#### УДК 537.7.541.1

#### В.И. Недоступ

Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, Украина, 65080 *e-mail: physchem@paco.net* 

# ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ

Рассмотрена конфигурация особых кривых на термодинамической поверхности так называемых идеальных кривых, на которых свойства реального газа совпадают со свойствами идеального. Показана связь этих кривых с термическим и внутренним давлением жидкости. Исходя из особенностей поведения термического и внутреннего давления, предложены формы уравнения состояния жидкости. **Ключевые слова:** Термодинамическая поверхность. Уравнение состояния жидкости. Термическое давление. Внутреннее давление.

#### V.I. Nedostup

# FEATURES OF THERMODYNAMIC SURFACE AND STRUCTURE OF EQUATION OF STATE FOR FLUID

Configuration of singular curves on thermodynamic surface — so-called ideal curves on which properties of real gas are equal to properties of ideal gas — was considered. Communication of these curves with termic and internal pressure was shown. Forms of equation of state for liquid were proposed on the basis of peculiarities of behavior of thermic and internal pressure. **Keywords:** Thermodynamic surface. Equation of state for liquid. Thermic pressure. Internal pressure.

# ОБОЗНАЧЕНИЯ:

- *а*, *b* постоянные уравнения Ван-дер-Вальса;
- *с* координационное число;
- *F* свободная энергия Гельмгольца;
- *H* энтальпия;
- *k* постоянная Больцмана;
- *N* число Авогадро;
- *п* показатель крутизны потенциала;
- *P* давление;
- *r* межмолекулярное расстояние;
- T температура;
- *Т*<sub>ь</sub> температура Бойля;
- *U* внутренняя энергия;
- *и* потенциал межмолекулярного взаимодействия;
- V объём;
- *X* произвольное свойство;
- $Z = P/RT \rho$  сжимаемость;

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Геометрическая термодинамика реального газа развивается более 100 лет, и областью изучения является термодинамическая поверхность, несущая в себе информацию о всех термодинамических свойствах. С первой классической работы Дж. Гиббса [1]

- $\gamma$  параметр упаковки;
- є глубина потенциальной ямы;
- ρ плотность;
- σ диаметр столкновений.

# ИНДЕКСЫ:

- *с* кристаллоподобный;
- е равновесное расстояние потенциала;
- g газоподобный;
- *і* внутренний;
- тах максимум;
- min минимум;
- *t* термический;
- ид идеальный газ;
- киг кривая идеального газа; тр — тройная точка;
- 0 -при T=0.

до настоящего времени продолжаются геометрические и топологические исследования термодинамических поверхностей как индивидуальных газов, так и смесей, растворов и т.д. Успехи последних лет, проявившиеся в разработке новых форм уравнений состояния газов и жидкостей, связаны с изучением особенностей конфигурации так называемых идеальных кривых [2]. Под идеальными кривыми на поверхности состояния реального газа понимают геометрические места точек, в которых какое-либо свойство реального газа совпадает со свойством идеального. Это в первую очередь кривые, на которых Z=1,  $H=H_{Hax}$ ,  $U=U_{Hax}$ ,  $F=F_{Hax}$  и т.д. К ним можно отнести минимумы изотерм

$$\left(\frac{dZ}{d\rho}\right)_{\tau} = 0, \left(\frac{dH}{d\rho}\right)_{\tau} = 0$$
 и т.д., либо изохор  $\left(\frac{dZ}{dT}\right)_{\rho} = 0$   
 $\left(\frac{dH}{dT}\right)_{\rho} = 0$  и др.

Действительно, общим для всех газов является то, что в определённых интервалах температур для свойства, записанного в общем виде как  $X=X_{\mu\alpha}+\Delta X(T,\rho)$ ,

есть линии, где  $\Delta X=0$ , либо  $\left(\frac{d\Delta X}{d\rho}\right)_{T}=0$ , либо

 $\left(\frac{d\Delta X}{dT}\right)_{\rho} = 0.$  Интервалы температур, где существуют

эти линии, зависят от свойства. Иногда это область температур, наиболее важная с точки зрения технических применений, — для свойств  $\Delta X = \Delta Z$  ( $\Delta X = \Delta F$ ,  $\Delta X = \Delta H$ ). Иногда это очень высокие температуры для поверхностей внутренней энергии и теплоёмкостей.

# 2. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Идеальная кривая вне зависимости от того, к какому свойству она относится, является результатом взаимной компенсации вкладов в данное свойство сил разного знака. Для давления это непосредственно следует из уравнения состояния, записанного в терминах вириала как

$$Z = 1 + \frac{2\pi\rho}{3NkT} \int r \frac{du}{dr} g(r,T,\rho)r^2 dr, \qquad (1)$$

где  $g(r, T, \rho)$  — радиальная функция распределения.

На кривой идеального газа Z=1, и интеграл обращается в нуль, так как суммарный эффект вкладов сил притяжения и отталкивания равен нулю. Аналогично могут быть записаны уравнения для других свойств:

- для внутренней энергии

$$\Delta U \approx \int ug(r,T,\rho)r^2 dr = 0; \qquad (2)$$

– для энтальпии

$$\Delta H \approx \int \left( u - r \frac{du}{dr} \right) g(r, T, \rho) r^2 dr = 0.$$
 (3)

На рис. 1 показаны идеальные кривые  $\Delta X=0$  ленард-джонсовского флюида в координатах  $T^*=kT/\epsilon$ ,  $\rho^*=\rho\sigma^3$ . Это линии малой кривизны, более того в значительном интервале плотностей, по крайне мере до двух критических, это прямые линии, что подтверждается различными исследованиями этих кривых у реальных газов [3-8]. При экстраполяции кривых в область  $T \rightarrow 0$  мы получим значения плотности на так называемой холодной изотерме, соответствующие условиям этих идеальных кривых  $\Delta Z=0$ ,  $\Delta H=0$ ,  $\Delta F=0$ :

$$\rho^*_{0_{\Delta Z}} = 1,07 \pm 0,01; \rho^*_{0_{\Delta H}} = 1,17 \pm 0,015; \rho^*_{0_{\Delta U,\Delta F}} = 1,51 \pm 0,03.$$



Для кристаллической леннард-джонсовской системы с учётом решёточных сумм для кубической гранецентрированной решётки кристалла с параметром упаковки  $\gamma = \sqrt{2}$  можно записать:

$$U_{x} = 4 \frac{c\varepsilon}{2} \left[ 1,0109 \left( \frac{\rho^{*}}{\sqrt{2}} \right)^{4} - 1,2045 \left( \frac{\rho^{*}}{\sqrt{2}} \right)^{2} \right]; \qquad (4)$$

$$P_{x} = 8 \frac{c \epsilon \rho^{*}}{2} \left[ 2 \cdot 1,0109 \left( \frac{\rho^{*}}{\sqrt{2}} \right)^{4} - 1,2045 \left( \frac{\rho^{*}}{\sqrt{2}} \right)^{2} \right].$$
(5)

Из выражений (4) и (5) следует, что для  $\Delta Z=0$   $\rho^*_0=1,0915$ , для  $\Delta H=0$   $\rho^*_0=1,1957$ , для  $\Delta U=0$   $\rho^*_0=1,5436$ . Сравнение с цифрами, полученными графической экстраполяцией, свидетельствует о том, что экстраполированные значения плотностей на идеальных кривых соответствуют аморфной холодной изотерме с менее плотной упаковкой  $\gamma$ ~1,386. Уравнение аморфной холодной изотермы леннард-джонсоновской системы, удовлетворяющей идеальным кривым при *T*=0, имеет вид [9]:

$$U_{x} = \frac{Nc\varepsilon}{2} \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_{0}} \right)^{4} - 2 \left( \frac{\rho}{\rho_{0}} \right)^{2} \right];$$
(6)

$$-P_{x} = \frac{dU}{dV} = Nc\varepsilon\rho_{0} \left[ \left(\frac{\rho}{\rho_{0}}\right)^{5} - \left(\frac{\rho}{\rho_{0}}\right)^{3} \right], \quad (7)$$

<sub>где</sub>  $\rho = \frac{\gamma}{Nr^3}; \rho_0 = \frac{\gamma}{Nr_e^3}.$ 

Заметим, что параметр упаковки имеет чёткий смысл для кристаллической решётки: для кубической  $\gamma=1$ , для кубической гранецентрированной  $\gamma = \sqrt{2}$  и т.д. Для жидкости и аморфной системы величины *с* и  $\gamma$  определяют некоторый ближний порядок.

#### 3. СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ С КРИВОЙ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Хорошо известно, что структура жидкости определяется силами отталкивания, но область фазовых переходов, конденсации, метастабильных состояний и другие особенности жидкости напрямую связаны с проявлением сил притяжения.

Простейшее представление уравнения состояния с разделёнными вкладами отталкивания и притяжения использует понятия термического и внутреннего давлений, которые связаны выражением:

$$P = P_t + P_i, \tag{8}$$

где *P<sub>i</sub>* — термическое давление, включающее в себя и идеально-газовое; *P<sub>i</sub>* — внутреннее давление.

Будем исходить из того факта, что присутствие в уравнении состояния сил отталкивания и притяжения непосредственно вытекает из наличия на поверхности состояния идеальных кривых, где конфигурационные части свойства обращаются в нуль. Запишем уравнение состояния в форме, в которую а priori введена кривая идеального газа [10]:

$$P = Z_t R T \rho - (Z_t - 1) (R T \rho)_{\text{киг}}.$$
 (9)

В этом уравнении первый член — термическое давление, второй — внутреннее, а структура уравнения совпадает со структурой уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$Z = 1 + \frac{b\rho}{1 - b\rho} - \frac{a\rho}{RT}.$$
 (10)

В уравнении (10), как известно,  $Z_i = 1 + \frac{b}{1 - b\rho};$ 

 $(RT\rho)_{\text{кыг}} = RT_{\text{Б}}(1-b\rho)\rho; T_{\text{Б}} = \frac{a}{Rb}.$  Внутреннее давление из (9)

$$P_i = (Z_t - 1)(RT\rho)_{\text{KMF}}, \qquad (11)$$

а по уравнению Ван-дер-Ваальса  $P_i = a \rho^2$ .

Уравнение (11) для внутреннего давления нетривиально, но при допущении о линейности изохор жидкости в окрестности кривой идеального газа оно связано с классическим уравнением

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}, \qquad (12)$$

где производной  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\tau}$  приписывается смысл внутрен-

него давления. Замена производной  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}$  на отноше-

ние конечных разностей, отсчитанных от кривой идеального газа, приводит к следующим соотношениям:

$$T\frac{\partial P}{\partial T} = P_t = RT\rho + \frac{(P - RT\rho)T}{T - T_{\text{\tiny RMF}}};$$
(13)

$$P_i = -\frac{(P - RT\rho)T_{\text{KHF}}}{T - T_{\text{KHF}}}.$$
 (14)

Эквивалентность соотношений (9) и (13), а также (11) и (14) доказывается несложными преобразованиями, которые мы опускаем. Соотношения (13) и (14) позволяют вычислить на основании экспериментальных данных или точных уравнений состояния значения термического и внутреннего давлений. Это важный результат в первую очередь по отношению к внутреннему давлению. Поведение термического давления не вызывает дискуссий. Вычисленное на основании вириальных коэффициентов для потенциалов отталкивания либо для модельных систем — твёрдых сфер и других — термическое давление обнаруживает на изотермах рост с увеличением плотности, причём характер этой зависимости как для уравнения Вандер-Ваальса (10), так и для вириального уравнения одинаков. Кроме того, система с отталкивательным потенциалом взаимодействия является устойчивой и хорошо исследована в компьютерных экспериментах. В то же время системы, в которой частицы только притягиваются, существовать не могут и поэтому неизучены. Это обстоятельство, а также то, что именно особенности поведения внутреннего давления определяют конфигурацию идеальных кривых, положения бинодали и спинодали и т.д., объясняет большой интерес, который сохранился до настоящего времени к внутреннему давлению.

#### 4. ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ

На рис. 2 показаны изотермы внутреннего давления жидкого метана, рассчитанные в [2] по уравнению (14) на основании данных [11]. Поверхность жидкости ограничена кривыми насыщения, кристаллизации и кривой идеального газа, как следует из рис. 2. Можно заметить, что изотерма  $P_t(\mathbf{p})$  напоминает конфигурацию кривой  $f(r) = -\frac{du}{dr}$  в окрестности минимума. Поэтому теоретически при *T*→0 внутреннее давление

описывается уравнением холодной аморфной изотермы в виде (7). Положение минимума  $P_i$ , которому на рис. 2 соответствует максимум кривой, так как по оси ординат отложено значение  $-P_i$ , на изотерме практически не зависит от температуры, а плотность в этой точке с высокой степенью точности составляет 0,76 от величины р<sub>0</sub> — плотности на кривой идеального газа при 0 К. В таблице приведены данные для плотности в точке минимума внутреннего давления для инертных газов.



Относительное положение минимима внитреннего давления **р**, кмоль/м<sup>3</sup>

Вещество	$ ho_{min}$	ρ <sub>тр</sub> [6]	$\rho_0$	$ ho_0/ ho_{min}$
Ar	35,79	35,42	46,28	1,293
Kr	29,18	29,17	38,00	1,302
Хе	22,80	22,70	29,55	1,296

Поскольку положение минимума Р<sub>i</sub> непосредственно связано с наличием точки перегиба потенциала, можно ожидать, что для газов, свойства которых описываются потенциалом (12-6), будет выполняться условие  $\rho_0 / \rho_{min} = \sqrt{5/3} \approx 1,29$ . Обращает на себя внимание то, что плотность, соответствующая минимуму Р<sub>i</sub>, с высокой точностью совпадает с плотностью жидкости в тройной точке. Таким образом, вся область жидкости расположена в окрестности минимума внутреннего давления.

Для термического давления есть прекрасное модельное приближение в виде модели твёрдых сфер -

основы всех современных теорий возмущений. Для внутреннего давления таким приближением может служить холодная изотерма.

Сосуществование двух независимых составляющих давления легко объясняется предложенной Г. Эйрингом теорией существенных структур [12]. Согласно этой теории в жидкости сосуществуют кристаллоподобная структура и газоподобные несвязанные молекулы. В упорядоченной структуре в результате трансляционных перемещений образуются полости, число которых равно числу несвязанных молекул. Количество «дырок» растёт с повышением температуры, при этом виртуальная решётка сохраняет свою структуру. Меняется лишь среднее координационное число, которое эффективно учитывает наличие локальных разрежений.

Внутреннее давление является «локальной характеристикой силовой обстановки» [9] и определяется псевдорешёточной энергией (уравнение вида (7)). Его вклад в давление тем больше, чем большая часть молекул входит в упорядоченную кристаллоподобную структуру. При Т=0 все молекулы локализованы в виртуальной решётке, и давление системы равно внутреннему давлению. Соответственно, за термическое давление ответственны свободные молекулы.

Простота этой модели жидкого состояния проявляется в том, что число молекул, входящих в кристаллоподобную структуру, пропорционально отношению плотности жидкости к плотности системы при 0 К. Пусть объём «дырок» и собственный объём молекулы равны v<sub>0</sub>, тогда полный объём жидкости равен  $V = Nv_0 + nv_0$ , где N — число молекул, n — число «дырок». Объём при 0 К равен Nv<sub>0</sub>. Доля свободных молекул  $\Omega = \frac{n}{N+n}$ , соответственно доля молекул в упорядоченной структуре равна  $1 - \Omega = \frac{N}{N+n}$  или, что непосредственно вытекает из предложенных рассуждений, число молекул в упорядоченной структуре  $N_{c} = N \frac{\rho}{\rho_{0}}$ , где  $\rho$  — плотность жидкости. Число газо-подобных молекул  $N_{g} = N \frac{\rho_{0} - \rho}{\rho_{0}}$ .

В этой модели для нас существенно то обстоятельство, что координационное число с зависит от температуры так, чтобы значение  $P_{i_{\min}}$  (рис. 2) с ростом температуры уменьшалось. От плотности величина с зависит так, чтобы отразить уменьшение числа кристаллоподобных молекул с уменьшением плотности жидкости:

$$c = c(T)\frac{\rho}{\rho_0}.$$
 (15)

Тогда, опираясь на уравнение холодной изотермы (6), (7) и используя зависимость (15) для координационного числа, получим уравнение для внутреннего давления, а затем из уравнения (14) — уравнение состояния жидкости в форме:

$$P = RT\rho + \frac{T - T_{\text{KHF}}}{T_{\text{KHF}}} N\alpha T^{\beta} \rho \frac{\varepsilon}{k} \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^4 - \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \right], \quad (16)$$

где  $c(T) = \alpha T^{\beta}$ .

Уравнение состояния имеет широко применяемую зависимость от плотности — Леннард-Джонса и Девоншайра, Путилова, Кессельмана. В качестве примера использовался потенциал (12-6). Отличие проявляется в том, что уравнение разрабатывалось для определённой структурной модели жидкого состояния и для внутреннего давления, аналитически непосредственно связанного с давлением жидкости зависимостью (14).

#### 5. ТЕРМИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ

Наличие аналитической связи экспериментального значения давления с термическим давлением (13) позволяет повторить предложенный в предыдущем разделе подход к уравнению состояния жидкости. Запишем выражение для конфигурационной части термического давления:

$$\Delta P_t = \frac{2}{3}\pi N_g \rho \int_0^{r_e} r \frac{du}{dr} g(r,T,\rho) r^2 dr, \qquad (17)$$

где  $N_g$  — число газоподобных молекул.

Введём дополнительную информацию о виде радиальной функции распределения  $g(r,T,\rho)$ . В соответствии с предложенной ранее линейной моделью, термодинамическая поверхность может быть образована движением прямолинейной в координатах  $T,\rho$  и  $\Delta PV,\rho$  линии [2], уравнение которой имеет вид:

в координатах Т, р

$$T = T_0 (1 - \rho / \rho_0), \tag{18}$$

- в координатах  $\Delta PV, \rho$ 

$$\Delta PV = RT_0 B(T_0)\rho, \qquad (19)$$

где  $B(T_0)$  — второй вириальный коэффициент, отнесённый к характеристической температуре  $T_0$ , постоянство которой  $T_0 = \frac{T}{1-\rho/\rho_0} = \text{const.}$  свидетельствует об отнесении точки на поверхности состояния к той или иной линии, образующей поверхность. Выражение для коэффициента  $B(T_0)$  представлено в форме:

$$B(T_0) = \frac{2}{3} \pi \frac{N}{kT} \int_0^\infty r \frac{du}{dr} \exp\left(-\frac{u(r)}{kT_0}\right) r^2 dr.$$
(20)

В этой модели уравнение состояния (19) с соотношением (20) эквивалентно уравнению (1), в котором радиальная функция распределения  $g(r,T,\rho)$  зависит от температуры и плотности как  $g(r,T_0)$ , где  $T_0$ 

определяется уравнением (18). Тогда радиальная функция распределения

$$g(r,T_0) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT_0}\right). \tag{21}$$

В интервале интегрирования уравнения (17) подинтегральная функция обнаруживает максимум при  $r < r_e$ , высота которого экспоненциально растёт с ростом  $T_0$ . Заметим, что в области жидкости, как следует из (18),  $T_0$  больше температуры T примерно в 4 раза. Этот факт может быть использован для вычисления интеграла (17) методом Лапласа. С целью упрощения вычислений выберем для потенциала отталкивания степенной потенциал  $~r^{-n}$ , который является однородной функцией, т.е.

$$r\frac{du}{dr} = -nu. \tag{22}$$

Тогда выражение (17) может быть представлено в виде:

$$\Delta P_{t} = \frac{2}{9} \pi N_{g} n \rho \int_{0}^{r} u \exp\left(-\frac{u(r)}{kT_{0}}\right) dr^{3}.$$
 (23)

Из условия  $d/dr^3=0$  для подинтегрального выражения находим, что в точках максимума  $u=kT_0$  и соответственно  $r_{\text{max}}$  есть расстояние максимального сближения для температуры  $T_0$ . Тогда окончательно

$$\Delta P_{t} = \frac{2}{9} \pi N_{g} n \rho^{2} \frac{(\pi/2)^{1/2}}{e} \frac{d(r_{\max}^{3})}{du} (kT_{0})^{2}.$$
(24)

Для степенного потенциала отталкивания зависи-

мость 
$$r^{3}(T_{0}) \approx T_{0}^{-3/n}$$
, a  $\frac{dr^{3}(T_{0})}{dT_{0}} = -\frac{3}{n}T_{0}^{-(1+3/n)}$ . В итоге  

$$\Delta P_{t} = \frac{\sqrt{2}}{3}\frac{\pi^{3/2}\rho^{2}}{e}RT_{0}^{(1+3/n)}.$$
(25)

При выводе уравнения (25) были использованы допущения, относящиеся к виду потенциала и к методу интегрирования, обеспечивающему высокую точность при больших температурах. Поэтому вместо набора постоянных, входящих в потенциал и в результаты интегрирования, целесообразно использовать некоторую слабую зависимость от  $T_0$ , которая легко определяется на основании ограниченных экспериментальных данных. Ограничиваясь только приведёнными рассуждениями, отметим, что расчёты по уравнению (25) показали приемлемую для практических целей погрешность по плотности жидкости на уровне 0,2-0,4 %.

#### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ конфигурации особых линий на термодинамической поверхности, — так называемых идеальных кривых, — приводит к явной зависимости термического и внутреннего давления от измеряемых *P*,*V*,*T*-величин. Это, в свою очередь, позволяет подойти к проблеме уравнения состояния жидкости как со стороны кристаллоподобной, упорядоченной структуры, которую представляет внутреннее давление, так и со стороны газоподобных молекул, ответственных за проявление термического давления.

В данном случае мы ограничились термическим уравнением состояния. Однако, как следует из рис. 1, идеальные кривые других свойств — свободной энергии Гельмгольца, энтальпии, внутренней энергии, обладают такими же особенностями, как и кривая идеального газа. Это позволяет в перспективе применить предложенные выше рассуждения для разделения термической и внутренней составляющих указанных свойств, отыскания их связи с измеряемыми величинами и построения на этой основе калорических уравнений состояния, которые в последние годы находят широкое применение для решения современных технических задач.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Гиббс Дж. Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей// В кн. «Термодинамика, статистическая физика». — М.: Наука, 1982. — 584 с.

2. Недоступ В.И., Галькевич Е.П. Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. — Киев: Наукова думка, 1986. — 196 с.

3. **Недоступ В.И., Галькевич Е.П., Каминский Е.С.** Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. — Киев: Наукова думка, 1990. — 196 с.

4. **Бачинский А.И.** Избранные труды. — М.: Изд. АН СССР, 1960. — 274 с.

5. **Holleran E.M.** Unit compressibility law of real gases// J. Chem. Phys. — 1967. — V. 47. — No 12. — P. 5318-5324.

6. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона/ В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер. — М.: Изд. стандартов, 1976. — 636 с.

7. **Недоступ В.И.** Идеальные кривые на термодинамической поверхности реального газа// Обзоры по термодинамическим свойствам веществ. — М.: ИВТАН СССР. — 1983. — № 2. — С. 46-84.

8. The Zeno (*Z*=1) Behavior of Equations of State: An Interpretation Across Scales from Macroscopic to Molecular/ **M. Kutney, M. Reagan, K.A. Smith, J.W. Tester and D.R. Herschbach**// J. Phys. Chem. — 2000. — V. 104. — No 40. — P. 9513-9525.

9. **Jiuxun Sun.** A modified Lennard-Jones-type equation of state for solids strictly satisfying the spinodal condition// J. Phys.: Condens. Matter. — 2005. — No 17. — P. 103-111.

10. Бурштейн А.И., Векслер Л.С., Шохирев Н.В. О происхождении и положении экстремумов межмолекулярного взаимодействия в простых жидкостях// Журнал структурной химии. — 1977. — Т. 18. — № 3. — С. 477-496.

11. Термодинамические свойства метана/ **В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др.** — М.: Изд. стандартов, 1979. — 348 с.

12. **Eyring H., Jhon M.S.** The Significant Liquid Structures. — N.-Y.: Willy, 1969. — 304 p.

