
ДІАМЕТР БІНОДАЛІ АТОМАРНИХ ТА МОЛЕКУЛЯРНИХ РІДИН В ТЕРМІНАХ ЕНТРОПІЇ

Л.А. БУЛАВІН,¹ В.Л. КУЛІНСЬКИЙ²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 6, Київ 03022)

²Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026)

УДК 532.536
© 2010

За аналогією з діаметром кривої співіснування рідина–пара в термінах густини для різних класів рідин, а саме: атомарних, молекулярних, полярних та неполярних, досліджено поведінку діаметра кривої співіснування в термінах ентропії S_d . Показано, що на суттєвій відстані від критичної точки рідини поведінка S_d визначається обертальним рухом частинок та ефектом виключеного об'єму. Для відповідних рідин запропоновано модель рівняння стану, яка враховує вказані ефекти.

1. Вступ

Різноманіття властивостей речовин зумовлено специфікою міжчастинкової взаємодії, яка практично не залежить від фазового стану речовини, за умови, що при фазовому переході завдяки структурним змінам у положенні атомів чи іонів [1, 2] не відбувається суттєва перебудова електронного спектра речовини. Розглянемо випадок рідинних систем, де на відміну від кристалічних твердих тіл симетрія кореляційних функцій збігається з симетрією міжчастинкової взаємодії (однорідність та ізотропність). В такому випадку можлива класифікація рідини, яка побудована за типом частинок, що входять як суб'єкти взаємодії у гамільтоніан системи. Таку класифікацію було запропоновано у роботах [3, 4], вона розрізняє серед рідин атомні, молекулярні, іонні, іонно-електронні рідини. Доповнена відомим принципом відповідних станів така класифікація, на нашу думку, є досить загальною. Однак вона потребує певної деталізації, оскільки навіть у найпростішому випадку скраплених інертних газів можуть з'являтися ефекти, що пов'язані з утворенням зв'язаних станів та молекулярних комплексів

[5]. Внаслідок цього виникає змішаний клас рідин, що приводить до відхилень від закону відповідних станів [6]. Зауважимо, що такі ж комплекси виникають, наприклад, і у випадку іонно-електронних рідин (скажімо, розплавів NaCl), де наявність нейтральної молекулярної компоненти суттєво змінює як кількісні, так і якісні їх фізичні властивості [7]. Ця ситуація пов'язана з фундаментальною проблемою опису термодинамічно неповних систем, де гамільтоніан фактично залежить від термодинамічного стану системи [8]. Така ситуація типова для іонно-електронних систем, оскільки перебудова електронної підсистеми, що відбувається із зміною густини, приводить до зміни потенціала взаємодії. З огляду на це спробуємо проаналізувати такі фізичні величини, поведінка яких визначається типом взаємодіючих частинок та їх взаємодією. Наприклад, для систем з вільними носіями струму провідність чутлива до змін у електрон-іонній взаємодії, але при переході метал–діелектрик вже слід шукати іншу зручну фізичну величину. Як відомо із досліджень рідких металів, такою чутливою характеристикою є ступінь асиметрії кривої фазової рівноваги [2]. Зазвичай, вона характеризується діаметром параметра порядку

$$\varphi^{(d)}(t) = \frac{1}{2}(\varphi^{(l)}(t) + \varphi^{(g)}(t)), \quad (1)$$

де $\varphi^{(i)}(t)$, $i = l, g$ – значення параметра порядку в рідкій та газовій гілках кривої співіснування, $t = T/T_c$. Для рідин за параметр порядку, як правило, використовують густину n .

В даній роботі досліджено поведінку діаметра бінодалі в термінах ентропії S_d для основних класів

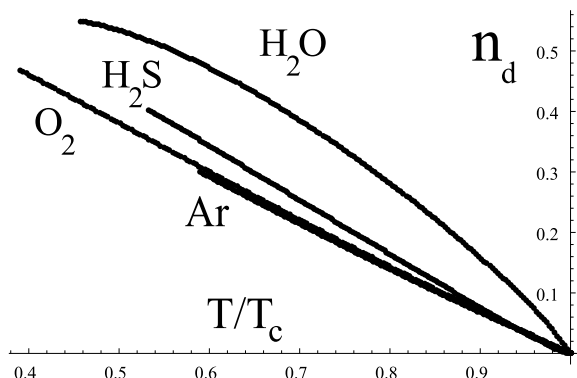


Рис. 1. Діаметр кривої співіснування в термінах густини для різних молекулярних рідин [11]

рідин в інтервалі температур від потрійної до критичної точок. Структура роботи така. У першій частині розглядаються особливості поведінки діаметра кривої співіснування рідина–пара в термінах ентропії для атомних та молекулярних рідин. У другій частині запропоновано модель, що ґрунтується на врахуванні ефектів виключеного об'єму, породжених квазівільним обертанням молекул у рідкій фазі. Показано, що запропонована модель адекватно відтворює поведінку діаметра кривої співіснування рідина–пара в термінах ентропії в широкому інтервалі температури. Поведінку такого діаметра для іонно-електронних рідин розглянуто у третьому розділі. Висновки роботи сформульовано в заключенні.

2. Поведінка діаметра кривої співіснування в термінах ентропії

Дослідження асиметрії кривої співіснування рідина–пар має давню історію і починається з роботи Кайлетте і Матіаса [9], в якій емпірично було отримано закон прямолінійного діаметра (див. також роботу [10] і посилання в ній):

$$n_d = \frac{\tilde{n}_l + \tilde{n}_g}{2} - 1 = A\tau, \quad (2)$$

де $\tilde{n}_i = n_i/n_c$, $i = l, g$, n_l, n_g , відповідно, густини рідкої і газової фаз, які зведені до критичної густини n_c . Зрозуміло, що цей закон є наближеним, але він добре виконується практично в усьому інтервалі температур від потрійної до критичної точки (див. рис. 1, 2), за виключенням околу критичної точки.

Діаметр параметра порядку є характеристикою асиметрії кривої співіснування і фізично виникає за рахунок різниці у характері теплового руху у газовій

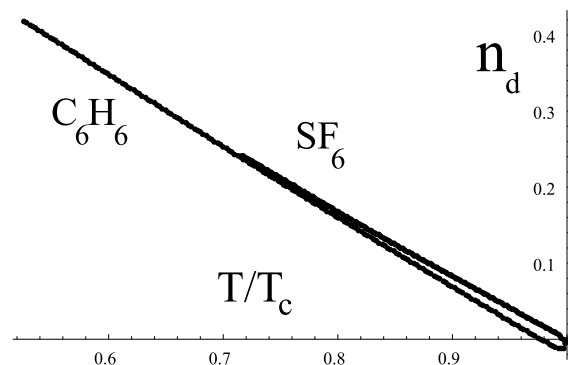


Рис. 2. Діаметр кривої співіснування в термінах густини молекулярних рідин для C_6H_6 та SF_6 [11]

та рідкій фазах. Зрозуміло, що очевидною характеристикою кривої співіснування є густина, яка визначає питомий об'єм молекули. Однак, густина є одночастинковою кореляційною функцією. З такої точки зору вибір ентропії як параметра порядку є більш інформативним, оскільки ентропія визначається кореляційними ефектами всіх порядків [12]. Тому для діаметра кривої співіснування в термінах ентропії, який визначимо таким способом:

$$S_d = \frac{S_l + S_g}{2} - S_c, \quad (3)$$

де S_c – значення ентропії у критичній точці, S_l та S_g – значення ентропії рідкої та газової фаз, слід очікувати більш різноманітної поведінки, ніж для (2). Аналіз експериментальних даних (див. рис. 3, 4) це підтверджує.

Дійсно, якщо для атомарних та молекулярних рідин діаметр кривої співіснування рідина–пара в термінах густини в широкому інтервалі температур є прямою лінією, то для одної групи молекулярних рідин діаметр кривої співіснування в термінах ентропії є прямою лінією, а для значної групи молекулярних рідин і аргону він вже не є прямою лінією.

Порівняння поведінки S_d для аргону, як типового представника атомних рідин, та поведінки цієї величини для інших рідин, виявляє наявність кореляції між несферичністю молекул та немонотонним характером температурної залежності S_d . Зауважимо, що для несферичних молекул внесок обертального руху в ентропію є суттєвим.

Якісно поведінку діаметра бінодалі в термінах ентропії під час відходу від критичної точки можна пояснити конкуренцією двох внесків: зростаючого внеску ентропії газової фази, який наближається до вне-

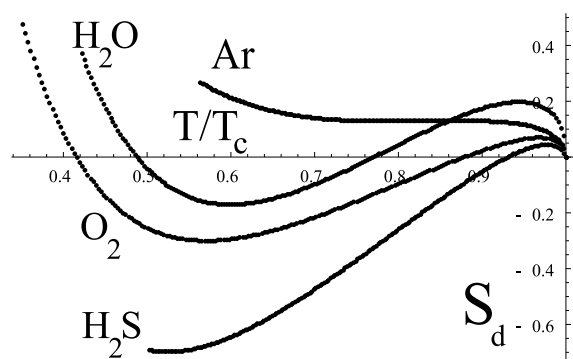


Рис. 3. Діаметр кривої співіснування в термінах ентропії для різних молекулярних рідин [11]

ску ідеального газу при низькій густині:

$$S^{(id)}(T) = c_v^{(id)} \ln \frac{T}{T_c} - \ln \frac{n}{n_c}, \quad c_v^{(id)} = \frac{k}{2}, \quad (4)$$

та внеску рідкої фази, що зменшується зі зменшенням температури завдяки збільшенню густини рідини. Таким чином, немонотонність S_d є наслідком протидії зростанню хаотичності газової фази збільшення впорядкованості, що виникає у рідкій фазі при пониженні температури. Цей висновок підтверджується аналізом надлишкової ентропії $S^{(ex)} = S - S^{(id)}$ і відповідного діаметра $S_d^{(ex)}$. Результати розрахунків наведено на рис. 5.

Як бачимо, надлишкова ентропія, що визначається виключно кореляційними внесками, дійсно набуває універсальності для рідин різного типу.

Як було зазначено вище, поведінка діаметра кривої співіснування в термінах ентропії відображає зміну характеру обертового руху молекул у рідкій фазі, що відбувається зі зміною густини. Крім того, внаслідок визначної ролі теплоємності у формуванні нахилу діаметра S_d , він чутливий до кількості ступенів вільності обертового руху, які беруть участь в тепловому русі в рідкій фазі. На основі цього в роботі [6] проведено детальний аналіз поведінки S_d для скраплених інертних газів. Спостереження слабкої немонотонної залежності для S_d дозволило підтвердити висновок про існування димерів в рідкій фазі скраплених інертних газів і оцінити ступінь димеризації за рахунок їх внеску в теплоємність. В граничних випадках суттєво несферичних багатоатомних молекул як C_6H_6 та SF_6 внесок впорядкованості рідкої фази до ентропії значно перевищує відповідний внесок конфігураційного безладу у ентропію газової фази (рис. 4). З цього можна зробити висновок, що для таких рідин значний внесок в теплоємність зумовлений як впорядковані-

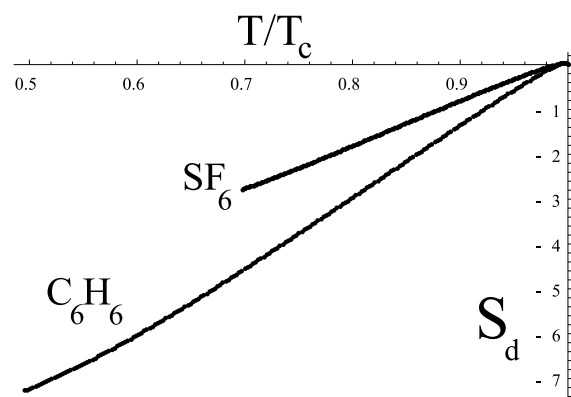


Рис. 4. Діаметр кривої співіснування в термінах ентропії для C_6H_6 та SF_6 [11]

стю рідкої фази за рахунок обмеження обертового руху, так і збудженням внутрішніх молекулярних коливань.

Для того, аби пояснити поведінку діаметра бінодалі в термінах ентропії кількісно, будемо використовувати базове термодинамічне представлення ентропії ($k_B = 1$):

$$S = S_c + c_v \ln \frac{T}{T_c} + f(n) - f(n_c), \quad (5)$$

де c_v – питома ізохорна теплоємність; $f(n)$ – функція густини, що визначається рівнянням стану речовини. Виходячи з (5), для S_d маємо

$$S_d = \frac{c_v^{(l)} + c_v^{(g)}}{2} \ln \frac{T}{T_c} + \frac{f(n_l) + f(n_g)}{2} - f(n_c). \quad (6)$$

Як бачимо з (6), поведінка діаметра кривої співіснування в термінах ентропії в значній мірі визначається залежністю ентропії від густини, яка відтворюється функцією $f(n)$. Природно моделювати поведінку діаметра кривої співіснування в термінах ентропії у відповідному температурному інтервалі на основі моделі рівняння Ван-дер-Ваальса або аналогічного йому рівняння, яке адекватно відображає наявність власного розміру частинок. Зазначимо, що ефект зменшення ентропії рідкої фази внаслідок відхилення симетрії відштовхувального потенціалу від сферичної, тобто фактично за рахунок несферичності молекулярного кора, було відзначено у роботі [13], де розгляд цього ефекту, заснований на модифікованому рівнянні Карнахана–Старлінга для жорстких сфероциліндрів, був обмежений областю малих тисків. Оскільки саме діаметр кривої співіснування в термінах ентропії чутливий до такого ефекту пониження ентропії рідкої

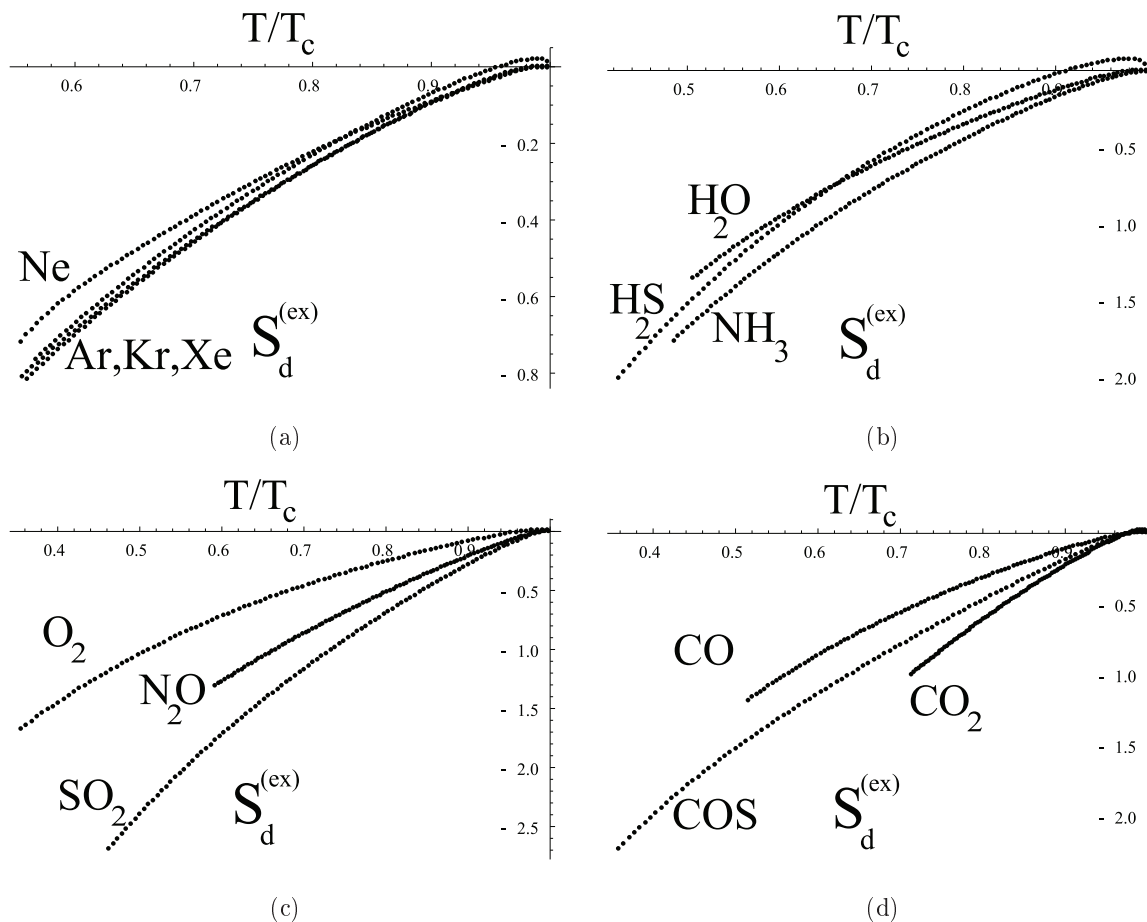


Рис. 5. Діаметр кривої співіснування в термінах надлишкової ентропії $S_d^{(ex)}$ для (а) атомарних (Ne, Ar, Kr, Xe) та молекулярних (полярних та неполярних) рідин: б – $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$; в – $\text{SO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{O}_2$; г – $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{COS}$, за даними [11]

фази, то інтерес становить відтворення поведінки цієї величини. У наступному розділі сформулюємо модель, яка кількісно відтворює особливості поведінки діаметра бінодалі в термінах ентропії для атомарних та молекулярних рідин.

3. Модель стисливого виключеного об'єму

Рівняння стану простих молекулярних рідин може бути представлено у вигляді [14, 15]:

$$p = p_+(n, T) + p_-(n, T), \quad (7)$$

де p_+ – складова тиску, пов'язана з відштовхувальною взаємодією. В моделі Ван-дер-Ваальса:

$$p_+ = \frac{p_{id}}{1 - bn}, \quad (8)$$

де $p_{id} = nT$ – тиск ідеального газу. Інша складова в (7) p_- зумовлена тяжінням і може бути вибрана у

вигляді

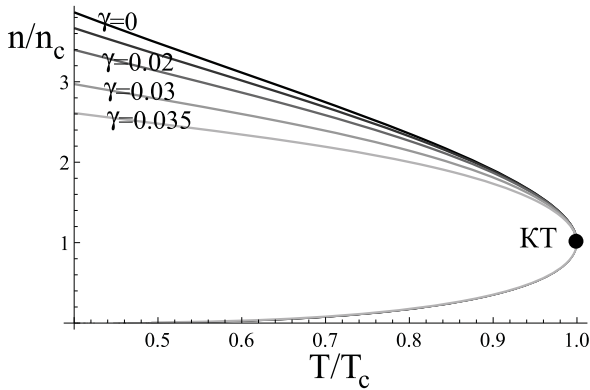
$$p_- = -an^2. \quad (9)$$

Зазначимо, що представлення (7) має місце для широкого класу потенціалів, які допускають адитивне представлення у вигляді суми короткодійного потенціалу відштовхування та далекодійного потенціалу тяжіння. Як показано в роботі [16], рівняння стану (7) може бути представлено формально у вигляді рівняння Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{nT}{1 - bn} - an^2, \quad (10)$$

де для сферично-симетричних потенціалів параметри a і b мають вигляд

$$a = -\frac{2\pi\sigma^3}{3} T \int_{\sigma}^{+\infty} dr r^3 y(r, n, T) f'(r, n, T), \quad (11)$$


 Рис. 6. Залежність бінодалі для моделі (16) від параметра γ

$$b = b_0 \frac{y(\sigma, n, T)}{1 + b_0 n y(\sigma, n, T)}. \quad (12)$$

Тут $b_0 = \frac{2\pi\sigma^3}{3} = 4v_0$ і v_0 – об'єм жорсткого кора діаметром σ ; $f = e^{-\beta v(r)} - 1$ – функція Майєра; $y(r, n, T) = e^{\beta v(r)} g(r, n, T)$ – так звана функція пустот [15]; $g(r, n, T)$ – парна функція розподілу. В дійсності вид p_+ і відповідно зміст параметра b визначається залежністю контактного значення парної функції на відстані жорсткого кора:

$$p_+ = p_{id} (1 + b_0 n y(\sigma, n, T)). \quad (13)$$

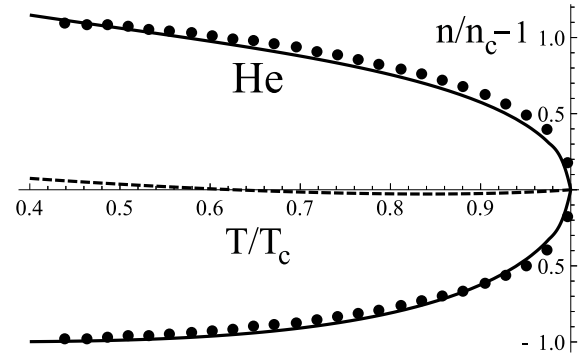
Наприклад, для наближення Карнахана–Старлінга, яке добре відтворює поведінку густих рідин [17], замість (8) для визначення параметра b слід використувати такий вираз:

$$\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} = 1 + n b_0 y(\sigma, n, T), \quad \eta = n b / 4. \quad (14)$$

Розв'язок рівняння (14) визначає b як функцію інших параметрів, зокрема тиску. Включення до розгляду рідин з несферичними остовами ще більш ускладнює аналітичні розрахунки. Проте фізичний зміст параметра b , який визначає ефективний об'єм, що припадає на одну частинку, дозволяє сформулювати просту фізичну модель, яка пояснює поведінку діаметра кривої співіснування рідина–пара. Відповідно до зазначеного вище, припустимо таку залежність параметра ефективного молекулярного об'єму b від густини і температури:

$$b = \frac{b_0}{1 + \gamma p^{(id)}}, \quad p^{(id)} = \tilde{n} \tilde{T}. \quad (15)$$

Фізичний зміст співвідношення (15) дуже простий і, з точки зору об'єму, доступного для частинки, є просто


 Рис. 7. Бінодаль для гелію в рамках моделі з $\gamma \approx 0,04$ (суцільна крива), діаметр (пунктирна крива) і експериментальні дані (точки)

відображенням того, що зі збільшенням тиску відповідний об'єм зменшується:

$$v = v_0(1 - \gamma p_{id} + \dots).$$

Той факт, що ми використовуємо тільки ідеальну складову тиску, свідчить про нехтування кореляцій в оточенні частинки, яке саме і визначає доступний для неї об'єм.

Таким чином, ефективний параметр b (15) може бути використаний у відповідному рівнянні стану. Використаємо модель, в якій частину тиску, що відповідає наявності жорсткого кора, виберемо в наближенні Карнахана–Старлінга. Тоді відповідна вільна енергія є такою:

$$F^{(CS)} = F_{id} + T \frac{b n (4 - b n)}{(1 - b n)^2} - a n, \quad (16)$$

де F_{id} – вільна енергія ідеального газу. При цьому критична точка відповідного рівняння стану має координати:

$$\frac{T_c(\gamma)}{T_c(0)} = 1 + t_1 \gamma + o(\gamma), \quad \frac{n_c(\gamma)}{n_c(0)} = 1 + n_1 \gamma + o(\gamma),$$

з $t_1 \approx 4,5$, $n_1 \approx 8,1$. Криві співіснування для (16) за різних значень параметра γ наведено на рис. 6.

З розрахунків випливає, що з ростом γ ступінь асиметрії бінодалі зменшується. Це свідчить на користь інтерпретації параметра γ як стисливості, що є цілком природним, бо асиметрія кривої співіснування пов'язана з відсутністю ізінгівської симетрії частинка–дірка. Зазначимо, що з цієї точки зору найбільш симетричними є квантові рідини. Дійсно, як показують розрахунки, оптимальне значення параметра γ для гелію дорівнює 0,04 (рис. 7).

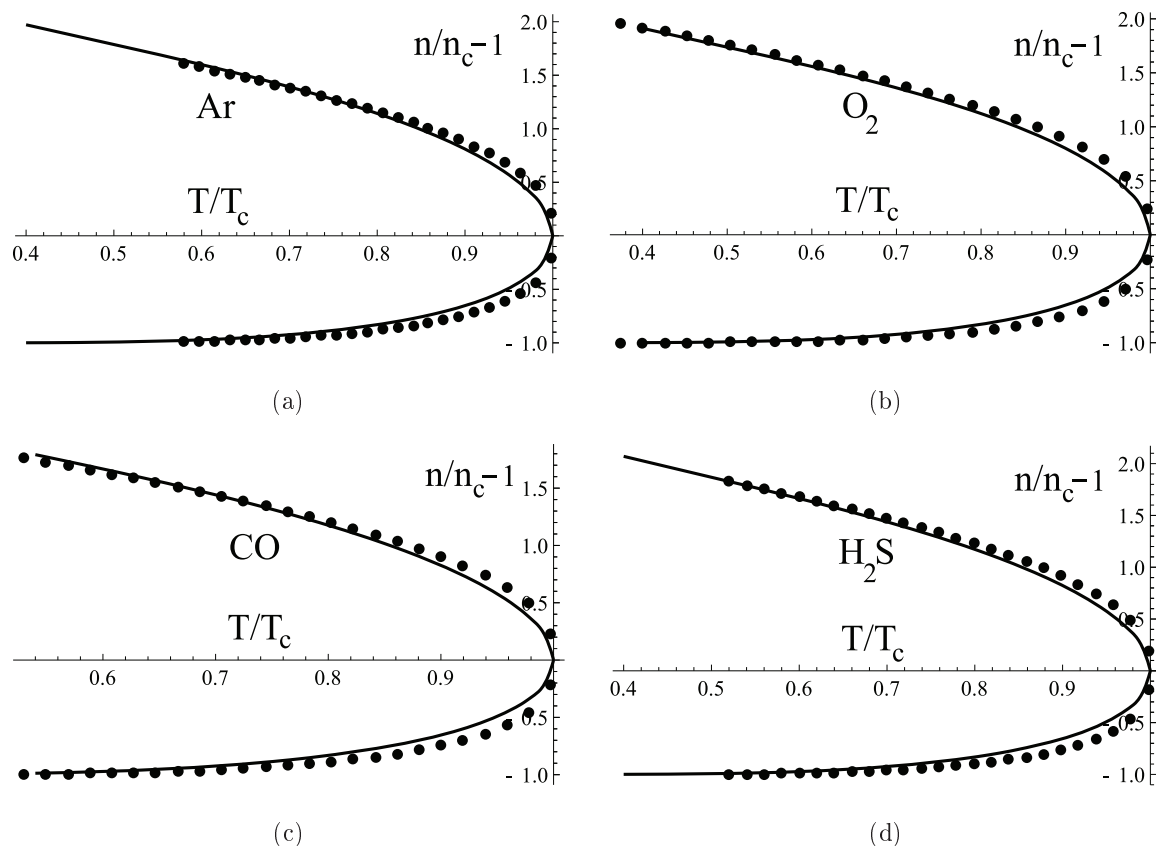


Рис. 8. Розрахунок діаметра кривої співіснування ентропії в рамках моделі (16) з $\gamma \approx 0,03$ (суцільна крива) і експериментальні дані (точки). Штрихова крива відображає теоретичний результат з врахуванням флуктуаційного зсуву

В той час, як для аргону та більшості класичних молекулярних рідин $\gamma \approx 0,03$ (рис. 8).

Ентропія для моделі (16) визначається стандартно:

$$S = - \frac{\partial F^{(CS)}}{\partial T}. \quad (17)$$

Результати розрахунків відповідного діаметра для молекулярних рідин наведено на рис. 9.

Як бачимо, модель добре відтворює як криву співіснування в термінах густини, так і діаметр кривої співіснування в термінах ентропії, а також теплоємність вздовж кривої співіснування. Зауважимо, що саме за рахунок температурної залежності параметра b поведінка теплоємності адекватно відтворює експериментальні результати (див. рис. 10).

Зрозуміло, що в околі критичної точки слід враховувати флуктуаційні ефекти. Поведінка діаметра кривої співіснування в термінах ентропії у флуктуаційній області дійсно має свої особливості [18], що пов'язані з крупномасштабними флуктуаціями. Відзначимо, що крива діаметра кривої співіснування в

термінах ентропії є зміщеною (див. рис. 9). Цей зсув зумовлений тим, що S_d відлічується від значення ентропії S_c в критичній точці, яка відповідає критичній температурі T_c . Дійсно, на основі (6) маємо

$$S_d = \left(\tilde{C}_v^{(\text{reg})} + C_v^{(\text{fl})} \right) \ln \frac{T}{T_c} + \dots, \quad (18)$$

$$\tilde{C}_v = \frac{c_v^{(v)} + c_v^{(l)}}{2},$$

де не враховано доданки, що пов'язані з залежністю від густини. Виходячи з цього, отримуємо

$$S_d = \tilde{C}_v^{(\text{reg})} \ln \frac{T}{T_c^{(\text{mf})}} + \tilde{C}_v^{(\text{reg})} \ln \frac{T_c^{(\text{mf})}}{T_c} + C_v^{(\text{fl})} \ln \frac{T}{T_c} + \dots \quad (19)$$

Зауважимо, що флуктуаційна складова теплоємності зникає поза флуктуаційної області. Таким чином,

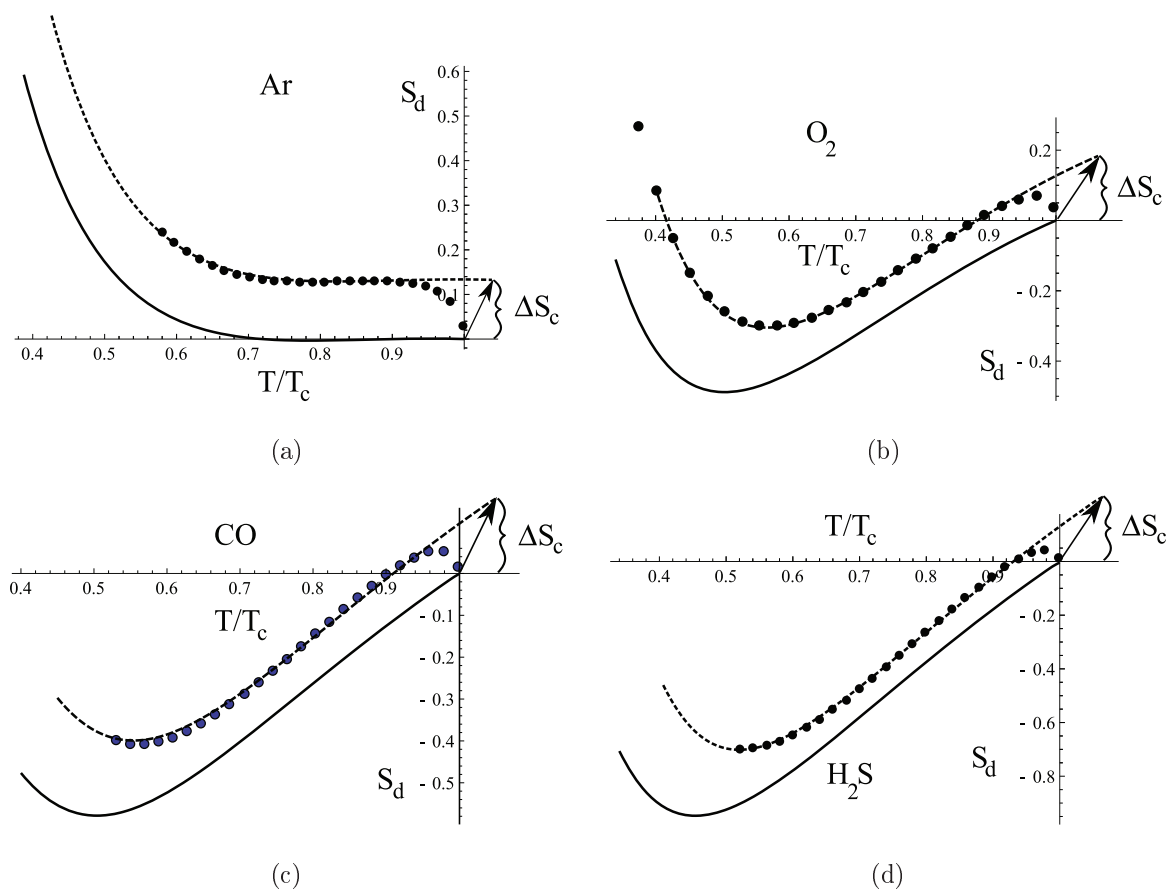


Рис. 9. Розрахунок діаметра кривої співіснування в термінах ентропії для моделі (16) з $\gamma \approx 0,03$ (суцільна крива) і експериментальні дані (точки). Штрихова крива відображає теоретичний результат з врахуванням флуктуаційного зсуву (див. обговорення в тексті)

внесок середнього поля S_d зсувається вздовж осі T і її значення отримує приріст:

$$\Delta S \approx \tilde{C}_v^{(\text{reg})} \ln \frac{T_c^{(\text{mf})}}{T_c} \propto \frac{T^{(\text{mf})} - T_c}{T_c},$$

що дійсно відповідає рис. 9, оскільки температура у наближенні середнього поля вища за аналогічне значення, одержане з урахуванням флуктуацій [19].

4. Заключення

В роботі розглянуто поведінку діаметра кривої співіснування в термінах ентропії для атомарних та молекулярних рідин. Показано, що немонотонна поведінка діаметра бінодалі в термінах ентропії пов'язана з конкуренцією двох внесків в ентропію, пов'язаних, відповідно, з ентропією та густиною. На відміну від

цього діаметр кривої співіснування в термінах густини для цих рідин має монотонну поведінку.

На нашу думку, інтерес становлять іонно-електронні рідини [20]. Для лужних металів, таких як Cs, Rb поведінка діаметра кривої співіснування в термінах густини якісно така ж сама, як і для молекулярних рідин, хоча крива співіснування є більш асиметричною. Разом з тим діаметр кривої співіснування в термінах густини для ртуті демонструє суттєво немонотонну поведінку [21]. Зауважимо, що для опису рівноваги рідина-пар в рідких металах використано ряд модельних рівнянь стану [21–24], але розгляд в них був обмежений розглядом бінодалі в термінах густини. Перевірка цих моделей на адекватність відтворення ентропії була б, на нашу думку, доцільною, бо ентропія є більш чутливою, ніж густина, характеристикою структурних змін, які відповідають за зміну характеру електропровідності

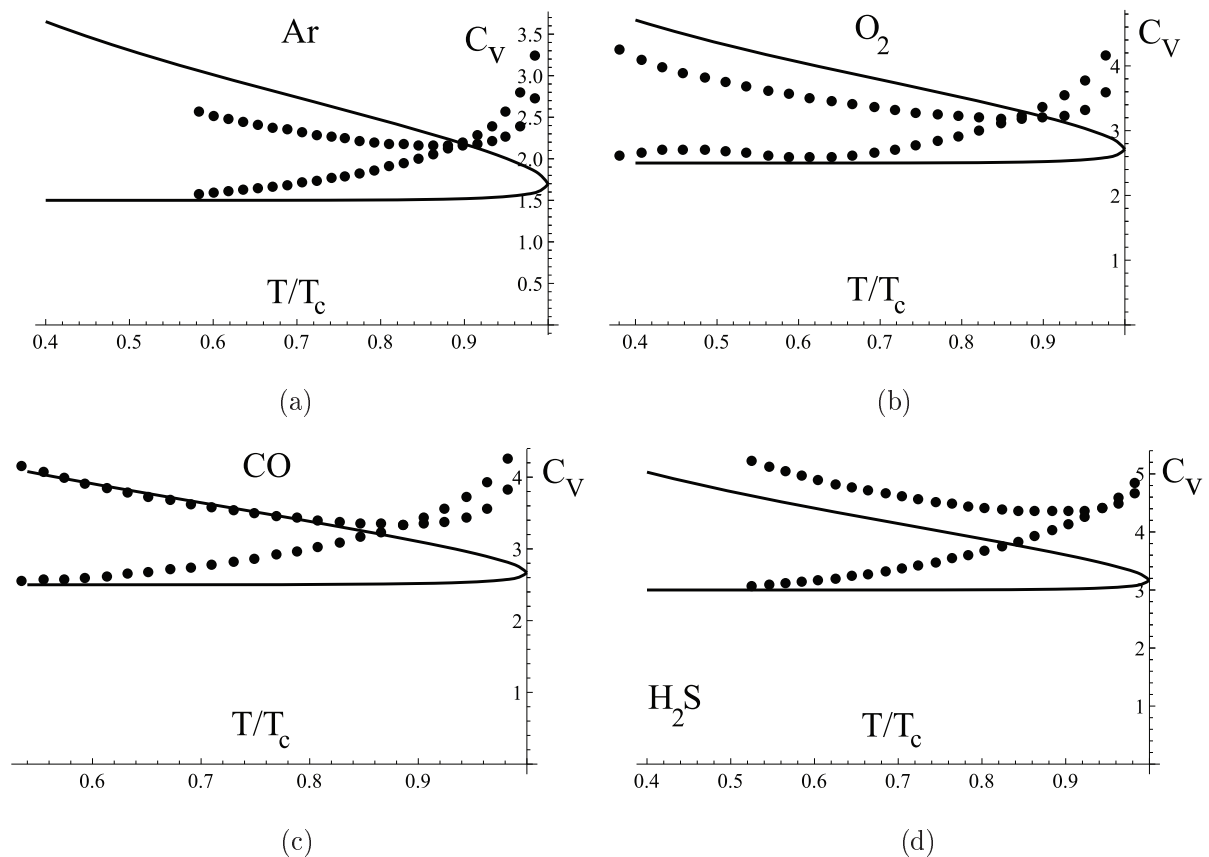


Рис. 10. Теплоємність вздовж бінодалі для моделі (16) з $\gamma \approx 0,03$ (суцільна крива) і експериментальні дані (точки)

[25]. Такий аналіз буде проведено нами в наступній роботі.

1. F. Yonezawa and T. Ogawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. **72**, 1 (1982).
2. Л.А. Булавін, Б.І. Соколовський, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, *Перехід метал-неметал в іонно-електронних рідинах* (АСМІ, Київ, 2008).
3. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв, *Молекулярна фізика*, (Знання, Київ, 2006).
4. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
5. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий* (Наука, Москва, 1982).
6. V.L. Kulinskii, N.P. Malomuzh, and O.I. Matveichuk, Phys. A **388**, 4560 (2009).
7. K.S. Pitzer, Acc. Chem. Res. **23**, 333 (1990).
8. И.З. Фишер, *Статистическая теория жидкости* (ГИФМЛ, Москва, 1961).
9. L. Cailletet and E. Mathias, C. R. Acad. Sci. **102**, 1202 (1886).
10. J.V. Sengers and J.M.H.L. Sengers, Annu. Rev. Phys. Chem. **37**, 189 (1986).
11. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, edited by P. Linstrom and W. Mallard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2005), p. 20899.
12. J.M. Ziman, *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1979).
13. N. Snider, Chem. Phys. Lett. **235**, 365 (1995).
14. H.C. Longuet-Higgins and B. Widom, Mol. Phys. **100**, 23 (2002).
15. J.-P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd ed. (Academic Press, London, 2006).
16. C.B. Eu and K. Rah, Phys. Rev. E **63**, 031203 (2001).
17. N.F. Carnahan and K.E. Starling, Phys. Rev. A **1**, 1672 (1970).
18. V. Kulinskii and N. Malomuzh, Phys. A **388**, 621 (2009).

19. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, *Статистическая механика магнитоупорядоченных систем* (Наука, Москва, 1987).
20. Л.А. Булавин, В.І. Лисов, С.Л. Рево, *Фізика іонно-електронних рідин* (Київський університет, Київ, 2008).
21. M. Ross and F. Hensel, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 1909 (1996).
22. M.M. Martynyuk and R. Balasubramanian, Int. J. Thermophys. **16**, 533 (1995).
23. A.A. Likalter, Phys. Rev. B **53**, 4386 (1996).
24. A. Ray, M. Srivastava, G. Kondayya, and S. Menon, Laser and Particle Beams **24**, 437 (2006).
25. F. Hensel and H. Uchtmann, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 61 (1989).

Одержано 02.12.09

ДИАМЕТР БИНОДАЛИ АТОМАРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ТЕРМИНАХ ЭНТРОПИИ

Л.А. Булавин, В.Л. Кулинский

Резюме

По аналогии с диаметром кривой сосуществования жидкость–пар в терминах плотности в статье исследуется поведение диаметра кривой сосуществования в терминах энтропии S_d , кото-

рый определяется вдоль кривой сосуществования для разных классов жидкостей, а именно: атомарных, молекулярных, полярных и неполярных. Показано, что на значительном расстоянии от критической точки поведение S_d определяется вращательным движением частиц и эффектом исключенного объема. Предложено уравнение состояния для соответствующих жидкостей, которое учитывает указанные эффекты.

BINODAL DIAMETER FOR ATOMIC AND MOLECULAR LIQUIDS IN TERMS OF ENTROPY

L.A. Bulavin¹, V.L. Kulinski²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv
(6, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03127, Ukraine),

²I.I. Mechnikov Odessa National University
(2, Dvoryanska Str., Odessa 65026, Ukraine)

S u m m a r y

The behavior of the diameter of a liquid–vapor coexistence curve has been studied in terms of the entropy S_d for various classes of liquids, namely, atomic, molecular, polar, and nonpolar ones. The research has been carried out by analogy with the studies of the parameter concerned in terms of the density. It has been shown that the behavior of S_d far from the critical point is governed by the rotational degrees of freedom and the excluded volume effect. An equation of state for relevant liquids which takes the indicated effects into account has been proposed.