

Оригинальная статья / Original article

УДК 532

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-123-138>

О характере влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров алканов

Ю. А. Неручев¹✉, А. И. Жакин², А. К. Радченко¹, В. А. Шкурина¹

¹ Курский государственный университет
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

² Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: yuan2003@mail.ru

Резюме

Цель. Выполнение измерений скорости звука и плотности в жидкой фазе изомеров гексана на линии насыщения в широкой области параметров состояния, включающей критическую область.

Методы. Использование прецизионного импульсно-фазового метода измерения скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана и их плотности пикнометром при атмосферном давлении.

В работе обсуждаются результаты прецизионных измерений скорости звука и плотности в пяти изомерах гексана. Скорость звука измерена на кривой равновесия в жидкой фазе изомеров импульсно-фазовым методом в интервале от -30°C до их критической точки. Погрешность измерений скорости звука не превышала ± 1 м/с.

Измерения плотности выполнены с помощью пикнометра при атмосферном давлении в интервале от -30°C до их нормальной температуры кипения с погрешностью, не превышающей 0,05%. Результаты измерений скорости звука и плотности использованы для изучения особенностей характера межмолекулярных сил. Показана необходимость учета нековалентного химического взаимодействия молекул исследованных веществ.

Результаты. Выполнены измерения скорости звука на линии насыщения в жидкой фазе всех пяти изомеров гексана в температурном интервале от -30°C до критической температуры всех 5 изомеров. Полученные результаты использованы для изучения особенностей зависимости энергии межмолекулярных сил от параметров состояния в области исследований.

Заключение. Показано, что энергия межмолекулярных сил в предельных углеводородах и других простых веществах представляет собой сумму 3-х слагаемых, представляющих: 1) энергию дисперсионных сил притяжения, пропорциональную квадрату плотности; 2) энергию сил отталкивания, пропорциональную би-квадрату плотности и 3) энергию слабых химических нековалентных сил связи, пропорциональную кубическому корню из плотности вещества.

Ключевые слова: скорость звука; линия насыщения; изомеры; плотность; взаимодействие молекул.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: О характере влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров алканов / Ю. А. Неручев, А. И. Жакин, А. К. Радченко, В. А. Шкурина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 123–138. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-123-138>.

Поступила в редакцию 13.10.2023

Подписана в печать 17.11.2023

Опубликована 25.12.2023

© Неручев Ю. А., Жакин А. И., Радченко А. К., Шкурина В. А., 2023

On the Nature of the Influence of the Architecture of Molecules on the Thermophysical Properties of Alkane Isomers

Yury A. Neruchev¹✉, Anatoly I. Zhakin², Anton K. Radchenko¹,
Valentina A. Shkurina¹

¹Kursk State University
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

²Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: yuan2003@mail.ru

Abstract

Purpose. Performing measurements of sound velocity and density in the liquid phase of hexane isomers on the saturation line in a wide range of state parameters, including the critical region.

Methods. Using a precision pulse-phase method for measuring the speed of sound in the liquid phase of hexane isomers and their density with a pycnometer at atmospheric pressure.

The paper discusses the results of precision measurements of sound velocity and density in five hexane isomers. The speed of sound was measured on the equilibrium curve in the liquid phase of isomers by the pulse-phase method in the range from -30 to their critical point. The measurement error of the speed of sound did not exceed 1 m/s.

Density measurements were performed using a pycnometer at atmospheric pressure in the range from -30 to their normal boiling point with an error not exceeding 0.05%. The results of sound velocity and density measurements were used to study the character of intermolecular forces. The necessity of taking into account the non-covalent chemical interaction of molecules of the studied substances is shown.

Results. Sound velocity measurements were performed on the saturation line in the liquid phase of all five hexane isomers in the temperature range from -30 °C to the critical temperature of all 5 isomers. The obtained results are used to study the features of the dependence of the energy of intermolecular forces on the parameters of the state in the field of research.

Conclusion. It is shown that the energy of intermolecular forces in marginal hydrocarbons and other simple substances is the sum of 3 terms representing: 1) the energy of the dispersive attractive forces proportional to the square of the density; 2) the energy of the repulsive forces proportional to the biquadrate of the density and 3) the energy of weak chemical non-covalent binding forces proportional to the cubic root of the density of matter.

Keywords: speed of sound; saturation line; isomers; density; interaction of molecules.

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Neruchev Y. A., Zhakin A. I., Radchenko A. K., Shkurina V. A. On the Nature of the Influence of the Architecture of Molecules on the Thermophysical Properties of Alkane Isomers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(4): 123–138. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-123-138>

Received 13.10.2023

Accepted 17.11.2023

Published 25.12.2023

Введение

Практически из несчетного числа органических соединений в жидком состоянии достаточно полно и в широкой области параметров состояния изучено не более трех десятков веществ, которыми яв-

ляются в основном предельные углеводороды с линейной структурой молекул. В то время как всё более широкое применение в различных физико-химических процессах, в производстве и медицине находят их многочисленные изомеры. В связи с этим в последние годы появилось мно-

жество работ, в том числе [1–3], посвященных исследованиям широкого спектра свойств углеводородов с разной структурой частиц.

Материалы и методы

В данной работе обсуждаются результаты экспериментальных ультразвуковых исследований и рассматриваются причины, по которым архитектура молекул изомеров алканов влияет на их теплофизические свойства.

Исследования выполнены в лаборатории молекулярной акустики Курского государственного университета в процессе изучения теплофизических свойств изомеров гексана. Подробное описание и использованные экспериментальные методы исследований можно найти в работах [4–9].

Результаты и их обсуждение

В исследованных жидкостях измерялись скорость звука и плотность. Скорость звука измерялась на линии насыщения в жидкой фазе 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана и *n*-гексана в бездисперсной области на частоте 1 МГц импульсно-фазовым методом в интервале от -30°C до критических температур исследованных веществ. Их плотность измерялась при атмосферном давлении пикнометром в интервале от -30°C до температур, близких к их нормальным температурам кипения (около $+60^{\circ}\text{C}$). В исследованном интервале температур погрешность измерений скорости звука не превышала 1 м/с, погрешность измерений плотности в исследованной области составляла порядка 0,05%. При обсуждении результатов измерений учитывались экспериментальные данные, полученные в работе [6] для скорости звука и плотности 2,3-диметилбутана для температурного

интервала $-30^{\circ}\text{C}...+227^{\circ}\text{C}$ и результаты измерений его плотности в температурном интервале $-30...+50^{\circ}\text{C}$.

Анализ научной литературы [10–18] свидетельствует о том, что ультразвуковым исследованиям жидкой фазы изомеров гексана на линии насыщения в широком интервале температур, включающем критическую область, уделялось недостаточное внимание, и имеющиеся данные по скорости звука в жидкой фазе фрагментарны и весьма ограничены. Это не позволяет решать актуальные физико-химические и другие научные и практические задачи, в том числе ответить на вопрос о природе влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров.

На рисунке 1 приведены графики температурной зависимости экспериментальных значений величины скорости звука для линейного *n*-гексана и его разветвленных гомологов, а на рисунке 2 для всех исследованных гексанов представлены кривые температурной зависимости скорости звука от величины разности между критической и текущей температурами $T_{cr}-T$.

Анализ полученных экспериментальных значений скорости звука приводит к выводу о том, что при любой данной температуре в изомерах с более высокой критической температурой больше величина скорости звука. Однако графики зависимости скорости звука от величины $T_{cr}-T$ каждого изомера располагаются на одной общей для них кривой. Другими словами, значения скорости звука в изомерах гексана при равных значениях разности $T_{cr}-T$ принимают равные значения. Таков для них выполняющийся с высокой точностью закон соответственных значений скорости звука, который демонстрирует рисунок 2.

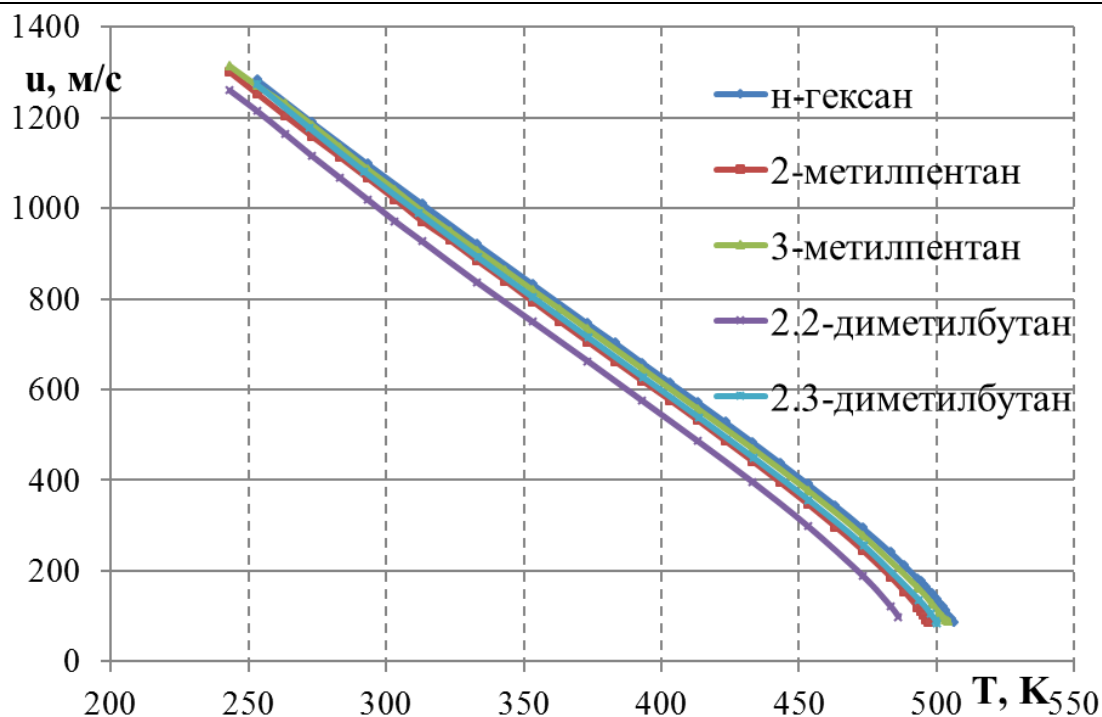


Рис. 1. Зависимость величины скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от температуры

Fig. 1. Dependence of the sound velocity in the liquid phase of hexane isomers on temperature

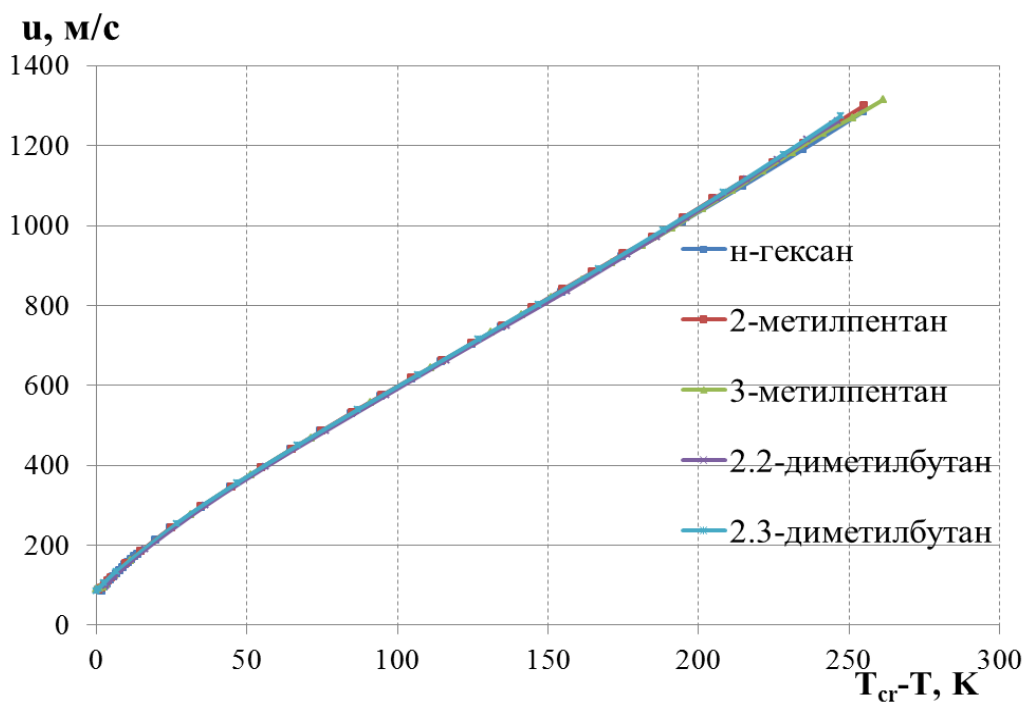


Рис. 2. Зависимость скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от $T_{cr} - T$

Fig. 2. The dependence of the speed of sound in the liquid phase of hexane isomers on $T_{cr} - T$

Принимая во внимание обнаруженное ранее [19] соответствие значений скорости звука с величиной разности $T_{cr} - T$ для алканов с линейной структурой молекул, в соответствии с которым при температурах, равноотстоящих от критической, наблюдаются равные значения величины Mu^2 , где M – молярная масса гомолога, можно ожидать, что значения скорости звука в изомерах других алканов при температурах, равноотстоящих от критической, также будут равными. Этот вывод подтверждается, по крайней мере, данными о величине скорости звука в изомерах алканов, приведенными в работе [12].

Исходя из представлений Ван-дер-Ваальса [13] об отсутствии принципиальных различий структур жидкости и пара, авторами продемонстрирована возможность с помощью простой дискретно-континуальной модели [19] получить соотношение, характеризующее фундаментальную связь теплофизических величин термодинамической системы точечных «центров» с величиной энергии E_p их взаимодействия.

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{NkT}{V} - \frac{E_p}{V}. \quad (1)$$

Уравнение (1) справедливо для конденсированных систем с «атом-атомным» механизмом межмолекулярных сил, к числу которых относятся предельные углеводороды (алканы и их многочисленные изомеры).

Для широкого интервала параметров состояния уравнение (1) совпадает с широко известной эмпирической формулой Льюиса [20], которая вдали от критической точки вполне адекватно воспроизводит взаимосвязь теплоты парообразования с упругими и калорическими свойствами жидкой и паровой фаз органических соединений.

Биофизические исследования биологических структур [21] и многочисленные

исследования теплофизических свойств изомеров гексана и других веществ [22–25], выполненные в НИЦ физики конденсированного состояния КГУ, приводят к выводу о том, что энергия межмолекулярных сил этих веществ является суммой 3-х слагаемых и может быть представлена соотношением

$$E_p = -B\rho^2 + a\rho^4 - b\rho^{1/3}. \quad (2)$$

В эту сумму входят: 1) энергия дисперсионных сил притяжения ($m = 6$), с энергией взаимодействия, пропорциональной квадрату плотности, 2) энергия сил отталкивания ($n = 12$) с энергией, пропорциональной биквадрату плотности, и 3) энергия дальнедействующих сил связи кулоновского вида ($k = 1$), с энергией взаимодействия, пропорциональной кубическому корню из величины плотности.

Константы соотношения (2), представляющего зависимость энергии межмолекулярных сил от плотности, определяются критическими параметрами вещества с помощью приведенных ниже формул:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{cr} = \frac{B\rho_{cr}^3}{T_{cr}} + \frac{R}{M}\rho_{cr}, \quad b = \frac{RT_{cr}}{2M\rho_{cr}^{1/3}}.$$

Дальнедействующие «химические» силы связи [21], предсказанные Менделеевым [26], обусловлены нековалентным взаимодействием. В жидкости и паре они вызывают ассоциацию частиц.

Исследования природы этих сил [21] приводят к выводу о том, что для большинства нековалентных комплексов характерно ненулевое перекрытие их электронных облаков, которое приводит к «переносу» заряда между взаимодействующими подсистемами и к некоторому ковалентному вкладу. При этом величина «переносимого» заряда составляет сотые доли заряда электрона, что обеспечивает «слабую химическую» связь соседних частиц с энергией связи, равнозначной критической температуре вещества: $\epsilon_b = kT_{cr}$.

Степень ассоциации частиц жидкости и пара, обусловленную этими силами связи, и другие эффекты, связанные с ними, авторы предлагают учитывать [27; 28], с помощью приведенных ниже соотношений:

$$K = C\rho T^{-3/2} \exp(T_{cr}/T) = \frac{1-\delta^2}{4\delta^2} \Rightarrow \delta = \frac{1}{\sqrt{4K+1}}.$$

Эти соотношения позволяют оценить величину константы, протекающей в среде реакции ассоциации: диссоциации K , коэффициента диссоциации δ частиц и тесно связанного с ними параметра порядка η , определяемого соотношением [29]

$$\eta = \frac{N_2 - N_1}{N_1 + N_2}. \quad (3)$$

Последний введен авторами для количественной характеристики структуры вещества и ее зависимости от параметров состояния. В критической точке параметр порядка принимает экстремальное нулевое значение, свидетельствуя о том, что в этой точке число одиночных частиц N_1 равно числу частиц N_2 , входящих в группу димерных образований, и что коэффициент диссоциации δ , определяемый долей одиночных частиц N_1 , отнесенной к их общему числу $\delta = \frac{N_1}{N}$, $N = N_1 + N_2$ равен половине единицы.

Это условие предложено использовать для калибровки соотношений, связывающих параметр порядка с параметрами состояния. В общем случае параметр порядка η и коэффициент диссоциации δ связаны соотношением: $\eta = 1 - 2\delta$.

Выполненные исследования указывают на то, что основной вклад в энергию межмолекулярных сил жидких алканов вносят дисперсионные силы притяжения, обусловленные взаимодействием C–H связей, являющихся локальными цен-

трами взаимодействия. Число таких центров у изомеров одно и то же. В силу этого должны были бы быть одинаковыми характеризующие их интегральные константы V , однако они несколько отличаются друг от друга. Причина наблюдаемого различия связана с разной архитектурой молекул изомеров, от которой зависит занимаемый ими «эффективный» объем. В силу этого при меньшей величине этого объема у изомеров с более «компактными» молекулами больше расстояние между «центрами» взаимодействия и, следовательно, меньше величина энергии межмолекулярных сил. Именно этим эффектом объясняются небольшие различия дисперсионных констант изомеров.

Характеристикой степени «компактности» молекул может служить фактор ацентричности [30], который, естественно, зависит от архитектуры молекул, но он может не учитывать его зависимость от особенностей характера распределения в молекулах центров взаимодействия. Это несколько снижает эффективность его использования.

Визуальный анализ архитектуры молекул изомеров приводит к выводу о том, что в отличие от линейных разветвленные молекулы (табл. 1) более «компактны» и, следовательно, при равной плотности характеризуются большими расстояниями между их взаимодействующими «центрами». В результате этого у них меньше величина константы дисперсионных сил V . Степень «компактности» молекул изомеров возрастает от n -гексана в направлении 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана. Эти эффекты приводят к постепенному уменьшению фактора ацентричности и величины интегральной константы дисперсионных сил V . Их значения для изомеров гексана, найденные эмпирически и согласованные со значением фактора ацентричности, представлены в таблице 2. Аналогичные эффекты наблюдаются в изомерах гептана и в изомерах других алканов.

Таблица 1. Структура и основные физические параметры молекул *n*-гексана и его изомеров**Table 1.** Structure and basic physical parameters of *n*-hexane molecules and its isomers

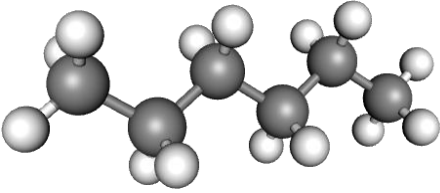
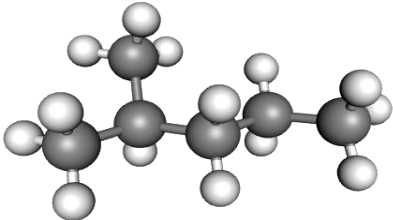
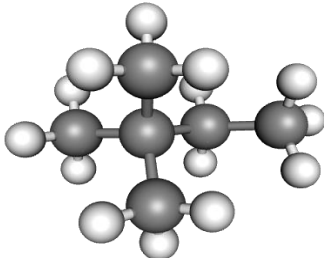
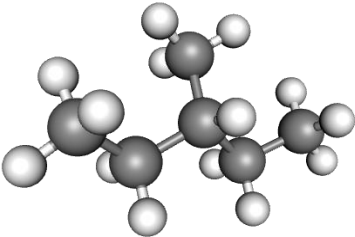
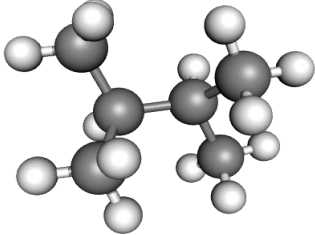
Изомер	Структура	Свойства
<i>n</i> -Гексан		$T_m = -95,32^\circ\text{C};$ $T_{cr} = 234,67^\circ\text{C};$ $B = 0,81$ [31]
2-Метилпентан		$T_m = -153,61^\circ\text{C};$ $T_{cr} = 224,6^\circ\text{C};$ $B = 0,79$ [31]
2,2-Диметилбутан		$T_m = -98,88^\circ\text{C};$ $T_{cr} = 216,2^\circ\text{C};$ $B = 0,74$ [32]
3-Метилпентан		$T_m = -162,8^\circ\text{C};$ $T_{cr} = 231,2^\circ\text{C};$ $B = 0,77$ [32]
2,3-Диметилбутан		$T_m = -127,97^\circ\text{C};$ $T_{cr} = 227,1^\circ\text{C};$ $B = 0,73$ [32]

Таблица 2. Значения констант дисперсионных сил *B* и сил связи *b* изомеров гексана**Table 2.** Values of the constants of dispersion forces *B* and binding forces of hexane isomers

Вещество	$B, \text{Дж}\cdot\text{м}^6/\text{кг}^3$	$b, \text{Дж}\cdot\text{м}^{1/3}/\text{кг}^{4/3}$	Фактор [30] ацентричности
<i>n</i> -Гексан	0,81	3977	0,296
2-Метилпентан	0,79	3896	0,279
3-Метилпентан	0,77	3943	0,275
2,2-Диметилбутан	0,74	3824	0,231
2,3-Диметилбутан	0,73	3876	0,247

Сравнения значений величины энергии межмолекулярных сил жидкой фазы изомеров гексана, рассчитанные по экспериментальным значениям скорости звука, плотности и теплоемкости, по формуле (4), со значениями энергии, предсказанными формулой (5), указывают на их полное согласие. Следует заметить, что указанные формулы являются результатом простых преобразований исходных соотношений (1) и (2).

$$|E_p| = T \left(\frac{\alpha_p u^2}{\gamma} - \frac{R}{M} \right) \quad (4)$$

и

$$|E_p| = B\rho^2 + b\rho^{1/3} \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_b} \right)^{11/3} \right], \quad (5)$$

где u – скорость звука; α_p – коэффициент изобарного объемного расширения; γ – отношение теплоемкостей; T – абсолютная температура; M – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная; ρ_b – плотность жидкости при нормальной температуре кипения.

При преобразовании формулы (2) в (4) принят во внимание эмпирический факт о том, что при нормальной температуре кипения $b\rho_b^{1/3} - a\rho_b^4 = 0$, а при температурах, превышающих температуру кипения, энергия межмолекулярных сил определяется всего одним слагаемым, представляющим энергию дисперсионных сил притяжения.

От особенностей архитектуры молекул зависит также температура кристаллизации изомеров. Она выше там, где выше уровень «концентрации» (плотности) взаимодействующих С-Н «центров» в молекуле.

Как видим, учет взаимодействия С-Н связей, реализуемое дисперсионными силами притяжения, позволяет, по крайней мере, на качественном уровне понять наблюдаемые различия значений констант дисперсионных сил и связанные с ними различия теплофизических свойств

рассматриваемых изомеров гексана (см. табл. 1).

Наблюдаемая взаимосвязь значений скорости звука в изомерах, демонстрируемая на рисунке 2, может быть использована для прогнозирования значений скорости звука в изомерах по имеющимся данным для одного из них.

При расчетах теплофизических свойств изомеров могут быть приняты во внимание и некоторые другие наблюдаемые особенности их свойств, в частности факт о том, что при одинаковых температурах вдали от точек кристаллизации и критических точек, вблизи которых заметно изменяется структура вещества, обусловленная изменением степени ассоциации частиц жидкости, изохорные теплоемкости жидких изомеров принимают практически одинаковые значения. Как показывают расчеты, приведенные в таблице 3, в исследованном интервале параметров состояния в жидкой фазе изомеров гексана при одинаковых температурах действительно наблюдаются практически равные значения коэффициентов диссоциации. Такая эмпирическая закономерность позволяет при расчетах теплофизических свойств изомеров заменять отсутствующие справочные значения изохорной теплоемкости хорошо известными величинами для какого-либо одного из них, например, для изомера с линейной структурой молекул.

Процесс прогнозирования теплофизических свойств изомеров n -алканов существенно упрощается, если принимается во внимание эмпирический факт о том, что интегральные константы n -алканов пропорциональны константе парного потенциала C_6 и кубу числа N центров взаимодействия в единице массы n -алкана, которыми, как отмечалось выше, являются С-Н связи: $B \sim C_6 N^3$. В результате кон-

станты дисперсионных сил *n*-алканов связаны между собой простым соотношением

$$B_2 = B_1 \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^3, \quad (6)$$

где B_1 и B_2 – интегральные константы дисперсионных сил двух линейных алканов; N_1 и N_2 – число в них центров взаимодействия на единицу массы.

Таблица 3. Значения коэффициентов диссоциации изомеров гексана

Table 3. Values of dissociation coefficients of hexane isomers

<i>t</i> , °C	3-Метилпентан	2-Метилпентан	<i>n</i> -Гексан	2,3-Диметилбутан	2,2-Диметилбутан
-30	0,112	0,115	0,110	0,114	0,120
-25	0,116	0,119	0,115	0,118	0,125
-20	0,121	0,124	0,119	0,123	0,129
-15	0,125	0,129	0,124	0,127	0,134
-10	0,130	0,133	0,128	0,132	0,139
-5	0,134	0,138	0,133	0,137	0,144
0	0,139	0,143	0,137	0,141	0,149
5	0,144	0,147	0,142	0,146	0,154
10	0,148	0,152	0,146	0,151	0,158
15	0,153	0,157	0,151	0,155	0,164
20	0,157	0,162	0,156	0,160	0,168
25	0,162	0,167	0,161	0,165	0,174
30	0,167	0,172	0,165	0,170	0,179
35	0,172	0,176	0,170	0,175	0,184
40	0,177	0,181	0,175	0,179	0,189
45	0,182	0,186	0,180	0,185	0,194
50	0,187	0,191	0,185	0,190	0,199
55	0,192	0,202	0,199		
60	0,197		0,195		
<i>Tcr</i>	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000

Важным итогом проведенных исследований, иллюстрацией которых могут служить результаты, представленные в таблицах 4 и 5, является подтверждение того, что величина энергии межмолекулярного взаимодействия определяется суммарным действием 3-х указанных

выше видов сил. Основной вклад в величину энергии межмолекулярных сил жидких изомеров вносят дисперсионные силы притяжения ($m = 6$). Величина энергии этих сил пропорциональна квадрату плотности. Величина энергии сил отталкивания ($n = 12$) пропорциональна биквадрату плотности. Однако ключевую роль в меж-

молекулярном взаимодействии жидкости и пара играют «слабые» дальнотействующие нековалентные рекогниционные химические силы связи кулоновского вида

[25], величина энергии которых связана с критической температурой вещества. Она выступает в качестве меры «родства» частиц.

Таблица 4. Энергия межмолекулярных сил жидкого *n*-гексана

Table 4. Energy of intermolecular forces of liquid *n*-hexane

$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ кг/м}^3[30]$	$u, \text{ м/с}$	$C_v, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)} [30]$	$E_p (3), \text{ кДж/кг}$	$E_p (4), \text{ кДж/кг}$	$\Delta E, \text{ кДж/кг} [30]$
-30	703,1	1334,3	1588,2	379,2	380,3	379,0
-25	698,8	1310,3	1600,4	376,7	376,7	375,2
-20	694,5	1286,5	1613,4	373,9	373,1	371,5
-15	690,2	1262,8	1627,0	371,0	369,5	367,8
-10	685,9	1239,2	1641,2	367,9	365,9	364,0
-5	681,5	1215,7	1656,1	364,7	362,2	360,3
0	677,1	1192,3	1671,5	361,4	358,6	356,6
5	672,7	1169,1	1687,5	358,0	354,9	352,9
10	668,3	1146,0	1703,9	354,4	351,2	349,1
15	663,8	1122,9	1720,8	350,8	347,5	345,4
20	659,3	1100,1	1738,2	347,0	343,8	341,7
25	654,8	1077,3	1755,9	343,1	340,1	337,9
30	650,2	1054,6	1774,1	339,1	336,3	334,1
35	645,6	1032,1	1792,5	335,0	332,6	330,3
40	641,0	1009,6	1811,3	330,8	328,8	326,5
45	636,3	987,3	1830,4	326,5	324,9	322,7
50	631,5	965,0	1849,7	322,0	321,1	318,8
55	626,8	942,9	1869,2	317,6	317,2	314,9
60	621,9	920,9	1888,9	312,7	313,3	310,9

Важнейшим подтверждением необходимости учета действия этих сил служат результаты подсчета величины скорости звука в жидкой и паровой фазах исследованных изомеров, для области, простирающейся от области кристаллизации до области, непосредственно прилегающей к критической точке, выполненные по формуле

$$u^2 = \frac{\gamma}{\alpha_p T} \left[\frac{(1+\delta) RT}{2M} + |E_p| \right], \quad (7)$$

где u – скорость звука; γ – отношение теплоемкостей; α_p – изобарный коэффициент теплового расширения; T – абсолютная температура; δ – коэффициент диссоциации; M – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная; $|E_p|$ – абсолютная величина энергии межмолекулярных сил.

Таблица 5. Энергия межмолекулярных сил жидкого 2-метилпентана**Table 5.** Intermolecular force energy of liquid 2-methylpentane

$t, ^\circ\text{C}$	D , кг/м ³ [31]	u , м/с	C_p , кДж/кг [30]	E_p (3), кДж/кг	E_p (4), кДж/кг	ΔE , кДж/кг [31]
-30	697,3	1299,8	1992,3	364,1	364,0	358,5
-25	693,0	1276,0	2012,6	361,4	360,6	354,9
-20	688,6	1252,3	2033,3	358,7	357,0	351,3
-15	684,3	1228,6	2054,4	355,8	353,6	347,8
-10	679,9	1205,1	2075,9	352,8	350,0	344,2
-5	675,5	1181,6	2097,7	349,6	346,5	340,7
0	671,1	1158,2	2119,9	346,4	343,0	337,1
5	666,6	1134,9	2142,4	343,0	339,4	333,5
10	662,1	1111,7	2165,2	339,4	335,8	330,0
15	657,6	1088,5	2188,4	335,7	332,3	326,4
20	653,1	1065,5	2211,8	332,0	328,7	322,8
25	648,5	1042,5	2235,6	328,0	325,1	319,1
30	643,9	1019,5	2259,6	323,7	321,4	315,5
35	639,3	996,7	2284	319,5	317,8	311,8
40	634,6	973,9	2308,6	315,1	314,1	308,1
45	629,8	951,2	2333,5	310,5	310,4	304,3
50	625,0	928,6	2358,8	305,7	306,6	300,5
55	620,2	906	2384,4	300,8	302,9	296,7
60	615,3	883,5	2410,3	295,7	299,1	292,8

В качестве примера в таблице 6 приведены результаты подсчета скорости звука в жидкой фазе *n*-гексана на линии насыщения, включающей критическую область и область, примыкающую к области кристаллизации. Аналогичные результаты получены для жидкой фазы 2-метилпентана и *n*-гептана. Как следует из таблицы 6, отклонения рассчитанных значений скорости звука от экспериментальных величин близки к погрешности измерений. Это указывает на то, что величина

скорости звука, определяемая формулой (5), чувствительна к ассоциации частиц алканов на всей кривой равновесия.

Как видим, нековалентные силы связи [21], обеспечивающие функционирование биологических систем, играют ключевую роль и в теплофизических процессах [26]. Они вызывают ассоциацию частиц жидкости и пара и тем самым формируют условия для критического перехода пар – жидкость – пар.

Таблица 6. Скорость звука в жидкой фазе *n*-гексана на линии насыщения**Table 6.** The speed of sound in the liquid phase of *n*-hexane at the saturation line

<i>T</i> , К	<i>u</i> (5), м/с	<i>u</i> , м/с [7; 31]	<i>Err</i> , %
180	1688,6	1642,5	2,8
190	1610,7	1593,3	1,1
200	1550,8	1544,1	0,4
210	1492,7	1495,1	-0,2
220	1437,0	1446,2	-0,6
230	1382,7	1397,6	-1,1
240	1330,3	1349,4	-1,4
250	1279,3	1301,5	-1,7
260	1230,0	1254,1	-1,9
270	1181,8	1207,0	-2,1
280	1134,7	1160,5	-2,2
290	1089,1	1114,5	-2,3
300	1044,3	1068,9	-2,3
310	1000,5	1023,8	-2,3
320	957,7	979,0	-2,2
330	915,5	934,7	-2,1
340	874,1	890,8	-1,9
350	830,9	847,1	-1,9
360	788,0	803,7	-2,0
370	745,7	760,5	-1,9
380	703,9	717,3	-1,9
390	662,2	674,2	-1,8
400	620,8	631,0	-1,6
410	579,3	587,6	-1,4
420	537,6	544,0	-1,2
440	452,6	455,0	-0,5
450	408,6	409,0	-0,1
460	363,0	361,4	0,5
470	315,2	311,5	1,2
480	264,3	258,7	2,2
490	208,5	201,9	3,2
500	144,3	138,8	3,9
502	129,5	124,9	3,7
504	113,6	110,4	2,9
505	105,0	102,8	2,1
506	95,6	95,1	0,5
$T_{cr} = 507,82$ К			

Заключение

Исследования теплофизических свойств изомеров гексана приводят к следующим принципиально важным выводам:

1. В энергию межмолекулярных сил углеводородов необходимо включать энергию слабых «химических» нековалентных сил связи кулоновского вида – сил Менделеева, и результат их действия

контролировать параметром порядка, определяемым соотношением (3).

2. В случае *n*-алканов и их изомеров величина энергии межмолекулярных сил является суммой 3-х слагаемых (2), соответственно представляющих энергию дисперсионных сил притяжения, пропорциональную квадрату плотности $-B\rho^2$, энергию сил отталкивания $+a\rho^4$, пропорцио-

нальную биквадрату плотности, и энергию дальнотействующих нековалентных сил связи $-b\rho^{1/3}$ кулоновского вида, пропорциональную кубическому корню из плотности вещества. Константы представленных соотношений определяются критическими параметрами углеводородов.

Список литературы

1. Cao K., Wu J., Lemmon E. W. Equations of state for the thermodynamic properties of three hexane isomers: 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, and 2,3-dimethylbutane // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2021. Vol. 50. Art. no. 033103. <https://doi.org/10.1063/1.5093644>.
2. Zhang Y., Chapman W. G. Modeling thermodynamic properties of isomeric alkanes with a new branched equation of state // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. Vol. 57(5). P. 1679–1688. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03951>.
3. Zhang Y. Thermodynamic modeling of branched molecular. Houston, Texas: Rice University, 2019.
4. Neruchev Yu. A., Radchenko A. K. The speed of sound in the liquid phase of hexane isomers // *High Temperature*. 2018. Vol. 56, no. 1. P. 138–141.
5. Методика ГСССД МЭ 155-2009. Методика измерения скорости звука и плотности в жидких и газообразных средах в широком диапазоне параметров состояния импульсно-фазовым методом / Ю. А. Неручев, В. В. Зотов, В. Н. Вербейко, Г. А. Мельников, О. С. Рышкова [и др.]; Рос. науч.-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2009. 32 с. Депонирована в ГНМЦ «ССД» 16.09.2009 г., № 854а – 2009 кк.
6. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Zotov V. V. Investigation of ultrasonic velocity in organic liquids on the saturation curve // *High Temperature*. 2005. Vol. 43, no. 2. P. 266–309.
7. Рышкова О. С. Исследование равновесных свойств жидких 1-бромалканов на основе акустических измерений: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2010. 155 с.
8. Коротковский В. И. Теплофизические свойства жидких высокомолекулярных углеводородов и их галогенозамещенных: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2013. 177 с.
9. Радченко А. К. Исследование теплофизических свойств жидкой фазы изомеров гексана акустическим методом: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, 2021. 154 с.
10. Schaaffs W., Shenoda F. B. Sound velocity and molecular structure in isomers of saturated hydrocarbons // *Acoustica*. 1969. Vol. 21, no. 6. P. 366–369.
11. Altenburg K. Speed of sound and molecular structure. Dependence of the speed of sound of isomeric alkanes of the molecular form // *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 1971. Vol. 246. P. 270–276.
12. Awwad A. M., Pethrick R. A. Adiabatic compressibility of branched chain hydrocarbons - pentanes and hexanes // *J. Mol. Liq.* 1983. Vol. 25. P. 115–127.
13. Kontogeorgis G. M., Privat R., Jaubert J. N.. Taking another look at the van der Waals equation of state – Almost 150 Years later // *J. Chem. Eng. Data*. 2019. Vol. 64. P. 4619–4637.
14. Polzin B., Weiss A. Transport properties of liquids. VIII. Molar volume and selfdiffusion of organic liquids at pressures up to 200 MPaBar // *Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 746–758.
15. Experimental and VTPR-predicted volumetric properties of branched hexanes / H. Guerrero, M. Garcia-Mardones, V. Perez-Gregorio, I. Gasco, C. Lafuente // *Fluid Phase Equilib.* 2013. Vol. 338. P. 141–147.

16. Sahli B. P., Gager H., Richard A. J. Ultracentrifugal studies of the isothermal compressibilities of organic alcohols and alkanes. Correlation with surface tension // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. P. 179–188.
17. Comelli F., Francesconi R. Liquid-phase excess enthalpies for the binary system of 1,3-dioxolane with n-pentane, 3-methylpentane, or methylcyclopentane // *J. Chem. Eng. Data.* 1990. Vol. 35. P. 283.
18. Неручев Ю. А. Дискретно-континуальная модель для прогнозирования равновесных свойств органических жидкостей. Курск: КГПУ, 2001. 139 с.
19. Неручев Ю. А. Ультразвуковые исследования равновесных свойств органических жидкостей: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2005. 239 с.
20. Хвольсон О. Д. Курс физики. Берлин: Государственный институт РСФСР, 1923. Т. 3. 751 с.
21. Hobza P., Muller-Dethlefs K. Non-covalent interactions: theory and experiment. Manchester: R. Soc. Chem., 2010. P. 225.
22. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F. Crossover relations for “simple” systems in the critical region // *High Temperature.* 2008. Vol. 46, no. 1. P. 40–52.
23. Неручев Ю. А., Болотников М. Ф., Коротковский В. И. Особенности межмолекулярных сил в жидких углеводородах. Казань: КНИТУ, 2014. С. 87–89.
24. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Radchenko A. K. Isochoric heat capacity and cluster structure of simple liquid // *High Temperature.* 2018. Vol. 56, no. 5. P. 673–677.
25. Неручев Ю. А., Болотников М. Ф. Супрамолекулярные аспекты в межмолекулярном взаимодействии // *Термофизика высоких температур.* 2020. Т. 58, № 3. С. 469–472.
26. Менделеев Д. И. Растворы. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1959. 401 с.
27. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968. 219 с.
28. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 375 с.
29. Новиков И. И. Фазовые переходы и критические точки между твердотельными фазами. М.: Наука, 2008. 157 с.
30. Passut C. A., Danner R. P. Acentric factor. A valuable correlating parameter for the properties of hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Process Develop.* 1973. Vol. 12, no. 3. P. 365–368.
31. Standard Reference Data. URL: <http://www.nist.gov/srd> (accessed 12.09.2023).
32. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1972. 720 с.

References

1. Cao K., Wu J., Lemmon E. W. Equations of state for the thermodynamic properties of three hexane isomers: 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, and 2,3-dimethylbutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2021, vol. 50, art. no. 033103.
2. Zhang Y., Chapman W. G. Modeling thermodynamic properties of isomeric alkanes with a new branched equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, vol. 57, pp. 1679–1688.
3. Zhang Y. Thermodynamic modeling of branched molecular. Houston, Texas, Rice University Publ., 2019.
4. Neruchev Yu. A., Radchenko A. K. The speed of sound in the liquid phase of hexane isomers. *High Temperature*, 2018, vol. 56, no. 1, pp. 138–141.
5. Neruchev Yu. A., Zotov V. V., Verveiko V. N., Melnikov G. A., Ryshkova O. S., etc. Metodika GSSSD ME 155-2009. Metodika izmereniya skorosti zvuka i plotnosti v zhidkikh i gazoobraznykh sredakh v shirokom diapazone parametrov sostoyaniya impul'snofazovym metodom [The method of GSSSD ME 155-2009. The method of measuring the speed of sound and density in liquid and gaseous media in a wide range of state parameters by the pulse-phase method]. Moscow, 2009. 32 p.
6. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Zotov V. V. Investigation of ultrasonic velocity in organic liquids on the saturation curve. *High Temperature*, 2005, vol. 43, no. 2, pp. 266–309.

7. Ryshkova O. S. Issledovanie ravnovesnykh svoystv zhidkikh 1-bromalkanov na osnove akusticheskikh izmerenii. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Investigation of equilibrium properties of liquid 1-bromalkanes based on acoustic measurements. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Kursk, 2010. 155 p.
8. Korotkovsky V. I. Teplofizicheskie svoystva zhidkikh vysokomolekulyarnykh uglevodorodov i ikh galogenozameshchennykh. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Thermophysical properties of liquid high-molecular hydrocarbons and their halogenated. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Kursk, 2013. 177 p.
9. Radchenko A. K. Issledovanie teplofizicheskikh svoystv zhidkoi fazy izomerov gekšana akusticheskim metodom. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Investigation of thermophysical properties of the liquid phase of hexane isomers by acoustic method. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Kursk, 2021. 154 p.
10. Schaaffs W., Shenoda F. B. Sound velocity and molecular structure in isomers of saturated hydrocarbons. *Acoustica*, 1969, vol. 21, no. 6, pp. 366–369.
11. Altenburg K. Speed of sound and molecular structure. Dependence of the speed of sound of isomeric alkanes of the molecular form. *Z. Phys. Chem.*, 1971, vol. 246, pp. 270–276.
12. Awwad A. M., Pethrick R. A. Adiabatic compressibility of branched chain hydrocarbons - pentanes and hexanes. *J. Mol. Liq.*, 1983, vol. 25, pp. 115–127.
13. Kontogeorgis G. M., Privat R., Jaubert J. N. Taking another look at the van der waals equation of state – almost 150 years later. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, vol. 64, pp. 4619–4637.
14. Polzin B., Weiss A. Transport properties of liquids. VIII. Molar volume and selfdiffusion of organic liquids at pressures up to 200 MPa. *Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 746–58.
15. Guerrero H., Garcia-Mardones M., Perez-Gregorio V., Gascon I., Lafuente C. Experimental and VTPR-predicted volumetric properties of branched hexanes. *Fluid Phase Equilib*, 2013, vol. 338, pp. 141–147.
16. Sahli B. P., Gager H., Richard A. J. Ultracentrifugal studies of the isothermal compressibilities of organic alcohols and alkanes. Correlation with surface tension. *J. Chem. Thermodyn.*, 1976, vol. 8, pp. 179–88.
17. Comelli F., Francesconi R. Liquid-phase excess enthalpies for the binary system of 1,3-dioxolane with n-pentane, 3-methylpentane, or methylcyclopentane. *J. Chem. Eng. Data*, 1990, vol. 35, pp. 283.
18. Neruchev Yu. A. Diskretno-kontinual'naya model' dlya prognozirovaniya ravnovesnykh svoystv organicheskikh zhidkostei [Discrete-continuum model for predicting the equilibrium properties of organic liquids]. Kursk, Kursk St. Ped. Univ. Publ., 2001. 139 p.
19. Neruchev Yu. A. Ul'trazvukovye issledovaniya ravnovesnykh svoystv organicheskikh zhidkostei. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Ultrasound studies of equilibrium properties of organic liquids. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Voronezh, 2005. 239 p.
20. Khvolson O. D. Kurs fiziki [Course of physics]. Berlin, State Institute of the RSFSR, 1923, vol. 3. 751 p.
21. Hobza P., Muller-Dethlefs K. Non-covalent interactions: theory and experiment. Manchester, R. Soc. Chem. Publ., 2010. 225 p.
22. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F. Crossover relations for "simple" systems in the critical region. *High Temperature*, 2008, vol. 46, no. 1, pp. 40–52.
23. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Korotkovsky V. I. Osobennosti mezhmolekulyarnykh sil v zhidkikh uglevodorodakh [Features of intermolecular forces in liquid hydrocarbons]. Kazan, KNITU Publ., 2014, pp. 87–89.
24. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F., Radchenko A. K. Isochoric heat capacity and cluster structure of simple liquid. *High Temperature*, 2018, vol. 56, no. 5, pp. 673.
25. Neruchev Yu. A., Bolotnikov M. F. Supramolekulyarnye aspekty v mezhmolekulyarnom vzaimodeistvii [Supramolecular aspects in intermolecular interaction]. *Termofizika vysokikh temperatur = Thermophysics of High Temperatures*, 2020, vol. 58, no. 3, pp. 469–472.
26. Mendeleev D. I. Rastvory [Solutions]. Moscow, Acad. of Sci. of the USSR Publ., 1959. 401 p.
27. Ter Haar D., Wergeland G. Elementarnaya termodinamika [Elementary thermodynamics]. Moscow, Mir Publ., 1968. 219 p.

28. Khobza P., Zagradnik R. *Mezhmolekulyarnye komplekсы* [Intermolecular complexes]. Moscow, Mir Publ., 1989. 375 p.
29. Novikov I. I. *Fazovye perekhody i kriticheskie tochki mezhdu tverdotel'nymi fazami* [Phase transitions and critical points between solid-state phases]. Moscow, Nauka Publ., 2008. 157 p.
30. Passut C. A., Danner R. P. Acentric factor. A valuable correlating parameter for the properties of hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Process Develop.*, 1973, vol. 12, no. 3, pp. 365–368.
31. Standard Reference Data. URL: <http://www.nist.gov/srd> (accessed 12.09.2023).
32. Vargaftik N. B. *Spravochnik po teplofizicheskim svoistvam gazov i zhidkostei* [Handbook of thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow, GIFML Publ., 1972. 720 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Неручев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, научный руководитель научно-исследовательского центра физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Yury A. Neruchev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: yuan2003@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8087-874X

Жакин Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Anatoly I. Zhakin, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: zhakin@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5635-8149

Радченко Антон Константинович, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: radchenko.antoshka@mail.ru, ORCID: 0009-0003-1120-8392

Anton K. Radchenko, Candidate of Sciences (Physical and Mathematical), Senior Lecturer of the Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: radchenko.antoshka@mail.ru, ORCID: 0009-0003-1120-8392

Шкурина Валентина Анатольевна, старший преподаватель кафедры физики и нанотехнологий, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: VS19942014@yandex.ru, ORCID: 0009-0006-5626-6619

Valentina A. Shkurina, Senior Lecturer of the Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: VS19942014@yandex.ru, ORCID: 0009-0006-5626-6619