к выводу о том, что для любых двух гомологов выполняется соотношение, аналогичное (14):

$$B_2 = B_1 \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^3, \quad (15)$$

при условии, что N_1 и N_2 определяются числом $C-H$ связей, равным числу атомов водорода в единице массы n -алкана. Такая закономерность, по-видимому, связана с особенностями структуры молекул n -алканов, имеющих “жесткий” углеродный остов и подвижную оболочку, состоящую из атомов водорода. В этих условиях атомы углерода, по-видимому, не проявляют себя как самостоятельные атомные центры. Поэтому при оценке энергии межмолекулярных сил n -алканов можно использовать простую модель, представляющую их в виде системы активных “свободных” атомных центров, число которых равно числу атомов водорода.

Константы B для двадцати n -алканов, рассчитанные по формуле (15), сравнивались со значениями, найденными по данным об энтальпии парообразования и плотности. Полученные результаты приведены в табл. 3. При расчетах B по формуле (15) в качестве опорного гомолога был выбран n -гексан, для которого $B = 0.810$. Ожидаемая корреляция констант B с числом водородных центров в единице массы гомологов наблюдалась практически для всех исследованных n -алканов. Заметное расхождение с (15) имеет место лишь для метана, структура молекул которого отличается от линейной структуры молекул других n -алканов.

Соотношение (12) хорошо выполняется и для ароматических соединений. Это указывает на то, что и в этих соединениях основной вклад в энер-

Таблица 3. Значения констант дисперсионного взаимодействия для *n*-алканов

Вещество	<i>B</i> (15)	<i>B</i> *	Вещество	<i>B</i> (15)	<i>B</i> *
Метан	2.93	2.60	<i>n</i> -Ундекан	0.684	0.668
Этан	1.51	1.59	<i>n</i> -Додекан	0.672	0.662
Пропан	1.128	1.12	<i>n</i> -Тридекан	0.662	0.652
<i>n</i> -Бутан	0.962	0.958	<i>n</i> -Тетрадекан	0.653	0.642
<i>n</i> -Пентан	0.869	0.868	<i>n</i> -Пентадекан	0.646	0.638
<i>n</i> -Гексан	0.810	0.810	<i>n</i> -Гексадекан	0.639	0.633
<i>n</i> -Гептан	0.769	0.765	<i>n</i> -Гептадекан	0.634	0.627
<i>n</i> -Октан	0.739	0.735	<i>n</i> -Октадекан	0.629	0.622
<i>n</i> -Нонан	0.716	0.726	<i>n</i> -Нонадекан	0.624	0.617
<i>n</i> -Декан	0.698	0.698	<i>n</i> -Эйкозан	0.620	0.611

* Константа *B* рассчитана по экспериментальным данным о теплоте парообразования.

гию межмолекулярных сил вносят дисперсионные силы. Аппроксимация жидких углеводородов системой "свободных" атомных центров оказалась весьма плодотворной при оценке энергии межмолекулярных сил смесей, компонентами которых являются углеводороды и их галогенозамещенные соединения.

КРОССОВЕРНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ СИСТЕМ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Особый интерес представляют исследования возможности использования уравнения (9) для описания равновесных свойств веществ без водородных связей в критической области и выяснения условий его выполнимости в критической точке. Предположим, что в интересующей нас области состояний ассоциация частиц существен-

но не влияет на константу *B* дисперсионных сил. При этом условии оценку степени ассоциации частиц проведем по формуле

$$\frac{N}{N_0} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - B \rho^3}{\frac{RT}{M} \rho} \quad (16)$$

При расчетах величины $\frac{N}{N_0}$ использовались значения термического коэффициента давления $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, найденные на линии насыщения по формуле

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{u^2 \alpha_s \rho}{\gamma} + \frac{dp}{dT} \quad (17)$$

Данные по скорости звука в органических жидкостях имеются в монографии [14] и других работах [15–18]. Экспериментальные данные по теплосмекости *n*-алканов представлены в [19] и [7]. Необходимые для расчетов данные о давлении насыщенных паров и плотности углеводородов приведены в справочной литературе [5, 6, 20, 21].

Входящая в формулу (17) величина отношения теплосмекостей γ также рассчитывалась по экспериментальным данным о плотности, теплосмекости, давлении насыщенных паров и скорости звука с помощью известных термодинамических соотношений [18].

В качестве примера на рис. 2 представлены результаты расчетов величины $\frac{N}{N_0}$ для этана в области, примыкающей к критической точке. Из полученных результатов следует, что в сравнительно широкой области температур, названной

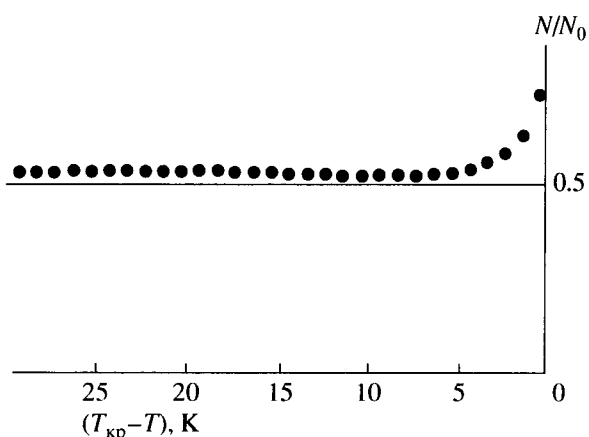


Рис. 2. Температурная зависимость степени ассоциации $\frac{N}{N_0}$ в предкритической области для этана.

авторами предкритической, в этане и других парафинах отношение $\frac{N}{N_0}$ приобретает одно и то же значение, близкое к $\frac{1}{2}$. Это свидетельствует о том, что в жидких *n*-алканах имеет место ассоциация молекул. Можно предположить, что в указанной области ассоциаты представляют собой димерные комплексы (ван-дер-ваальсовы молекулы).

Эти результаты не являются неожиданными. Как известно, многие исследователи [22–26] связывают особенности свойств вещества и процессов, наблюдаемых в области, примыкающей к критической точке, с ассоциацией частиц. Предполагая, что тенденция к образованию ассоциатов (ван-дер-ваальсовых молекул, кластеров) свойственна частицам любой природы [23, 27–31], мы сделали оценку $\frac{N}{N_0}$ и для “простых” жидкостей, к числу которых относятся сжиженные инертные газы (аргон, криптон, ксенон). Расчеты, выполненные по формуле (16), указывают на то, что в предкритической области отношение $\frac{N}{N_0}$ принимает значение, близкое к $\frac{1}{2}$. Это может указывать на то, что в аргоне, криптоне и ксеноне также существуют ассоциаты в виде ван-дер-ваальсовых молекул [27, 29, 32].

При температурах, далеких от критической, в аргоне, криптоне и ксеноне величина $\frac{N}{N_0}$ значительно меньше $\frac{1}{2}$, что, по-видимому, связано с существованием в них комплексов, содержащих большее число атомов (возможно, 7, 13, 19 и более [33]). Эти комплексы, по нашему мнению, и являются носителями “ближнего” порядка в этих жидкостях. Такие представления находятся в согласии с результатами рентгеноструктурных исследований жидкого аргона, представленными в работе [34].

Весьма вероятно, что в этих условиях важнейшей особенностью критического перехода жидкость–пар является процесс интенсивного распада комплексов, приводящий к выравниванию плотностей и структур фаз вещества. Авторы полагают, что процессы, связанные с распадом комплексов, являются причиной неограниченного возрастания флуктуаций плотности, изохорной теплоемкости, изотермической сжимаемости и других эффектов, сопровождающих критические переходы подобного вида.

Вполне естественно предположить, что существование стабильных комплексов в сравнитель-

но широкой области температур и проявление дальних корреляций в поведении частиц жидкости в критической области связаны с дальнедействующими силами связи, энергетический вклад которых в жидкой фазе “замаскирован” вкладом сил отталкивания. Предположение о димерной структуре комплексов в предкритической области позволяет описать критический переход жидкость–пар посредством химических реакций, происходящих в “среднем” поле дисперсионных сил и состоящих в образовании и распаде димеров. При этом условии в предкритической и критической областях жидкость идентична бинарной системе, состоящей из частиц “сорта” *A* и *A**, объединенных в ван-дер-ваальсовы молекулы *AA**, равновесное число которых составляет N_{AA^*} .

Для характеристики процесса образования и распада ван-дер-ваальсовых молекул $A + A^* \rightarrow AA^*$ введем коэффициент диссоциации δ , определяемый соотношением [35]:

$$\delta = \frac{2N_A}{N_0}, \quad \frac{N}{N_0} = \frac{1 + \delta}{2}.$$

В приведенных соотношениях $N = N_A + N_{A^*} + N_{AA^*}$ – число самостоятельных центров масс (мономеров и димеров), $N_0 = N_A + N_{A^*} + 2N_{AA^*}$ – общее число атомов в системе.

С учетом этого уравнение (9) в критической области будет иметь вид

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{|E_d| + \delta |E_c|}{V} + \frac{1 + \delta RT}{2M} \rho. \quad (18)$$

Здесь $|E_d| = B\rho^2$ – энергия взаимодействия частиц, обусловленная дисперсионными силами, $|E_c|$ – энергия, связанная с силами связи димеров. Эта часть энергии “визуализуется” после распада димеров.

В предкритической области, где $\delta \approx 0$, уравнение (18) принимает вид

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cong B\rho^3 + \frac{1}{2} \frac{RT}{M} \rho.$$

При приближении к критической точке коэффициент диссоциации δ резко возрастает, а параметр “порядка” η [36–39], определяемый соотношением $\eta = \frac{N_{AA^*} - N_A}{N_{AA^*} + N_A}$, стремится к нулю в соответствии с законом

$$\eta = 1 - 2\delta = \pm A(T_{кр} - T)^\beta.$$

Для рассматриваемой системы критический индекс $\beta = 0.33$ [36, 40].

Полагая, что распад димеров происходит при условии

$$\epsilon_{кр} = kT_{кр}, \quad (19)$$

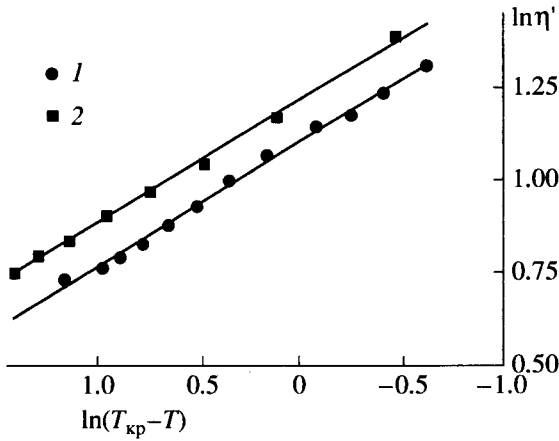


Рис. 3. Зависимость логарифма параметра порядка $\ln \eta'$ от $\ln(T_{кр} - T)$ вблизи критической точки. 1 – аргон, 2 – *n*-октан.

которое подтверждается экспериментальными данными об энергии диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул [41], из (18) для жидкой фазы получим соотношение

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = B \rho^3 + \left(\frac{1}{2} + \delta' \right) \frac{RT}{M} \rho, \quad (20)$$

которое преобразуется к виду

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = B \rho^3 + [1 - A'(T_{кр} - T)^\beta] \frac{RT}{M} \rho. \quad (21)$$

Уравнение (21) определяет величину термического коэффициента давления жидкости в критической области и в самой критической точке. Оно связывает константу дисперсионных сил B с критическими параметрами вещества $T_{кр}$, $\rho_{кр}$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{кр}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{кр} = \frac{B \rho_{кр}^3}{T_{кр}} + \frac{R}{M} \rho_{кр}.$$

Для проверки справедливости соотношения (21) в критической области по имеющимся экспериментальным данным по плотности, теплоемкости, давлению насыщенных паров и скорости звука был проведен расчет термического коэффициента давления. Расчеты выполнены для жидкой и паровой фаз аргона, криптона, ксенона, метана, *n*-октана, азота, кислорода и других жидкостей. Необходимые для расчетов данные взяты из работ [7, 10, 42–46].

Результаты расчетов термического коэффициента давления в критической области для жидкой фазы аргона и *n*-октана использовались для

оценки критического индекса β . Расчет $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ для области, непосредственно примыкающей к критической точке, был проведен на основе данных, полученных экстраполяцией имеющихся экспериментальных значений в эту область. В случае аргона для температур, превышающих 149 К, экстраполяцией экспериментальных величин были получены значения изохорной теплоемкости [47] и скорости звука [48]. Экстраполяция проводилась графическими и аналитическими методами. Полученные результаты сравнивались между собой и сопоставлялись с асимптотическим поведением, предсказываемым масштабной теорией [36–39].

Термический коэффициент $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ *n*-октана определялся по данным о скорости звука несколькими способами: по экспериментальным данным для двухфазной теплоемкости \bar{C}_V , по скачку теплоемкости ΔC_V и по данным об изохорной теплоемкости C_V [19]. Используемые для расчетов $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ термодинамические соотношения можно найти в [18].

Согласованность получаемых результатов в пределах ожидаемой погрешности используемых методов расчета служила критерием их надежности. Существенным препятствием, ограничивающим температурный интервал, в котором проводились расчеты $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ *n*-октана, являлась неопределенность в значении критической температуры [7, 19, 43]. Данные о теплофизических свойствах аргона и *n*-октана использовались с целью расчета по формуле (21) величины η' , пропорциональной параметру “порядка” η :

$$\eta' = A'(T_{кр} - T)^\beta, \quad \eta' = 2\eta.$$

По этим значения η' строилась зависимость $\ln \eta'$ и анализировался характер поведения $\ln \eta'$ от $\ln \eta'(T_{кр} - T)$. В результате методом наименьших квадратов для критического индекса β были получены следующие значения: для аргона $\beta = 0.334 \pm 0.011$, для *n*-октана $\beta = 0.327 \pm 0.010$. Линейный характер зависимости величины $\ln \eta'$ от $\ln(T_{кр} - T)$ иллюстрирует рис. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что критический индекс β для аргона и *n*-октана принимает практически одно и то же значение, равное 0.33. Такую величину β для бинарной системы данной размерности предсказывает масштабная теория [36–39]. Весьма вероятно, что β будет иметь такое же значение и для других веществ. Величина эмпирического параметра A' для

исследованных жидкостей принимает не одинаковые, но близкие значения. Для аргона $A' = 0.335$, а для n -октана $A' = 0.318$. Однако эти значения достаточно близки друг к другу, и потому при оценке равновесных свойств подобных веществ в критической области величину A' можно считать равной их среднему значению $\langle A \rangle = 0.327$.

С целью выяснения причин существования межмолекулярной ассоциации в жидких средах М. Шахпаронов и В. Сперкач [27, 32] приняли гипотезу о существовании дополнительных “слабых” “химических” сил связи, названных силами Менделеева. Считая эту гипотезу вполне обоснованной, мы полагаем, что между молекулами (атомами) веществ без водородных связей наряду с силами отталкивания действуют силы притяжения двух видов – это быстро убывающие с расстоянием между частицами дисперсионные силы и медленно изменяющиеся с расстоянием дополнительные силы притяжения – дальнедействующие силы связи, ответственные за образование ван-дер-ваальсовых комплексов.

Другими словами, авторы полагают, что потенциалы взаимодействия частиц определяются следующими соотношениями. Парный потенциал сил отталкивания на малых расстояниях имеет вид

$$\varphi = \frac{C'}{r} \exp(-\beta r), \quad (22)$$

а потенциал дисперсионных сил притяжения –

$$\varphi = -\frac{C_6}{r^6}. \quad (23)$$

В соответствии с принятыми в данной статье предположениями энергия дальнедействующих сил связи для пары частиц определяется соотношением

$$\varphi_c = -\frac{C_c}{r} \exp(-cr). \quad (24)$$

Присутствующий в (24) экспоненциальный множитель в области малых расстояний между частицами принимается равным единице. Формулы (22) и (23) могут быть подтверждены прямыми квантово-механическими расчетами и поэтому являются надежными полуэмпирическими соотношениями. Формула (24) представляет собой следствие принятой гипотезы.

Хотя вопрос о возможной природе дополнительных сил связи остается открытым [49–52], присутствие дальнедействующих сил “кулоновского” вида в конденсированных системах без водородных связей принимается во внимание многими авторами [27, 50–55]. Это, в частности, связано с тем, что с помощью двухчленного потенциала не удается получить полное согласие рассчитанных и экспериментальных значений энергии межмолекулярных сил.

Согласие существенно улучшается, если двухчленное выражение дополняется третьим слагаемым “кулоновского” вида [56]. На это слагаемое иногда приходится до 20% и более от общей энергии межмолекулярных сил.

Предположение о существовании в потенциале взаимодействия слагаемого “кулоновского” вида дает возможность ответить на вопрос, связанный с особенностями свойств и структуры вещества в критической области. Оно, в частности, позволяет описать процесс фазового перехода жидкость–пар и предложить кроссоверные соотношения, с помощью которых можно провести количественную оценку термических и калорических свойств жидкой и паровой фаз в критической области.

С учетом принятой гипотезы для насыщенного пара уравнение (18) будет иметь вид

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = B \rho^3 + \delta'' b \rho^{4/3} + \frac{1 + \delta'' RT}{2M} \rho. \quad (25)$$

Константа b , характеризующая интенсивность дальнедействующих сил связи, определяется формулой

$$b = \frac{RT_{кр}}{2M \rho_{кр}^{1/3}}, \quad (26)$$

которая непосредственно следует из условия распада димера (19).

Надежные данные о термодинамических свойствах простых конденсированных систем (аргона, криптона, ксенона и др.), представленные в [7], позволяют провести анализ зависимости коэффициента диссоциации δ от температуры. В рамках принятой модели ожидаемые зависимости коэффициентов диссоциации δ от температуры для жидкой δ' и паровой фаз δ'' в критической области будут иметь вид

$$\begin{aligned} \delta' &= 0.5 - A'(T_{кр} - T)^{0.33}, \\ \delta'' &= 0.5 + A''(T_{кр} - T)^{0.33}. \end{aligned} \quad (27)$$

На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов диссоциации δ от температуры для жидкой и паровой фаз криптона, рассчитанные по формулам (27), и значения δ , полученные для обеих фаз с помощью соотношений (20) и (25) по данным [7] о плотности, давлении насыщенного пара, изохорной теплоемкости и скорости звука. Теоретические кривые $\delta = f(T_{кр} - T)$ построены при условии, что $A' = A'' = 0.33$. Наблюдаемое согласие значений δ , рассчитанных с помощью соотношений (20), (25) и по формулам (27), указывает на адекватность используемых модельных представлений о механизме взаимодействия частиц простой конденсированной системы ее реальному поведению.

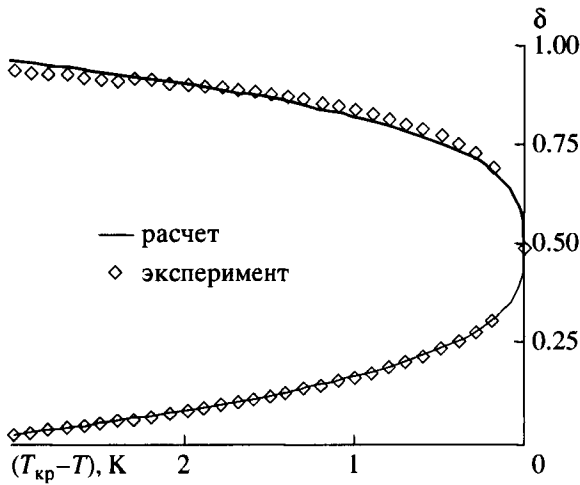


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов диссоциации δ жидкой и паровой фаз криптона.

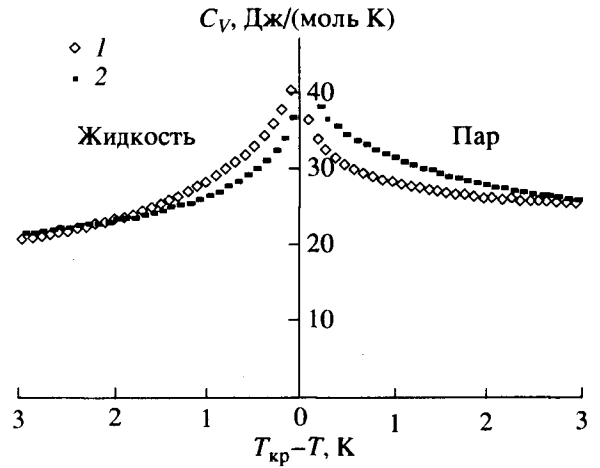


Рис. 5. Температурная зависимость изохорной теплоемкости C_V жидкой и паровой фаз аргона в критической области. 1 – прогноз по модели, 2 – данные [7].

Располагая кроссоверными соотношениями (21) и (25) для термического коэффициента давления жидкости и пара и экспериментальными данными о плотности, давлении насыщенного пара и скорости звука, можно провести расчет теплоемкости каждой из фаз вещества в критической области. Процедура расчета теплоемкостей C_V , C_P или C_S начинается с оценки адиабатической и изотермической сжимаемостей

$$\beta_S = \frac{1}{\rho u^2}, \quad \beta_T = \frac{\alpha_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{dp}{dT}}$$

Далее с помощью известных соотношений термодинамики проводится расчет самих теплоемкостей

$$C_V = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{u^2 \rho^2 - \frac{\rho}{\beta_T}}, \quad C_P = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$C_S = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{dT}$$

При этом в соответствии с масштабной теорией [36–40] и полученными ранее результатами критический индекс β принимается равным 0.33. Эмпирические константы A' и A'' считаются одинаковыми и равными 0.33. В дальнейшем их значения могут быть уточнены.

Константы B и b определяются с помощью формул (13) и (26). При расчетах B предварительно по экспериментальным данным о давлении насыщенных паров проводится оценка величины $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{кр}$ для критической точки. Значения $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{кр}$ для исследованных веществ, рассчитанные по данным [7] и другим источникам [44, 45], представлены в табл. 4. Там же приведены и константы взаимодействия B и b , использованные для оценки изохорной теплоемкости указанных веществ в критической области.

Таблица 4. Критические параметры и константы взаимодействия для некоторых веществ

Вещество	$\rho_{кр}$, кг/м ³	$T_{кр}$, К	$\left.\frac{dp}{dT}\right _{кр}$, бар/К	B по (13)	b по (26)
Аргон	535.60	150.687	1.910	0.078	1931
Криптон	908.4	209.48	1.519	0.0174	1073
Ксенон	1100	289.734	1.177	0.0105	888.7
Метан	162.66	190.564	1.429	2.595	9046
Этан	207	305.33	1.026	1.563	7136
Азот	313.3	126.192	1.620	0.288	2757
Кислород	436.14	154.581	1.964	0.1548	2648

Таблица 5. Энтальпия парообразования ксенона в области, примыкающей к критической точке (в кДж/кг)

$T_{кр} - T, K$	$\Delta H(28)$	$\Delta H[7]$	$\epsilon, \%$	$T_{кр} - T, K$	$\Delta H(28)$	$\Delta H[7]$	$\epsilon, \%$
30.734	58.50	58.42	0.1	14.734	44.13	43.87	0.6
29.734	57.76	57.68	0.1	13.734	42.97	42.79	0.4
28.734	56.99	56.92	0.1	12.734	41.76	41.45	0.8
27.734	56.22	56.15	0.1	11.734	40.49	40.15	0.8
26.734	55.43	55.35	0.1	10.734	39.16	38.79	1.0
25.734	54.62	54.54	0.1	9.734	37.75	37.34	1.1
24.734	53.78	53.70	0.2	8.734	36.24	35.81	1.2
23.734	52.94	52.85	0.2	7.734	34.64	34.17	1.4
22.734	52.07	51.97	0.2	6.734	32.89	32.40	1.5
21.734	51.18	51.06	0.2	5.734	30.98	30.47	1.7
20.734	50.26	50.13	0.3	4.734	28.85	28.32	1.9
19.734	49.32	49.17	0.3	3.734	26.42	25.88	2.1
18.734	48.35	48.19	0.3	2.734	23.56	23.00	2.4
17.734	47.35	47.16	0.4	1.734	19.84	19.39	2.3
16.734	46.31	46.11	0.5	0.734	14.20	13.89	2.2
15.734	45.24	45.01	0.5	0	0	0	0

В качестве примера на рис. 5 представлены результаты сравнения значений C_v , полученных для жидкой и паровой фаз аргона, с данными [7].

Как следует из рисунка, рассчитанные значения изохорной теплоемкости жидкой и паровой фаз аргона полностью согласуются с данными, приведенными в [7]. Хотя наблюдаемое расхождение C_v увеличивается по мере приближения к критической точке, его максимальная величина лежит в пределах погрешности используемых данных. Аналогичные результаты получены для других представленных в табл. 4 веществ.

Принятый механизм взаимодействия частиц без водородных связей позволяет провести оценку энтальпии парообразования в предкритической и критической областях. Такая оценка выполнена для аргона, криптона, ксенона и других веществ. Расчет энтальпии парообразования проводился по формуле

$$\Delta H = B(\rho_l^2 - \rho_v^2) - \delta'' b \rho_v^{1/3} + \delta'' \frac{RT}{2M} + p \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_l} \right). \quad (28)$$

Формула (28) учитывает различие кинетических энергий частиц жидкой и паровой фаз. Это различие связано с диссоциацией димерных комплексов в паровой фазе и отсутствием диссоциации в жидкости. В силу этого коэффициент диссоциации δ' для жидкости в предкритической области принимается равным нулю, а в паре δ'' – близким к единице. Однако при расчетах энтальпии парообразования аргона, криптона и ксенона имелась возможность оценить величину δ'' более точно, например по формуле (25). В табл. 5 в ка-

честве примера представлены значения энтальпии парообразования для ксенона, рассчитанные по формуле (28) и по данным [7]. Согласие приведенных в табл. 5 величин ΔH позволяет сделать вывод о справедливости принятых модели структуры и механизма взаимодействия частиц простых конденсированных систем.

Как известно, наибольшие трудности возникают при определении критической плотности вещества. Ее величину обычно находят не прямыми, а косвенными методами. Наибольшей точностью характеризуются методы, базирующиеся на экспериментальных данных о величине производной от давления насыщенного пара по температуре

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{кр}, \text{ рассчитанной для критической точки [57].}$$

Располагая данными о величине производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{кр}$, с помощью формулы (21) можно определить критическую плотность следующим образом:

$$\rho_{кр} = \left[\frac{T_{кр} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^{кр} - \frac{RT_{кр}}{M} \rho_{кр}}{B} \right]^{1/3}. \quad (29)$$

Для n -алканов интегральная константа B является известной функцией номера гомолога n . Ее значения для различных n -алканов приведены в табл. 3. Надежные значения производной $\left. \frac{dp_s}{dT} \right|_{кр} =$

Таблица 6. Сравнение значений критических плотностей *n*-алканов, рассчитанных по формуле (29), со справочными значениями

Вещество	$T_{кр}$, К	$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right _{кр}$, МПа/К [58]	<i>B</i>	$\rho_{кр}$, $\frac{кг}{м^3}$	$\rho_{кр}$, $\frac{кг}{м^3}$ (расчет)
Пропан	369.8	0.0731	1.128	218.5 [60] 220 [59]	218.6
Бутан	425.1	0.0590	0.952	228 [6] 228 [59]	227.7
Пентан	470.0	0.0501	0.869	232 [6] 232 [59]	232.6
Гексан	507.9	0.0431	0.810	234 [6] 234 [59]	234.1
Гептан	540.1	0.0375	0.769	234 [6] 234 [59]	233.5
Октан	569.0	0.0340	0.739	235 [6] 232 [59]	235.1
Нонан	594.5	0.0307	0.716	235 [6] 231 [59]	234.4
Декан	617.5	0.0280	0.698	234 [6] 228 [59]	233.4

$= \left(\frac{\partial p_s}{\partial T} \right)_v^{кр}$ для критической точки, рассчитанные по экспериментальным данным о двухфазной теплоемкости, даны в работе [58]. В табл. 6 представлены значения критической плотности *n*-алканов, рассчитанные по формуле (29). Они находятся в хорошем соответствии со значениями, приведенными в справочной литературе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено соотношение, связывающее энергию ММВ с термодинамическими параметрами конденсированной системы.

Показано, что в жидкостях без водородных связей доминируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности.

Предложена модель, способная количественно описать равновесные свойства простых веществ в критической области. Ключевым пунктом модели является гипотеза о существовании дальнедействующих сил связи, ответственных за образование ван-дер-ваальсовых молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
2. Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. М.: Высш. шк., 1969. 228 с.
3. Луцкий А.Е. О свободном объеме жидкостей // ЖФХ. 1956. Т. 30. № 3. С. 487.
4. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
5. Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960. 426 с.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1972. 720 с.
7. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69/Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg MD, 2005. 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
8. Неручев Ю.А. Дискретно-континуальная модель для прогнозирования равновесных свойств органических жидкостей. Курск: Изд-во КГПУ, 2001. 139 с.
9. Сольвадохромия. Проблемы и методы / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 319 с.
10. Stewart R., Jacobson R. Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressure to 1000 MPa // Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 2. P. 639.
11. Telega Ch., Span A., Wagner W. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures from Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 3. P. 779.

12. Рабинович Б.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер В.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 638 с.
13. Бараиш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
14. Зотов В.В., Мелихов Ю.Ф., Мельников Г.А., Неручев Ю.А. Скорость звука в жидких углеводородах. Курск: Изд-во КГПУ, 1995. 77 с.
15. Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Сб. науч. тр. кафедры общей физики Курского госпединститута. 1966–1981. Вып. 1–15.
16. Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Сб. науч. тр. кафедры общей физики Курского госпединститута. 1982–1987. Вып. 16–20.
17. Неручев Ю.А. Упругие свойства и молекулярная структура *n*-парафинов на линии насыщения. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ, 1970. 135 с.
18. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф., Зотов В.В. Исследования скорости ультразвука в органических жидкостях на линии насыщения // ТВТ. 2005. Т. 43. № 2. С. 274.
19. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Даг. кн. изд-во, 1981. 255 с.
20. Справочник химика. Т. 4. М.: Химия, 1967.
21. Timmermans J. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. N.Y., 1965.
22. Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Машгиз, 1958. 246 с.
23. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. Новикова И.И. М.: Наука, 1975. 268 с.
24. Ginell R., Kirsh A.S., Ginell A.M. Theory and Nature of the Critical State // Fluid System Bd 76. 1972. № 314.
25. Багдасарян С.С., Арутюнян Г.С. Зависимость изобарной теплоемкости жидкостей от температуры и структуры // Изв. вузов. Нефть и газ. 1976. № 12. С. 67.
26. Яковлев В.Ф., Яковлев В.В. Ассоциация молекул и уравнение состояния в теории свободного объема // ЖФХ. 1979. Т. 53. № 10. С. 2676.
27. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
28. Межмолекулярное взаимодействие: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Пюльмена В. М.: Мир, 1981. 592 с.
29. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1977. 280 с.
30. Рассеяние тепловых нейтронов / Под ред. Игелстафа П. М.: Атомиздат, 1970. 456 с.
31. Инструментальные методы исследования нефти / Под ред. Иванова Г.В. Новосибирск: Наука, 1987. 134 с.
32. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. Теория вязкости жидкостей. Объемная и сдвиговая вязкости жидких аргона, криптона, ксенона, азота, кислорода // ЖФХ. 1986. Т. 64. № 8. С. 2216.
33. Robertson D.H., Brown F.B., Navon J.M. Determination of the Structure of Mixed Argon-Xenon Clusters Using a Finite Lattice-Based Monte Carlo Method // Chem. Phys. 1989. V. 90. № 6. P. 3221.
34. Лингс С. В кн.: Физика простых жидкостей / Под ред. Темперли Г. М.: Мир, 1973. С. 9.
35. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 516 с.
36. Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985. 231 с.
37. Браун Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967. 286 с.
38. Стенли Т. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 421 с.
39. Лысенко В.Ф., Яковлева М.В. Асимптотические критические индексы. Обзор экспериментальных исследований. Минск, 1990. 49 с. – Деп. в ВИНТИ 07.06.90. № 3184-В 90.
40. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
41. Каплан И.Г., Родимова О.Б., Фомин О.О. В кн.: Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. Новосибирск: Наука, 1982. С. 51.
42. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Курумов Д.С., Васильев Ю.Л. Исследование термодинамических свойств нормального гексана вдоль линии насыщения. Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск: Изд-во КГПИ, 1983. С. 22.
43. Бадалян А.Г., Керамиди А.С., Курумов Д.С., Григорьев Б.А. Давление насыщенных паров и плотность *n*-октана на линии насыщения // Изв. вузов. Нефть и газ. 1986. № 9. С. 54.
44. Friend D.G., Ely J.F., Ingkeim H. Thermodynamical Properties of Methane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 2. P. 583.
45. Friend D.G., Ingkeim H., Ely J.F. Thermodynamical Properties of Ethane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 2. P. 275.
46. Stewart R.B., Jacobson R.T. Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressure to 80 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 5. P. 639.
47. Gladon C. The Specific Heat of Liquid Argon // Cryogenics. 1971. V. 11. № 3. P. 205.
48. Байдаков В.Г., Скрипов В.П. Скорость звука и термодинамическая устойчивость метастабильного жидкого аргона // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. Вып. 3(9). С. 1007.
49. Brutschy B., Hobza P. Van der Waals Molecules III: Introduction // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 11. P. 3861.
50. Chalasinski G., Gutowski M. Weak Interactions between Small Systems. Models for Studying the Nature of Intermolecular Forces and Challenging Problems for ab Initio Calculations // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 6. P. 815.
51. Zavtrak S.T. A Classical Treatment of the Long-Range Radiative Interaction of Small Particles // J. Phys. A. Math. Gen. 1990. V. 23. P. 1493.
52. Каплан И.Г., Родимова О.Б. Межмолекулярные взаимодействия // УФН. 1978. Т. 126. № 3. С. 403.
53. Кутайгородский А.Н. Ковалентные взаимодействия атомов в органических кристаллах и молекулах // УФН. 1979. Т. 127. № 3. С. 390.

54. *Williams D.E.* Coulombic Interaction in Crystalline Hydrocarbons // *Acta Cryst.* 1974. V. 30. P. 71.
55. *Lisal M., Smith W.R., Nezbeda I.* The Accurate Computer Simulation of Phase Equilibrium for Complex Fluid Mixtures. Application to Binaries Involving Isobutene, Methanol, MTBE and n-Butane // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 10496.
56. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 5179.
57. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248 с.
58. *Abdulagatov A., Stepanov G., Abdulagatov I.* Vapor-Pressure for the Pure Fluids From Calorimetric Measurements near the Critical Point // *Fluid Phase Equilibria.* 2003. V. 209. P. 55.
59. *Ambrose D., Tsonopoulos C.* Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2. Normal Alkanes // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. № 3. P. 531.
60. *Miyamoto H., Watanabe K.* A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Propane // *Intern. J. Thermophys.* 2000. V. 21. № 5. P. 1045.