

УДК 544.353

Е. С. Б а л а н к и н а

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Получено мольно-аддитивное правило для плотности модельных смесей, компоненты которых не взаимодействуют и имеют геометрически идентичные структуры чистых жидкостей (равенство объемов молекул и плотностей упаковки), входящих в смесь. Выявлены на молекулярном уровне причины отклонения поведения плотности смеси от мольно-аддитивного правила в случае, когда чистые жидкости имеют структуры, различающиеся геометрическим строением. Установлено, что в величину избыточных объемных свойств реальной смеси значительный вклад может вносить геометрический фактор. Для смесей разных типов рассчитан максимальный вклад этого фактора в величину относительного избыточного объема.

Одна из основных задач физической химии — это исследование влияния микроструктуры на термодинамические свойства чистых жидкостей и их смесей. За последние годы достигнут значительный успех в области исследования строения и свойств смесей. Однако в большинстве случаев наблюдаемые явления и процессы не имеют однозначной интерпретации на молекулярном уровне. Так, для смесей, идеальных с точки зрения термодинамики (термодинамически идеальных смесей), характерна следующая зависимость [1, 2]:

$$V_m^{id} = \sum_{i=1}^n x_i V_i^0, \quad (1)$$

где индекс 0 относится к чистым жидкостям, id — к идеальной смеси, m — к смеси; n — число чистых жидкостей, составляющих смесь; x_i — мольная доля i -го компонента, i — номер компонента смеси. Однако из законов термодинамики трудно определить структурные условия, при которых смеси становятся идеальными. В связи с этим возникает вопрос, чем обусловлена на структурном уровне аддитивная концентрационная зависимость объемных свойств термодинамически идеальных смесей. Мольный объем реальных смесей, как правило, не складывается аддитивно из мольных объемов смешиваемых чистых жидкостей. Теории смесей, учитывающие характер взаимодействий между молекулами, объясняют отклонение концентрационного поведения свойств реальной смеси (Z_m^r) от термодинамически

идеальной (Z_m^{id}) лишь химическим взаимодействием между частицами раствора [3–5]. Однако при моделировании смеси сыпучей средой [6–8] установлено, что значительный вклад в величину избыточного объема ($V_m^E = V_m^r - V_m^{id}$) вносит размерный фактор (разница в размерах сферических частиц), который, в свою очередь, приводит к изменению плотности упаковки. Широкая применимость этой простой модели говорит о том, что структура смеси определяется не только физико-химическими взаимодействиями молекул, но и геометрическими свойствами упаковки сфер в трехмерном пространстве. Цель данной работы — установить влияние геометрического фактора (различие в геометрическом строении структур чистых жидкостей, составляющих смесь) на процесс образования бинарной смеси и оценить, вносит ли он существенный вклад в величину избыточных объемных свойств смеси.

Структурные модели идеальной смеси. Строгое статистическое определение идеальной смеси [8] требует равенства энергий взаимодействий и размеров молекул чистых жидкостей, составляющих смесь. Наложим еще более жесткие условия на структуру смеси и потребуем выполнения одновременно двух геометрических условий: 1) $V_{w_1}^0 = \dots = V_{w_n}^0 = V_w^0$ (равенство объемов молекул) и 2) $y_1^* = \dots = y_n^* = y^*$ (равенство плотностей упаковки) чистых жидкостей, составляющих смесь. Тогда получаем следующие выражения для микропараметров смеси — молекулярной плотности (D_m) и коэффициента упаковки (Y_m) [9]:

$$D_m^{per} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i^0}{\sum_{i=1}^n x_i V_{w_i}^0} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i^0}{V_w^0} = \sum_{i=1}^n x_i D_i^*; \quad (2a)$$

$$Y_m^{per} = \frac{N_A \sum_{i=1}^n x_i V_{w_i}^0}{\sum_{i=1}^n x_i V_i^0} = N_A \frac{\sum_{i=1}^n x_i V_{w_i}^0}{V^0} = \sum_{i=1}^n x_i y_i^*, \quad (26)$$

где V_i^0 , $V_{w_i}^0$, M_i , y_i^* , D_i^* — соответственно мольный объем, объем молекулы, масса молекулы, коэффициент упаковки и молекулярная плотность i -й чистой жидкости (верхний индекс “*” означает, что D_i^* и y_i^* рассчитаны при условии $V_{w_1}^0 = \dots = V_{w_n}^0 = V_w^0$); N_A — постоянная Авогадро. Выполнение двух указанных геометрических условий (т.е. геометрическая идентичность структур), накладываемых на структуры

жидкостей, составляющих смесь, согласно определению коэффициента упаковки приводит к равенству мольных объемов жидкостей:

$$V_1^0 = \dots = V_i^0 = V^0. \quad (3a)$$

Так как плотность — это произведение Y_m и D_m , деленное на число Авогадро, то, согласно формулам (2a) и (2б), она подчиняется мольно-аддитивному правилу

$$d_m^{per} = \frac{D_m^{per} Y_m^{per}}{N_A} = \sum_{i=1}^n x_i d_i^0. \quad (3б)$$

То есть требование геометрической идентичности структур чистых жидкостей, составляющих смесь, и равенства энергий взаимодействий приводит к линейной зависимости плотности от мольной, а не от объемной доли, как для термодинамически идеальной смеси [1].

Перейдем к модели смеси, для которой снимем требование 2 — равенство коэффициентов упаковки чистых жидкостей, составляющих смесь, и потребуем только выполнения условия 1 ($V_{w_1}^0 = \dots = V_{w_n}^0 = V_w^0$). Тогда концентрационная зависимость молекулярной плотности сохранит свой вид (2a), а для коэффициента упаковки изменится с мольно-аддитивной (2б) на объемно-аддитивную

$$Y_m^{id} = N_A \frac{\sum_{i=1}^n x_i V_w^0}{\sum_{i=1}^n x_i V_i^0} = \sum_{i=1}^n \varphi_i y_i^0, \quad (4a)$$

где φ_i — объемная доля i -го компонента. Различие в геометрии структур жидкостей, входящих в смесь, снимает требование равенства мольных объемов (3a) и приводит (при учете равенства энергий взаимодействий) к зависимости (1), справедливой для термодинамически идеальной жидкости, т.е. в рассматриваемом случае эта зависимость обусловлена различием в плотностях упаковки структур чистых жидкостей, составляющих смесь:

$$V_m^{id} = \sum_{i=1}^2 x_i V_i^0 = V_1^0 \left(1 + x_2 \frac{y_1^* - y_2^*}{y_2^*} \right) = V_2^0 \left(1 + x_1 \frac{y_2^* - y_1^*}{y_1^*} \right). \quad (4б)$$

Учитывая соотношения (2a) и (4a), получаем выражение для плотности бинарной смеси

$$d_m^{id} = \sum_{i=1}^2 x_i d_i^0 - x_1 x_2 \frac{(y_2^* - y_1^*) \left\{ \frac{y_2^* - y_1^*}{y_1^* y_2^*} \sum_{i=1}^2 x_i D_i^* y_i^* + (D_2^* - D_1^*) \right\}}{N_A (1 + x_1 x_2 (y_2^* - y_1^*)^2 / y_1^* y_2^*)} = \sum_{i=1}^2 \varphi_i d_i^0. \quad (4в)$$

Из формулы (4в) следует, что концентрационная зависимость плотности изменилась (как и в случае коэффициента упаковки) с мольно-аддитивной (3б) на объемно-аддитивную, свойственную термодинамически идеальной смеси, т.е. такой переход в концентрационной зависимости как для коэффициента упаковки, так и для плотности смеси вызывается лишь появлением различий в геометрии структур чистых жидкостей (разница в плотностях упаковки), составляющих смесь. Однако вклад в величину отклонения плотности от мольно-аддитивного правила (4в) вносит различие не только в геометрическом факторе структуры — плотности упаковки, но также и в молекулярных плотностях чистых жидкостей ($D_2^* - D_1^*$), составляющих смесь.

Структурная модель атермической смеси. Рассмотрим случай атермической смеси, когда различны размеры молекул чистых жидкостей, а следовательно, $V_{w_1}^0 \neq V_{w_2}^0$, т.е. не выполняется условие 1. Если при этом плотности упаковки чистых жидкостей, составляющих смесь, равны ($y_1^0 = y_2^0 = y^0$), то для молекулярной плотности зависимость (2а) изменяется на

$$D_m^{at} = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i V_{w_i}^0} = D_m^{per} + x_1 x_2 \frac{\Delta V_w}{\sum_i x_i V_{w_i}^0} \Delta D, \quad (5а)$$

где $\Delta V_w = V_{w_2}^0 - V_{w_1}^0$, $\Delta D = D_2^0 - D_1^0$. Различие в геометрии структур жидкостей приводит к неправомерности условия (3а) и аддитивное поведение мольного объема в этом случае вызвано различием в объемах молекул:

$$V_m^{at} = \sum_{i=1}^2 x_i V_i^0 = V_1^0 \left(1 + x_2 \frac{\Delta V_w}{V_{w_1}^0} \right) = V_2^0 \left(1 - x_1 \frac{\Delta V_w}{V_{w_1}^0} \right). \quad (5б)$$

Учитывая (2б) и (5а), для плотности бинарной смеси получаем

$$d_m^{at} = \sum_{i=1}^2 \varphi_i d_i^0 = \sum_{i=1}^2 x_i d_i^0 + x_1 x_2 \frac{\Delta V_w}{\sum_i x_i V_{w_i}^0} \frac{\Delta D y^0}{N_A}. \quad (5в)$$

Если различны и объемы молекул ($V_{w_1}^0 \neq V_{w_2}^0$), и плотности упаковки ($y_1^0 \neq y_2^0$) чистых жидкостей, составляющих смесь, то молекулярная плотность смеси определяется формулой (5а), а плотность упаковки — выражением

$$Y_m^{at} = \frac{N_A \sum_i x_i V_{w_i}^0}{\sum_i x_i V_i^0} = Y_m^{id} + x_2 \frac{N_A \Delta V_w}{V_m^{id}} = \sum_i \varphi_i y_i^0. \quad (6а)$$

В этом случае подчинение мольного объема смеси аддитивному правилу (1) обусловлено различием как в объемах молекул, так и плотностях упаковки чистых жидкостей, составляющих смесь

$$\sum_{i=1}^2 x_i V_i^0 = V_1^0 \left(1 + x_2 \left[\frac{\Delta V_w}{V_{w_1}^0} - \frac{\Delta Y}{y_2^0} \frac{V_{w_2}^0}{V_{w_1}^0} \right] \right) = V_2^0 \left(1 - x_1 \left[\frac{\Delta V_w}{V_{w_2}^0} - \frac{\Delta Y}{y_1^0} \frac{V_{w_1}^0}{V_{w_2}^0} \right] \right), \quad (6б)$$

где $\Delta Y = y_2^0 - y_1^0$. Учитывая (5а) и (6а), получаем следующее выражение для плотности бинарной смеси:

$$\sum_{i=1}^2 \varphi_i d_i^0 = \sum_{i=1}^2 x_i d_i^0 + x_1 x_2 \frac{\sum_i x_i y_i^0 \sum_{i \neq j} x_i y_j^0 \sum_i x_i D_i^0}{1 - x_1 x_2 F \Delta Y} \left[\frac{\Delta D}{\sum_{i=1}^2 x_i D_i^0} + \frac{\Delta Y}{\sum_{i \neq j} x_i y_j^0} \right] F, \quad (6в)$$

где $F = \left(\frac{\Delta V_w}{\sum_i x_i V_{w_i}^0} - \frac{\Delta Y}{\sum_i x_i y_i^0} \right) \frac{\sum_i x_i y_i^0}{y_1^0 y_2^0}$. То есть, несмотря на то,

что концентрационное поведение обоих микропараметров (5а) и (6а) атермической смеси отличается от их поведения для идеальной смеси (см. формулы (2а), (4а)), их произведение дает одинаковый результат (аддитивное правило по объемной доле). Изменяет свой вид только слагаемое, дающее вклад в величину отклонения концентрационного поведения плотности от мольно-аддитивного правила $\sum_{i=1}^2 d_i^0 (\varphi_i - x_i)$ (что видно из сравнения выражений (5в) и (6в)), в котором появляется множитель, связанный с различием в плотностях упаковки жидкостей.

Структурная модель реальной смеси. В реальных смесях необходимо также учитывать не только различия в геометрии структур чистых жидкостей, составляющих смесь, но и различие в энергиях межмолекулярных взаимодействий, которое приводит к появлению избыточных величин, в частности избыточных мольного объема V_m^E и

плотности d_m^E :

$$V_m^E = \left[-\frac{Y_m^E}{Y_m^r} (1+z) + z \right] \sum_i x_i V_i^0; \quad (7a)$$

$$d_m^E = \left[\frac{Y_m^E}{Y_m^{at}} \frac{1}{1+z} - \frac{z}{1+z} \right] \sum_i \varphi_i d_i^0, \quad (7б)$$

где $z = \frac{n^*}{N_A} \frac{V_{w12} - (V_{w1}^0 + V_{w2}^0)}{\sum_i x_i V_{w_i}^0}$; $Y_m^E = Y_m^r - Y_m^{at} = Y_m^r - \sum_i \varphi_i y_i^0$; V_{w12}^0 —

объем образуемого комплекса или клатрата; верхние индексы r, E обозначают реальную смесь и избыточное свойство; n^* — число клатратов. Согласно формулам (7а) и (7б) на величину избыточного мольного объема влияют, как различие в геометрии структур (ΔV_w и ΔY) исходных жидкостей, так и изменение структуры (изменение плотности упаковки по сравнению с атермической смесью $Y_m^E = Y_m^r - Y_m^{at}$ [10]) вследствие различия в энергиях взаимодействий компонентов смеси, а также и особенности межмолекулярных взаимодействий, обуславливающие образование клатрата, в результате чего молекулярные объемы отклоняются от аддитивного правила по мольной доле. Это и приводит к появлению фактора z . Таким образом, согласно соотношениям (7), для того чтобы оценить влияние чисто энергетического фактора (различие в энергиях взаимодействий и особенностях этих взаимодействий вследствие присутствия направленных взаимодействий), необходимо исследовать поведение относительных избыточных величин V_m^E/V_m^{id} или d_m^E/d_m^{id} .

Оценим вклад, вносимый в величину избыточного мольного объема различием геометрии структур жидкостей, входящих в смесь. Для этого с учетом формулы (7б) преобразуем формулу для абсолютно избыточного мольного объема (7а) к формуле для относительного избыточного мольного объема:

$$\frac{V_m^E}{\sqrt{V_1^0 V_2^0}} = \left\{ -\frac{Y_m^E}{Y_m^r} (1+z) + z \right\} \sqrt{\left(x_1 + x_2 \frac{1+x_2 k_1}{1-x_1 k_2} \right) \left(x_2 + x_1 \frac{1-x_1 k_2}{1+x_2 k_1} \right)}, \quad (8)$$

где $k_1 = \left(\frac{\Delta V_w}{V_1^0} - \frac{\Delta Y}{Y_2^0} \frac{V_{w_2}^0}{V_{w_1}^0} \right)$; $k_2 = \left(\frac{\Delta V_w}{V_2^0} - \frac{\Delta Y}{Y_1^0} \frac{V_{w_1}^0}{V_2^0} \right)$. Из формулы (8) следует, что величина относительного избыточного мольного объема

определяется произведением двух сомножителей

$$V_m^E / \sqrt{V_1^0 V_2^0} = \left(V_m^E / \sqrt{V_1^0 V_2^0} \right)_{\text{энерг}} \left(V_m^E / \sqrt{V_1^0 V_2^0} \right)_{\text{геом}} = \Phi_{\text{энерг}} \Phi_{\text{геом}}$$

где сомножитель $\Phi_{\text{энерг}} = -\frac{Y_m^E}{Y_m^r} (1+z) + z$ обусловлен различием энергий взаимодействий и наличием направленных взаимодействий, а $\Phi_{\text{геом}}$ — различием в геометрии структур чистых жидкостей. Для расчета степени влияния геометрического фактора (размерного фактора V_{w2}^0/V_{w1}^0 и y_2^0/y_1^0) на относительный избыточный мольный объем $V_m^E / \sqrt{V_1^0 V_2^0}$ данные по объемам молекул и коэффициентам упаковки чистых жидкостей взяты из работ [11, 12], а концентрационные зависимости объемных свойств смесей из работ [13–18].

Рассмотрены три различных типа смесей: 1) с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, 2) с водородными связями, 3) с обоими видами взаимодействий.

Как видно из таблицы, в случае смесей взаимных гомологов (неассоциированных или ассоциированных), т.е. состоящих из жидкостей со сходным типом упаковки молекул (и, следовательно, незначительным различием в величине y_2^0/y_1^0), с ростом различия в размерном факторе увеличивается максимальная величина геометрического вклада $\Phi_{\text{геом}}^{\text{макс}}$ в относительный избыточный мольный объем. Однако из совместного анализа данных таблицы и формулы (8) следует, что увеличение различий в плотностях упаковки (y_2^0/y_1^0) понижает величину вклада $\Phi_{\text{геом}}^{\text{макс}}$ в $V_m^E / \sqrt{V_1^0 V_2^0}$. Это объяснимо с физической точки зрения — чем более ажурная структура исходного компонента, тем меньше ее искажения из-за размерного фактора.

Для водных смесей неэлектролитов максимальный вклад от различий в геометрии структур чистых жидкостей, входящих в смесь, значителен (30. . . 50 %) и сравним со вкладом от энергетического фактора, несмотря на различия в плотностях упаковки, которые понижают величину вклада от размерного фактора вследствие ажурности структуры воды ($y_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,383$ [12]). Причем, если в водной смеси жидкость имеет водородную связь ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCONH}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$), то максимальный геометрический вклад в 1,5 раза ниже, чем для жидкостей без водородной связи ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{(CH}_3)_2\text{CO}$), что связано как с увеличением размерного фактора, так и с тем, что вода имеет более ажурную структуру для формамида ($y_{\text{HCONH}_2}^0 = 0,607$) по сравнению диметилформамидом ($y_{\text{HCON}(\text{CH}_3)_2}^0 = 0,596$) [11] и для ацетонитрила ($y_{\text{CH}_3\text{CN}}^0 = 0,551$) по сравнению с ацетоном ($y_{\text{(CH}_3)_2\text{CO}}^0 = 0,523$) [11].

Максимальный вклад от геометрического фактора $\Phi_{\text{геом}}^{\text{макс}}$ (в который входят различия в размерном факторе $V_{w_2}^0/V_{w_1}^0$ и плотностях упаковки y_2^0/y_1^0 в величину относительного избыточного объема $V_m^E/\sqrt{V_1^0V_2^0}$ при $T = 298,15$ К

Система	$\Phi_{\text{геом}}^{\text{макс}}$, %	$V_{w_2}^0/V_{w_1}^0$	y_2^0/y_1^0
н-C ₆ H ₁₄ -н-C ₇ H ₁₆	5,5	1,15	1,02
н-C ₆ H ₁₄ -н-C ₈ H ₁₈	10,1	1,30	1,05
н-C ₆ H ₁₄ -н-C ₉ H ₂₀	14,2	1,45	1,06
н-C ₆ H ₁₄ -н-C ₁₀ H ₂₂	17,8	1,60	1,07
н-C ₆ H ₁₄ -н-C ₁₆ H ₃₄	32	2,49	1,11
н-C ₆ H ₁₄ -1-C ₆ H ₁₃ ОН	2,1	1,05	1,09
с-C ₆ H ₁₂ -н-C ₆ H ₁₄	9,2	1,16	0,96
с-C ₅ H ₁₀ -с-C ₈ H ₁₆ *	15,9	1,59	1,11
с-C ₆ H ₁₂ -н-C ₇ H ₁₆	14	1,34	0,99
с-C ₆ H ₁₂ -н-C ₈ H ₁₈	18	1,51	1,01
с-C ₆ H ₁₂ -н-C ₉ H ₂₀	22	1,69	1,02
с-C ₆ H ₁₂ -н-C ₁₀ H ₂₂	25	1,86	1,03
1-СН ₃ ОН-1-С ₂ Н ₅ ОН	18	1,65	1,04
1-С ₂ Н ₅ ОН-1-С ₃ Н ₇ ОН	12,8	1,33	1,04
1-СН ₃ ОН-1-С ₃ Н ₇ ОН	26	2,19	1,08
1-СН ₃ ОН-1-С ₆ Н ₁₃ ОН	43	3,82	1,13
1-СН ₃ ОН-1-С ₁₀ Н ₂₁ ОН	54	6,00	1,16
н-C ₆ H ₁₂ -1-C ₈ H ₁₇ ОН	9	1,34	1,12
н-C ₇ H ₁₆ -1-C ₈ H ₁₇ ОН	3,6	1,17	1,09
н-C ₈ H ₁₈ -1-C ₈ H ₁₇ ОН	1,6	1,04	1,07
H ₂ O-1-СН ₃ ОН	33	3,00	1,33
H ₂ O-1-С ₂ Н ₅ ОН	44	4,50	1,39
H ₂ O-1-С ₃ Н ₇ ОН	51	5,99	1,44
D ₂ O-1-С ₃ Н ₇ ОН	50,5	5,99	1,45
H ₂ O-HCONH ₂ **	32	3,50	1,58
H ₂ O-HCON(CH ₃) ₂ **	51,3	6,64	1,55
D ₂ O-HCON(CH ₃) ₂ **	50,6	6,64	1,56
H ₂ O-C ₂ H ₄ (ОН) ₂	43	5,06	1,63
H ₂ O-C ₃ H ₅ (ОН) ₃	50	7,55	1,86
HCON(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₅ (ОН) ₃	2,5	1,14	1,2
H ₂ O-СН ₃ СН	41	4,20	1,44
H ₂ O-(СН ₃) ₂ СО	52	5,59	1,37
1-СН ₃ ОН-СН ₃ СООН	16	1,52	1,08
1-С ₂ Н ₅ ОН-СН ₃ СООН	0,9	1,01	1,03
СН ₃ СООН-1-С ₃ Н ₇ ОН	14	1,32	1,01
H ₂ O-HCOOH	30	3,04	1,45
H ₂ O-СН ₃ СООН	43,4	4,56	1,43
H ₂ O-C ₂ H ₅ СООН	50,4	6,12	1,48

* $T = 303,15$ К; ** $T = 293,15$ К.

Из сравнения смеси неэлектролитов с тяжелой и обычной водой следует, что вклад в относительный избыточный мольный объем незначителен для смесей с D_2O (см. таблицу), что вызвано более ажурной структурой D_2O ($y_{D_2O}^0 = 0,3817$ [12]) по сравнению с H_2O .

Выводы. 1. Геометрическая идентичность структур чистых жидкостей (равенство плотностей упаковки и равенство объемов молекул) приводит к аддитивному правилу по мольной доле для плотности смеси, а не по объемной доле, что характерно для термодинамически идеальных смесей.

2. Показано, что отклонение от мольно-аддитивного правила концентрационного поведения плотности, свойственного термодинамически идеальной смеси, вызвано различием не только в геометрии структур чистых жидкостей, входящих в смесь, но и в молекулярных плотностях.

3. Установлено, что значительный вклад в величину абсолютных избыточных объемных свойств наряду с различием в энергетических параметрах дают структурные различия смешиваемых компонентов и для того, чтобы убрать это влияние, необходимо анализировать не абсолютные избыточные свойства, а относительные (d_m^E/d_m^{id} , V_m^E/V_m^{id}).

4. Если величина размерного фактора одинакова для различных смесей, то величина максимального вклада в относительный избыточный объем $V_m^E / \sqrt{V_1^0 V_2^0}$ от различий в геометрии структур чистых жидкостей, составляющих смесь, будет выше для той смеси, в которой меньше различие в плотностях упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллин В. А., Шейдлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Термодинамика растворов. – М.: Энергия, 1980. – 287 с.
2. D o u h e r e t G., D a v i s M., R e i s J., B l a n d a m e r M. Isentropic compressibility experimental origin and the quest for their rigorous estimation in thermodynamically ideal liquid mixtures // Chem. Phys. Chem. – 2001. – V. 2. – P. 148–159.
3. Ф и а л к о в Ю. Я. Двойные жидкие системы. – Киев: Техника, 1969. – 230 с.
4. Р у д а к о в Е. С. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий. – Новосибирск: Наука, 1968. – 255 с.
5. К а п л а н Н. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 312 с.
6. Д е р е с е в и ч Г. Механика зернистой среды // Проблемы механики. – 1961, вып. III. – С. 91–149.
7. Х а н т а д з е Д. В., Т о п у р и д з е Н. И. Механизм уплотнения двухкомпонентных сыпучих сред, моделируемых шаровыми частицами // Инженерно-физический журнал. – 1977. – Т. XXXIII, № 1. – С. 120–125.
8. К е с с л е р Ю. М., З а й ц е в А. Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. – Л.: Химия, 1989. – 312 с.
9. Б а л а н к и н а Е. С. Structure and thermodynamic properties of solutions // Тез. докл. XVI Межд. конфр. по химической термодинамике. – 2007. – Т. 1. – С. 198–199.

10. Balankina E. S., Lyashchenko A. K. The packing coefficient and volumetric-elastic properties of solutions // *J. Molecular Liquids*. – 2003. – V. 103–104. – P. 211–220.
11. Баланкина Е. С., Лященко А. К. Акустические свойства и структуры жидкостей // *Тр. XV Сессии Российского акустического общества*. Нижний Новгород. – 2004. – Т. 1. – С. 104–108.
12. Graziano G. Relationship between cohesive energy density and hydrophobicity // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121, № 4. – P. 1878–1882.
13. Goates J. R., Ott J. B., Grigg R. B. Excess volumes of n-hexane + n-heptane, + n-octane, + n-nonane, and + n-decane at 283,15, 298,15, and 313,15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1981. – V. 13. – P. 907–913.
14. Bolotnikov M. F. et al. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in range of 293.15 to 373.15 K // *J. Chem. and Eng. Data*. – 2005. – V. 50. – P. 1095–1098.
15. Benson G. C., Pflug H. D. Molar excess volumes of binary systems of normal alcohol at 25 °C // *J. Chem. and Eng. Data*. – 1970. – V. 15, № 3. – P. 382–386.
16. Xu L., Hu X., Lin R. Volumetric properties of glycerol with N,N-dimethylformamide and with water at 25 °C // *J. Solution Chemistry*. – 2003. – V. 32, № 4. – P. 363–370.
17. Korpeila J. The densities and compression isotherms of formic acid-, acetic acid-, propionic acid-, and isobutyric acid-water // *Acta Chem. Scand.* – 1971. – V. 25, № 8. – P. 2802–2805.
18. Oswal S. L., Maisuria M. M. Speed of sound, isentropic compressibilities and excess molar volumes of cycloalkane, alkanes and aromatic hydrocarbons at 303,15 K // *J. Molecular Liquids*. – 2002. – V. 100/2. – P. 91–112.

Статья поступила в редакцию 5.12.2007

Елена Сергеевна Баланкина родилась в 1964 г., окончила Московский инженерно-физический институт в 1987 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент Московского государственного университета приборостроения и информатики (МГУПИ). Автор 59 научных работ в области термодинамики конденсированного состояния, теории масштабной частицы (SPT), моделирования смесей сыпучей средой и корреляционного анализа “структура–свойство” (QSPR).

Ye.S. Balankina (b. 1954) graduated from the Moscow Engineering and Physical Institute in 1987. Ph. D. (Phys.-math.), assoc. professor of the Moscow State University for Instrument Engineering and Information Technology. Author of 59 publications in the field of thermodynamics of condensed state, theory of particles (SPT), simulation of mixture by particulate medium, and correlation analysis of “structure–property” (QSPR).