УДК 536.7:539.19

А. Д. ОХОЦИМСКИЙ

О ПРОГНОЗИРОВАНИИ КРИТИЧЕСКОГО ОБЪЕМА ЖИДКОСТЕЙ

В последние годы на кафедре молекулярной физики была создана методика прогнозирования свойств жидкостей и газов, основанная на сочетании эмпирических обобщений, получаемых с помощью методов термодинамического подобия и модельных представлений на молекулярном уровне [1]. Было получено, в частности, соотношение, связывающее критический объем с геометрическими параметрами молекулы [2]:

$$d + \sigma = 1{,}111 \cdot V_{\text{кр}}^{1/3}.$$

Здесь $V_{\text{кр}}$ — критический объем в см³/моль; d — удвоенное расстояние от центра масс молекулы до периферийного атома в Å; σ — характерный размер крайнего атома. Ранее σ принимался постоянным для всех молекул, у которых периферийным оказывался атом одного и того же элемента.

В настоящей работе предлагается ввести эффективный характерный размер $\sigma_{\text{эфф}}$, зависящий от плотности расположения периферийных атомов в молекуле, которую можно охарактеризовать величиной $N\sigma^2/4d^2$, где N — число периферийных атомов. Исходя из простых модельных представлений о взаимодействии периферийных атомов, при столкновении молекул удается получить следующую зависимость:

$$\sigma_{\text{эфф}} = \sigma_0 \left(1 - \exp\left\{-\frac{8}{3}\,\frac{N\sigma_0^2}{4d^2}\right\}\right),$$

где σ_0 зависит только от природы крайнего атома. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую при $N\sigma_0^2/4d^2 > 0{,}3$. При этом точность прогнозирования критического объема улучшается в 2—3 раза и приближается к погрешности экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М., 1977.
2. Филиппов Л. П. «Журн. структ. химии», 1978, 19, 358.

Кафедра
молекулярной физики

Поступила в редакцию
25.04.79