

УДК 536.71

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИПОТЕЗЫ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

© 2024 г. М. Ю. Беляков\*

*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия*

*\*E-mail: belyakov@ogri.ru*

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

В работе представлена и проанализирована общая (стандартная) схема построения уравнения состояния околокритической бинарной смеси при постоянном среднем составе. Показано, что уравнение состояния, построенное в рамках стандартной схемы, предсказывает нефизическое поведение некоторых теплофизических характеристик, в частности подробно разобрано поведение критической изохоры смеси. Для устранения проблемы требуется коррекция стандартной схемы. Предложен способ коррекции, состоящий в переходе от гипотезы перемешивания термодинамических полей к перемешиванию термодинамических величин. В результате получено уравнение состояния околокритической бинарной смеси, которое совпадает с уравнением состояния многокомпонентной жидкости.

DOI: 10.31857/S0040364424010066

### ВВЕДЕНИЕ

Расчеты теплофизических характеристик жидкостей необходимы для многих научных и технических приложений. Обычно расчеты производятся с использованием уравнения состояния. Поскольку жидкости чрезвычайно разнообразны, для их описания предложено большое количество моделей. В зависимости от практических потребностей часто используются различные модификации кубических [1, 2] и многоконстантных [3–5] уравнений состояния. Однако такие модели не описывают специфические особенности в окрестности критической точки жидкость–пар. В окрестности критической точки свойства жидкости существенно меняются вследствие развитых флуктуаций плотности жидкости, или концентрации жидкой смеси. Поведение околокритических систем становится универсальным, т.е. характерные особенности теплофизических характеристик различных жидкостей становятся одинаковыми. Для описания этих особенностей разработаны уравнения состояния околокритических жидкостей [6–8]. Применительно к жидкостям такие уравнения практически совпадают в непосредственной окрестности критической точки и различаются при удалении от нее. В рамках предложенных моделей получены уравнения состояния конкретных жидких систем [9–11], которые позволяют рассчитывать различные теплофизические характеристики

и фазовые диаграммы однокомпонентных жидкостей и жидких смесей. При этом результаты расчетов хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований [10, 11].

До последнего времени считалось, что теория околокритических жидкостей в основном построена. Однако в работе [12] было показано, что предсказания теории о поведении некоторых теплофизических характеристик бинарной смеси в общем случае не согласуются с формой фазовых диаграмм. В частности, если критическая точка расположена между точками максимального давления и максимальной температуры, производная от давления по плотности вдоль критической изотермы смеси не может обращаться в ноль в точке перехода, как это следует из теории. Кроме того, в существующей теории производная от давления по температуре вдоль критической изохоры в точке перехода совпадает с производной вдоль пограничной линии. Это может приводить к ситуации, когда при равновесном термодинамическом процессе рост температуры сопровождается снижением давления. Указанные особенности поведения изотермы и изохоры бинарной смеси проявляются в очень узкой окрестности критической точки, которая плохо доступна эксперименту, однако сложность экспериментальной проверки не освобождает от необходимости исключения из теории нефизических предсказаний.

В работе [12] был предложен способ устранения дефектов теории, состоящий в занулении одного коэффициента уравнения состояния. Было показано, что зануление данного коэффициента меняет характер критических аномалий некоторых термодинамических величин. Например, изохорная теплоемкость становится расходящейся. Но проблема не в этом. Оказывается, что наложение такого условия для уравнения состояния приводит к появлению нефизической особенности на фазовой диаграмме смеси. Это не обсуждалось в работе [12]. Заметим, что появление нефизических особенностей непосредственно связано с формой уравнения состояния и со схемой его построения. Поскольку разные схемы построения теоретической модели бинарной смеси основывались на схожих предположениях и давали близкие результаты, сложилось представление об общем (стандартном) подходе. Ниже будет показано, что для устранения проблем в теории необходима коррекция стандартного подхода, и предложен способ такой коррекции.

Цель работы – описание стандартной схемы построения уравнения состояния околокритической бинарной смеси с фиксированным средним составом, анализ уравнения состояния смеси, коррекция стандартной схемы и построение уравнения состояния, которое не дает нефизических результатов.

### СТАНДАРТНАЯ СХЕМА ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния околокритических жидких систем строится вокруг базовой модели. Базовая модель описывает фазовый переход второго рода, частным случаем которого является критическая точка. Данная модель формулируется на основе флуктуационной теории фазовых переходов [13, 14]. Для этого используется три интенсивные характеристики (поля)  $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$ , которые обращаются в ноль в точке перехода. Поля  $h_1$  и  $h_2$  рассматриваются как независимые величины, а поле  $h_3$  является потенциалом базовой модели. Дифференциал потенциала имеет вид

$$dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \quad (1)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – величины, сопряженные полям (плотности). Существуют разные формулировки базовой модели [7, 10, 11, 15]. Эти формулировки одинаково описывают фазовый переход второго рода и отличаются способом представления. Здесь будем использовать феноменологическую линейную модель [15], где близость к критической точке определяется безразмерным параметром  $r$ . Полевые характеристики и плотности в линейной модели зависят от параметра  $r$  степенным образом, в частности  $h_1 \propto r^{\gamma+\beta}$ ,  $h_2 \propto r$  и  $h_3 \propto r^{2-\alpha}$ . Кроме того, вблизи критической точки  $\varphi_1 \propto r^\beta$

и  $\varphi_2 \propto r^{1-\alpha}$ . Значения критических показателей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  одинаковы в рамках одного класса универсальности. Жидкости относятся к классу универсальности трехмерной модели Изинга, где критические показатели имеют значения  $\alpha \approx 0.11$ ,  $\beta \approx 0.325$ ,  $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta \approx 1.24$  [16, 17].

Первоначально теория разрабатывалась для однокомпонентных жидкостей, и базовая модель является основой именно для них. Позднее с помощью идеи изоморфизма удалось обобщить теорию на бинарные смеси. Изоморфные модели [10, 18] хорошо описывают фазовое поведение околокритических смесей во всем диапазоне концентраций компонентов. Однако создать изоморфные модели многокомпонентных смесей не удалось. Для описания свойств многокомпонентных систем был предложен метод, основанный на постоянстве среднего состава компонентов смеси [8, 19]. Этот метод позволяет построить уравнение состояния околокритической жидкой системы с произвольным составом. Для бинарных смесей модели, полученные разными способами, предсказывают одинаковое поведение термодинамических характеристик в окрестности критической точки. Поскольку неизоморфный подход формулируется проще, будем использовать е

Если средний состав смеси не изменяется, то положение критической точки фиксированно. Тогда в качестве термодинамических переменных можно выбрать безразмерные отклонения интенсивных характеристик от их значений в критической точке. Для бинарной смеси такими величинами будут температура  $\tau = \frac{T}{T_c} - 1$ , давление

$$\Delta \bar{P} = \frac{P - P_c}{\rho_c R T_c} \text{ и химические потенциалы компонентов } \Delta \bar{\mu}_1 = \frac{\mu_1 - \mu_{1c}}{R T_c} \text{ и } \Delta \bar{\mu}_2 = \frac{\mu_2 - \mu_{2c}}{R T_c}, \text{ где } R - \text{универсальная газовая постоянная, а индекс } c \text{ обозначает значения в критической точке. В качестве потенциала удобно рассматривать давление}$$

версальная газовая постоянная, а индекс  $c$  обозначает значения в критической точке. В качестве потенциала удобно рассматривать давление

$$d\Delta \bar{P} = \bar{s} d\tau + \bar{\rho} x_1 d\Delta \bar{\mu}_1 + \bar{\rho} x_2 d\Delta \bar{\mu}_2. \quad (2)$$

Здесь  $\bar{s} = \frac{s}{\rho_c R}$  – объемная плотность энтропии;  $\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_c}$  – средняя плотность;  $x_1$  и  $x_2$  – концентрации компонентов смеси.

Чтобы сформулировать уравнение состояния, необходимо установить соответствие между термодинамическими величинами и характеристиками базовой модели. Такое соответствие обычно устанавливалось с помощью гипотезы перемешивания независимых термодинамических полей  $\tau$  и  $\Delta \bar{\mu}_i$  [20]. При этом вблизи критической точки термодинамический потенциал представляется

в виде суммы сингулярной и регулярной частей:  $\Delta\bar{P} = h_3(h_1, h_2) + \bar{P}_{\text{рег}}(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2)$ . С появлением концепции “полного” скейлинга [21, 22] возникла идея рассматривать поля базовой модели с помощью аналитических функций всех термодинамических полей, включая  $\Delta\bar{P}$ , т.е. в окрестности критической точки поля  $h_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) могут быть разложены в степенные ряды

$$h_k = h_{k\tau}^c \tau + h_{k1}^c \Delta\bar{\mu}_1 + h_{k2}^c \Delta\bar{\mu}_2 + h_{kP}^c \Delta\bar{P} + \dots, \quad (3)$$

где  $h_{k\dots}^c$  – неуниверсальные коэффициенты. Разложения (3) определяют связь между модельными и термодинамическими полями, что позволяет сформулировать уравнение состояния околоскритической бинарной смеси.

Из условия связи (3) между полевыми характеристиками определяем плотностные переменные. Подставляя выражения для дифференциалов  $dh_k(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P})$  в соотношение (1) и сравнивая результат с выражением (2), для термодинамических плотностей нетрудно получить

$$\begin{aligned} \bar{s} &= -\frac{h_{3\tau} - h_{1\tau}\varphi_1 - h_{2\tau}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}\varphi_1 - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{\rho}x_1 &= -\frac{h_{31} - h_{11}\varphi_1 - h_{21}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}\varphi_1 - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{\rho}x_2 &= -\frac{h_{32} - h_{12}\varphi_1 - h_{22}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}\varphi_1 - h_{2P}\varphi_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Частные производные  $h_{kx} = (\partial h_k / \partial x)$  в формулах (4) также являются аналитическими функциями термодинамических полей и могут быть представлены в виде рядов по степеням аргументов. Используя разложения величин  $h_{kx}(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P})$  вблизи критической точки, для плотностей находим

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\rho}x_1 &= \bar{\rho}x_1 - x_1 = a_{1\varphi_1}\varphi_1 + a_{1\varphi_2}\varphi_2 + a_{1\tau}\tau + \\ &+ a_{11}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{12}\Delta\bar{\mu}_2 + a_{1P}\Delta\bar{P} + \dots, \\ \Delta\bar{\rho}x_2 &= \bar{\rho}x_2 - x_2 = a_{2\varphi_1}\varphi_1 + a_{2\varphi_2}\varphi_2 + a_{2\tau}\tau + \\ &+ a_{21}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{22}\Delta\bar{\mu}_2 + a_{2P}\Delta\bar{P} + \dots, \\ \Delta\bar{s} &= \bar{s} - \bar{s}_c = a_{s\varphi_1}\varphi_1 + a_{s\varphi_2}\varphi_2 + a_{s\tau}\tau + \\ &+ a_{s1}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{s2}\Delta\bar{\mu}_2 + a_{sP}\Delta\bar{P} + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

где коэффициенты  $h_{3x}^c$  определены как  $h_{3P}^c = 1$ ,  $h_{31}^c = -x_1$ ,  $h_{32}^c = -x_2$  и  $h_{3\tau}^c = -\bar{s}_c$ . Параметры  $a_{x\dots}$  представляют собой комбинации коэффициентов  $h_{k\dots}^c$  из разложений аналитических функций  $h_k(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P})$  и  $h_{kx}(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P})$ .

Теперь можно построить уравнение состояния околоскритической бинарной смеси. Для этого

будем рассматривать выражения (3) и (5) как систему уравнений относительно термодинамических величин  $\tau$ ,  $\Delta\bar{\mu}_1$ ,  $\Delta\bar{\mu}_2$ ,  $\Delta\bar{P}$ ,  $\Delta\bar{\rho}$  и  $\Delta\bar{s}$ . В общем случае это нелинейная система, решение которой вблизи критической точки может быть получено с любой точностью по теории возмущений. Если ограничиться главным приближением, то система уравнений (3) и (5) будет линейной, и ее решение имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\mu}_1 &= c_1\Delta\bar{P} + b_{1h_1}h_1 + b_{1h_2}h_2 + b_{1h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{\mu}_2 &= c_2\Delta\bar{P} + b_{2h_1}h_1 + b_{2h_2}h_2 + b_{2h_3}h_3 + \dots, \\ \tau &= c_\tau\Delta\bar{P} + b_{\tau h_1}h_1 + b_{\tau h_2}h_2 + b_{\tau h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{P} &= b_{P\varphi_1}\varphi_1 + b_{P\varphi_2}\varphi_2 + b_{Ph_1}h_1 + \\ &+ b_{Ph_2}h_2 + b_{Ph_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{\rho} &= c_{\rho\varphi_1}\varphi_1 + c_{\rho\varphi_2}\varphi_2 + c_{\rho h_1}h_1 + \\ &+ c_{\rho h_2}h_2 + c_{\rho h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{s} &= b_{s\varphi_1}\varphi_1 + b_{s\varphi_2}\varphi_2 + b_{sh_1}h_1 + \\ &+ b_{sh_2}h_2 + b_{sh_3}h_3 + \dots. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражения (6) определяют уравнение состояния околоскритической бинарной смеси. Заметим, что в таком виде уравнение применимо только в однофазной области. Чтобы получить уравнение состояния в двухфазной области, следует учесть соотношения баланса. Как показано в Приложении, использование балансовых соотношений эквивалентно подстановке плотности  $\varphi_1$ , рассчитанной по уравнению для средней плотности:

$\varphi_1 = \Delta\bar{\rho}/c_{\rho\varphi_1} + \dots$ . В результате уравнение состояния приобретает окончательный вид

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\mu}_1 &= c_1(c_{P\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + \\ &+ c_{1h_1}h_1 + c_{1h_2}h_2 + c_{1h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{\mu}_2 &= c_2(c_{P\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + \\ &+ c_{2h_1}h_1 + c_{2h_2}h_2 + c_{2h_3}h_3 + \dots, \\ \tau &= c_\tau(c_{P\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + \\ &+ c_{\tau h_1}h_1 + c_{\tau h_2}h_2 + c_{\tau h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{P} &= (c_{P\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + \\ &+ c_{Ph_1}h_1 + c_{Ph_2}h_2 + c_{Ph_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{\rho} &= c_{\rho\varphi_1}\varphi_1 + c_{\rho\varphi_2}\varphi_2 + c_{\rho h_1}h_1 + \\ &+ c_{\rho h_2}h_2 + c_{\rho h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{s} &= c_{s\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{s\varphi_2}\varphi_2 + c_{sh_1}h_1 + \\ &+ c_{sh_2}h_2 + c_{sh_3}h_3 + \dots. \end{aligned} \quad (7)$$

Данная формулировка применима как в однофазной, так и в двухфазной областях. Коэффициенты  $c_x$  и  $c_{x\dots}$  являются неуниверсальными параметрами и зависят от конкретной жидкой системы. Из выражений (7) видно, что термодинамические поля содержат плотности в виде комбинации  $c_{P\varphi_1} \Delta\bar{p} + c_{P\varphi_2} \varphi_2$ . Эта особенность отличает уравнение состояния бинарной смеси (7) от уравнения состояния многокомпонентной жидкости [8, 11, 19], где плотности  $\Delta\bar{p}$  и  $\varphi_2$  представлены независимо. Как следствие, предсказания о критическом поведении бинарных смесей, сделанные на основе (7), отличаются от многокомпонентных систем. При этом оказывается, что некоторые теоретические результаты не согласуются с формой фазовых диаграмм.

### ПРОБЛЕМЫ СТАНДАРТНОЙ СХЕМЫ

Уравнение состояния (7) позволяет воспроизвести специфические особенности поведения характеристик околокритической бинарной смеси. Эти особенности полностью совпадают с существующими теоретическими представлениями [23]. Однако для некоторых характеристик предсказывается нефизическое поведение. Рассмотрим, например, критическую изотерму и критическую изохору смеси. Используя уравнение состояния (7), можно получить выражения для производных вдоль этих линий

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,x} &= RT_c \left(\frac{\partial \Delta\bar{P}}{\partial \Delta\bar{p}}\right)_{\tau,x} = \\ &= RT_c \left(\frac{c_{P\varphi_1}(c_{\tau h_2} - c_{\tau c} p_{h_2}) + \dots}{c_{\tau c} c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots}\right), \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,x} &= \rho_c R \left(\frac{\partial \Delta\bar{P}}{\partial \tau}\right)_{\Delta\bar{p},x} = \\ &= \rho_c R \left(\frac{c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{P h_2} + \dots}{c_{\tau c} c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots}\right), \end{aligned} \quad (8)$$

где обозначение  $\chi_2^{(1)} = \chi_2 - \chi_{12}^2/\chi_1$  относится к однофазной, а  $\chi_2^{(2)} = \chi_2$  к двухфазной области. Величины  $\chi_1 = (\partial\varphi_1/\partial h_1)_{h_2} \propto r^{-\gamma}$ ,  $\chi_{12} = (\partial\varphi_1/\partial h_2)_{h_1} = (\partial\varphi_2/\partial h_1)_{h_2} \propto r^{\beta-1}$  и  $\chi_2 = (\partial\varphi_2/\partial h_2)_{h_1} \propto r^{-\alpha}$  определяют обобщенные восприимчивости базовой модели, расходящиеся в критической точке смеси, причем  $\chi_2^{(1,2)} \propto r^{-\alpha}$ .

Заметим, что из уравнения состояния (7) можно определить тип особенности (например, наличие

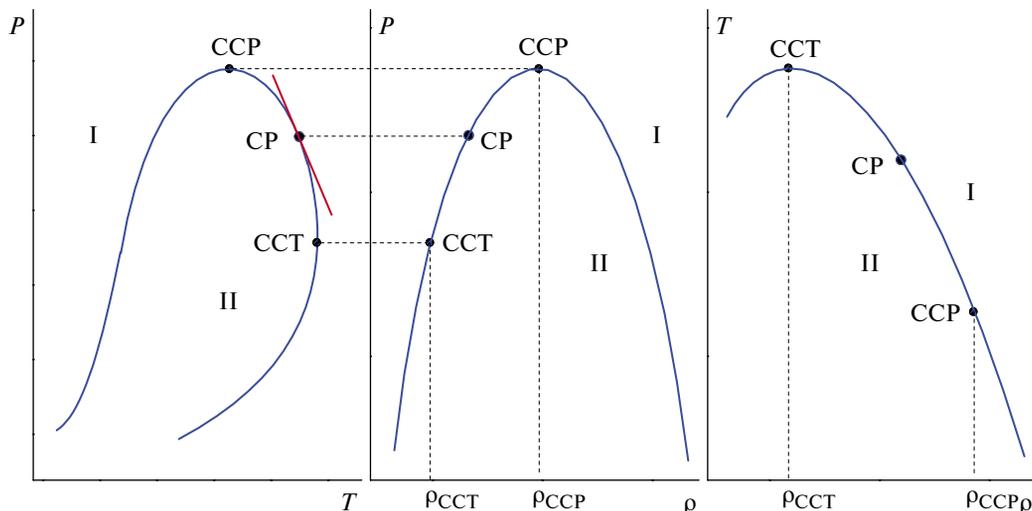
или отсутствие расходимости), а также воспроизвести эффект перенормировки критических показателей [24], который возникает на конкретном термодинамическом пути. В данной работе рассматривается именно принципиальный тип особенности. Важно, что обобщенные восприимчивости  $\chi_2^{(1,2)}$  в выражениях (8) расходятся в критической точке. Привлечение линейной модели дает наглядность и позволяет контролировать характер расходимости.

Кроме того, вблизи критической точки из уравнений (7) нетрудно получить  $P$ - $T$ ,  $P$ - $\rho$  и  $T$ - $\rho$  пограничные линии бинарной смеси:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{P} &= \frac{1}{c_{\tau}} \tau + \dots, \\ \Delta\bar{P} &= c_{P\varphi_1} \Delta\bar{p} + \dots, \\ \tau &= c_{\tau} c_{P\varphi_1} \Delta\bar{p} + \dots. \end{aligned} \quad (9)$$

На рис. 1 схематически представлены пограничные линии смеси в случае, когда критическая точка  $CP$  находится между точками максимального давления  $ССР$  и максимальной температуры  $ССТ$  [25]. Пограничные линии разделяют области однофазного и двухфазного состояний. Легко видеть, что изображенная на рисунке ситуация описывается правильно, если в выражениях (9)  $c_{\tau} < 0$ , а  $c_{P\varphi_1} > 0$ . Такой вид фазовых диаграмм характерен для многих жидких смесей, имеющих непрерывные критические линии при условии  $dP_c/dT_c < 0$ . Например, это различные смеси углеводородов, смеси на основе  $CO_2$  и т.п. Заметим также, что в  $P$ - $T$ -координатах линия критических точек  $P_c(T_c)$  является огибающей полного набора пограничных линий [25]. Поэтому в критической точке выполняется условие  $(dP_c/dT_c) = (\partial P/\partial T)_{DVC}^{(c)}$ , где индекс  $DVC$  обозначает производную вдоль пограничной линии.

В работе [12] показано, что при таком расположении критической точки на фазовых диаграммах бинарной смеси возникают проблемы с некоторыми предсказаниями флуктуационной теории. В частности, производная вдоль критической изотермы не может обращаться в ноль в точке перехода, как это следует из выражения (8):  $(\partial P/\partial \rho)_{T,x} \propto 1/\chi_2^{(1,2)} \propto r^{\alpha}$ . Кроме того, для критической изохоры из выражений (8) и (9) легко видеть, что  $(\partial \Delta\bar{P}/\partial \tau)_{\Delta\bar{p},x}^{(c)} = (\partial \Delta\bar{P}/\partial \tau)_{DVC}^{(c)} = 1/c_{\tau}$ , т.е. производная вдоль изохоры в критической точке совпадает с производной вдоль пограничной линии. Если коэффициент  $c_{\tau}$  меньше нуля, то  $(\partial \Delta\bar{P}/\partial \tau)_{\Delta\bar{p},x}^{(c)} < 0$ . Значит, в окрестности критической точки бинарной смеси при изохорном процессе рост



**Рис. 1.** Соответствие между пограничными линиями бинарной смеси на  $P$ – $T$ -,  $P$ – $\rho$ - и  $T$ – $\rho$ -плоскостях: кривые ограничивают область двухфазного состояния при заданной концентрации компонентов смеси; точки ССР и ССТ – максимальные давление и температура, при которых существует двухфазное равновесие; СР – возможное положение критической точки.

температуры должен сопровождаться снижением давления. Такая особенность поведения изохоры была отмечена в работах [12, 19]. Однако в случае, представленном на рис. 1, описанное поведение критической изохоры оказывается невозможным.

На рис. 2 показан возможный вид изохоры  $A$  и  $B$  вблизи критической точки при наличии общей касательной с пограничной линией, а также изображена критическая изохора в  $P$ – $\rho$ -координатах. Если изохора проходит по пути  $A$ , возникает проблема, связанная с неоднозначностью состояния физической системы. На участке  $C_1$ –СР в  $P$ – $T$ -координатах система находится в двухфазном состоянии, а в  $P$ – $\rho$ -координатах – в однофазном. Аналогичная неоднозначность имеется на участке между точками  $C_2$  и СР. Значит, прохождение критической изохоры по пути  $A$  невозможно. Кажется, что для пути  $B$  проблемы не возникает. На рис. 3 путь  $B$  представлен в  $T$ – $P$ -координатах вместе с критической изохорой на  $T$ – $\rho$ -плоскости. Несмотря на разные координаты, легко видеть, что ситуации на рис. 2, 3 полностью эквивалентны и вариант  $B$  для критической изохоры также невозможен. Таким образом, совпадение производных вдоль изохоры и пограничной линии в точке перехода не согласуется с фазовыми диаграммами, изображенными на рис. 1.

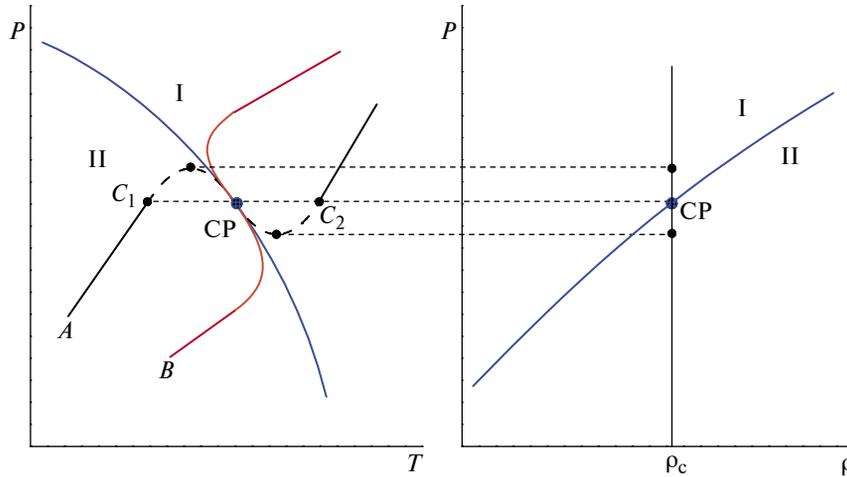
Описанное поведение критической изохоры бинарной смеси следует непосредственно из уравнения состояния (7). В среднеполевых моделях данная особенность не возникает. Проблема отсутствует и для многокомпонентных систем, поскольку производные вдоль изохоры и пограничной линии не совпадают. Экспериментально подтвердить утверждение о касании критической

изохоры и пограничной линии бинарной смеси достаточно сложно. На практике для производной вдоль околоскритической изохоры имеет место аномалия типа пик при условии  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x} \geq 0$ . Такое поведение наблюдалось для различных жидких систем [8, 19]. С учетом проблемы с поведением критической изотермы бинарной смеси возникает необходимость коррекции существующей теории.

Чтобы устранить обозначенные проблемы, в работе [12] было предложено наложить на коэффициенты уравнения состояния (7) условие

$$c_{P\varphi_2} = 0. \quad (10)$$

В этом случае из выражений (8) и (9) следует, что  $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}^{(c)} \neq 0$  и  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}^{(c)} \neq (\partial P/\partial T)_{\text{ДВС}}^{(c)}$ . Так, условие (10) формально устраняет противоречия из теории околоскритических бинарных смесей. Однако возможность зануления коэффициента  $c_{P\varphi_2}$  ранее не обсуждалась. Заметим, что для построения уравнения состояния определен набор коэффициентов  $h_k^c$  в разложениях (3). Остальные не универсальные параметры модели выражаются через эти коэффициенты. Значит, параметры  $c_x$  в уравнениях (7) представляют собой комбинации коэффициентов  $h_k^c$ . При этом параметры  $c_{P\varphi_2}$  и  $c_\tau$  оказываются пропорциональными одинаковой комбинации  $h_k^c$ , поэтому наложение условия (10) означает также зануление параметра  $c_\tau$ . Но тождественное зануление параметра  $c_\tau$  невозможно. Как видно из уравнений (9), если  $c_\tau = 0$ , в критической



**Рис. 2.** Качественная иллюстрация возможного поведения критической изохоры бинарной смеси (кривые *A*, *B*) при условии  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}^{(c)} = (\partial P/\partial T)_{\text{DBC}}^{(c)}$  в точке перехода *CP*; наклонные кривые – пограничные линии.

точке *P–T* пограничной линии появляется особенность  $(\partial T/\partial P)_{\text{DBC}}^{(c)} = 0$ . Такая особенность должна существовать при произвольной концентрации смеси. Это не согласуется с тем, что линия критических точек  $P_c(T_c)$  является огибающей семейства *P–T* пограничных линий бинарной смеси [25].

Таким образом, для устранения проблем, связанных с утверждениями теории о поведении критической изотермы и изохоры бинарной смеси, необходимо зануление коэффициента  $c_{P\varphi_2}$  в уравнении состояния (7). При наложении условия (10) в рамках стандартной схемы построения уравнения состояния происходит обязательное зануление коэффициента  $c_\tau$ . Однако зануление коэффициента  $c_\tau$  невозможно, так как в этом случае возникает противоречие с общими представлениями о форме фазовых диаграмм бинарной смеси. Получается замкнутый круг, для выхода из которого требуется модификация стандартной схемы построения уравнения состояния.

### КОРРЕКЦИЯ СТАНДАРТНОЙ СХЕМЫ

Стандартная схема построения уравнения состояния околокритической бинарной смеси основана на гипотезе перемешивания термодинамических полей (3). Сначала эта гипотеза была предложена для учета асимметрии чистых веществ [20, 21]. Позднее идея была перенесена на смеси [22]. Уравнение состояния в форме (7) получается в результате использования этой гипотезы. Таким образом, коррекция схемы построения уравнения состояния предполагает изменение представления о перемешивании (3). Заметим, что термодинамические поля  $\Delta\bar{\mu}_1$ ,  $\Delta\bar{\mu}_2$ ,  $\tau$  и  $\Delta\bar{P}$  в выражениях (7) зависят от плотностей  $\Delta\bar{\rho}$  и  $\varphi_2$ . Это принципиально отличает уравнение состояния околокритической

смеси от уравнения состояния чистого вещества, где термодинамические поля зависят только от полей базовой модели  $h_k$ . Как следствие, отличаются теоретические предсказания о форме фазовых диаграмм. В данной связи предположим, что поля  $h_k$  являются функциями не только термодинамических полей, но и плотностей:  $h_k(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P}) \rightarrow h_k(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P}, \Delta\bar{\rho}, \Delta\bar{s})$ .

Тогда вместо разложений (3) вблизи критической точки имеем

$$h_k = h_{k\tau}^c \tau + h_{k1}^c \Delta\bar{\mu}_1 + h_{k2}^c \Delta\bar{\mu}_2 + h_{kP}^c \Delta\bar{P} + h_{k\rho}^c \Delta\bar{\rho} + h_{ks}^c \Delta\bar{s} + \dots \quad (11)$$

Дальнейшее построение аналогично построению стандартной схемы. Используя дифференциалы функций  $h_k(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P}, \Delta\bar{\rho}, \Delta\bar{s})$  и соотношения (1) и (2), можно воспроизвести выражения (4). Отметим, что при получении этих выражений появляются два дополнительных условия

$$\begin{aligned} h_{3\rho} &= h_{1\rho}\varphi_1 + h_{2\rho}\varphi_2, \\ h_{3s} &= h_{1s}\varphi_1 + h_{2s}\varphi_2, \end{aligned} \quad (12)$$

где, как и раньше,  $h_{kx} = (\partial h_k/\partial x)$ . Условия (12) накладывают ограничения на коэффициенты разложений (11). В частности, из них следует, что  $h_{3\rho}^c = h_{3s}^c = 0$ . Подставляя теперь разложения величин  $h_{kx}(\tau, \Delta\bar{\mu}_1, \Delta\bar{\mu}_2, \Delta\bar{P}, \Delta\bar{\rho}, \Delta\bar{s})$  в выражения (4), для термодинамических плотностей в окрестности критической точки бинарной смеси формулируем три уравнения:

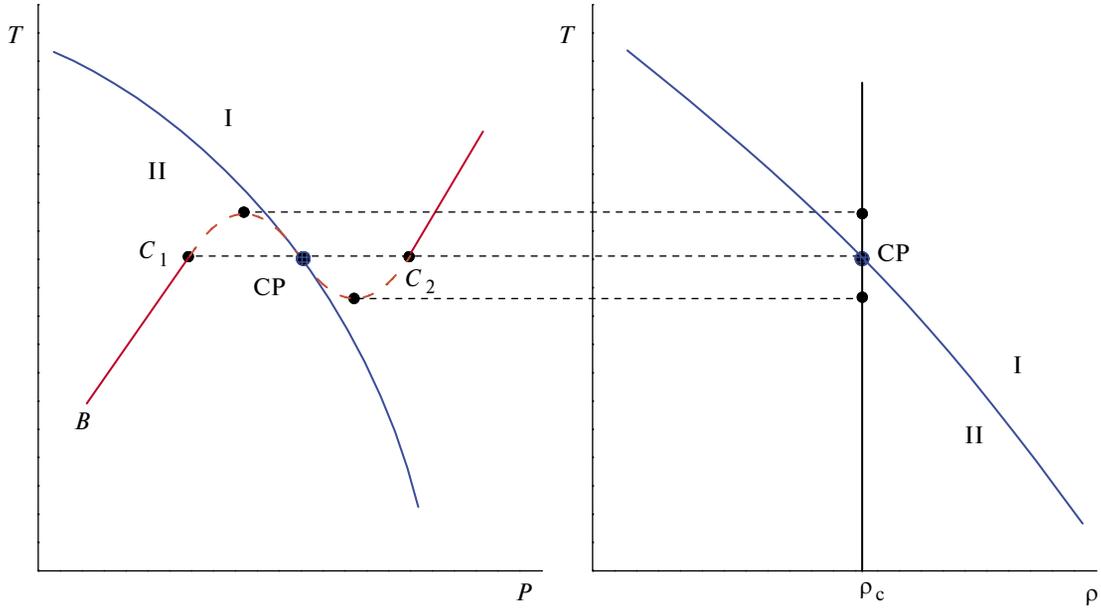


Рис. 3. Поведение критической изохоры на траектории  $B$  при условии  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}^{(c)} = (\partial P/\partial T)_{\text{DVC}}^{(c)}$  в точке перехода CP; наклонные кривые – пограничные линии.

$$a_{np}\Delta\bar{\rho} + a_{ns}\Delta\bar{s} = a_{n\varphi_1}\varphi_1 + a_{n\varphi_2}\varphi_2 + a_{n\tau}\tau + a_{n1}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{n2}\Delta\bar{\mu}_2 + a_{nP}\Delta\bar{P} + \dots, \quad (13)$$

где  $n = 1, 2, 3$ . Неуниверсальные параметры  $a_{x\dots}$  являются комбинациями коэффициентов  $h_{k\dots}^c$ , причем  $h_{3P}^c = 1$ ,  $h_{31}^c = -x_1$ ,  $h_{32}^c = -x_2$  и  $h_{3\tau}^c = -\bar{s}_c$ .

Уравнения (13) аналогичны выражениям (5) и вместе с разложениями полей (11) определяют систему уравнений относительно термодинамических величин  $\tau$ ,  $\Delta\bar{\mu}_1$ ,  $\Delta\bar{\mu}_2$ ,  $\Delta\bar{P}$ ,  $\Delta\bar{\rho}$  и  $\Delta\bar{s}$ . Общее решение системы (11), (13) может быть получено по теории возмущений. В главном порядке это не трудно сделать, поскольку система линейная. Учитывая соотношения баланса в двухфазной области, окончательно имеем:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\mu}_1 &= c_{1\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{1\varphi_2}\varphi_2 + c_{1h_1}h_1 + c_{1h_2}h_2 + c_{1h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{\mu}_2 &= c_{2\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{2\varphi_2}\varphi_2 + c_{2h_1}h_1 + c_{2h_2}h_2 + c_{2h_3}h_3 + \dots, \\ \tau &= c_{\tau\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{\tau\varphi_2}\varphi_2 + c_{\tau h_1}h_1 + c_{\tau h_2}h_2 + c_{\tau h_3}h_3 + \dots, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta\bar{P} &= c_{P\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{P\varphi_2}\varphi_2 + c_{Ph_1}h_1 + c_{Ph_2}h_2 + c_{Ph_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{\rho} &= c_{\rho\varphi_1}\varphi_1 + c_{\rho\varphi_2}\varphi_2 + c_{\rho h_1}h_1 + c_{\rho h_2}h_2 + c_{\rho h_3}h_3 + \dots, \\ \Delta\bar{s} &= c_{s\varphi_1}\Delta\bar{\rho} + c_{s\varphi_2}\varphi_2 + c_{sh_1}h_1 + c_{sh_2}h_2 + c_{sh_3}h_3 + \dots. \end{aligned}$$

Эти разложения представляют собой обобщенное уравнение состояния околокритической бинарной смеси, полученное на основе предположения о перемешивании всех термодинамических величин. Данная формулировка отличается от уравнения состояния (7) тем, что коэффициенты  $c_{x\dots}$  независимы и выражения (14) не содержат одинаковой комбинации плотностей  $\Delta\bar{\rho}$  и  $\varphi_2$ . Такая форма совпадает с общим уравнением состояния многокомпонентной смеси [8, 11]. Соответственно, критические аномалии будут такими же, как в многокомпонентных системах, что исключает нефизическое поведение для бинарной смеси.

Например, из формул (14) для производных вдоль критической изотермы и изохоры можно получить

$$\left(\frac{\partial\Delta\bar{P}}{\partial\Delta\bar{\rho}}\right)_{\tau,x} = \frac{(c_{P\varphi_1}c_{\tau\varphi_2} - c_{P\varphi_2}c_{\tau\varphi_1})\chi_2^{(1,2)} + c_{P\varphi_1}c_{\tau h_2} - c_{Ph_2}c_{\tau\varphi_1} + \dots}{c_{\tau\varphi_2}\chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots},$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{P}}{\partial \tau}\right)_{\Delta \bar{p}, x} = \frac{c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{Ph_2} + \dots}{c_{\tau\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots},$$

где  $\chi_2^{(1,2)} \propto r^{-\alpha}$ . Кроме того, нетрудно получить выражения для пограничных линий вблизи критической точки

$$\begin{aligned} \Delta \bar{P} &= \frac{c_{P\varphi_1}}{c_{\tau\varphi_1}} \tau + \dots, \\ \Delta \bar{P} &= c_{P\varphi_1} \Delta \bar{p} + \dots, \\ \tau &= c_{\tau\varphi_1} \Delta \bar{p} + \dots. \end{aligned} \quad (15)$$

При этом никаких принципиальных противоречий не возникает. В критической точке производная вдоль изотермы не обращается в ноль —  $(\partial \Delta \bar{P} / \partial \Delta \bar{p})_{\tau, x}^{(c)} \neq 0$ , а производные вдоль изохоры и  $P$ – $T$  пограничной линии не совпадают:  $(\partial \Delta \bar{P} / \partial \tau)_{\Delta \bar{p}, x}^{(c)} \neq (\partial \Delta \bar{P} / \partial \tau)_{DVC}^{(c)}$ . Все ограничивается общими неравенствами для возможных значений коэффициентов  $c_{x\dots}$ .

Таким образом, представлены две формы уравнения состояния (7) и (14), полученные на основе различных предположений о соответствии термодинамических величин и параметров базовой модели. Хотя оба уравнения предсказывают сходные фазовые диаграммы околокритической бинарной смеси (9) и (15), предсказания о поведении теплофизических характеристик смеси в окрестности критической точки принципиально различаются. Возникает вопрос о выборе правильной формы уравнения состояния. На основании гипотезы о перемешивании выбор сделать нельзя, но уравнение состояния (14) выглядит предпочтительнее. В данной формулировке не возникает противоречий между поведением теплофизических характеристик и фазовыми диаграммами смеси. Кроме того, уравнение состояния (14) имеет более симметричную структуру и может воспроизводить результаты уравнения (7). Наконец, фазовые диаграммы на рис. 1 выглядят одинаково для любых (бинарных и многокомпонентных) жидких смесей при фиксированном среднем составе.

Ответить на вопрос о форме уравнения состояния околокритической бинарной смеси мог бы эксперимент. К сожалению, область, где проявляются нефизические особенности уравнения (7), очень узка. Например, для критической изотермы в системе метан–этан это происходит при плотностях  $\Delta \bar{p} < 10^{-5}$ , поэтому, чтобы прояснить ситуацию, нужны специальные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены проблемы описания бинарной жидкости в окрестности критической точки жидкость–пар. Традиционно построение уравнения состояния основывалось на гипотезе перемешивания термодинамических полей (3). При этом для бинарной смеси получается уравнение состояния (7). Уравнение сформулировано в виде разложений термодинамических величин по характеристикам базовой модели, которая определяет особенности поведения околокритической жидкости. Для бинарных смесей уравнения (7) содержат в правых частях одинаковую линейную комбинацию плотностей  $\Delta \bar{p}$  и  $\varphi_2$ , что отличает их от уравнений для однокомпонентных и многокомпонентных систем. Как следствие, предсказания об особенностях поведения теплофизических характеристик бинарных жидкостей отличаются от предсказаний для чистых веществ и многокомпонентных смесей.

Эти особенности хорошо известны [23] и до последнего времени не вызывали сомнений. Однако в работе [12] было показано, что некоторые предсказания, сделанные в рамках уравнения состояния (7), не согласуются с формой фазовых диаграмм. Например, это особенности, возникающие в точке фазового перехода на критической изотерме и изохоре. Подробный анализ показывает, что для устранения проблемы необходим пересмотр общей схемы построения уравнения состояния.

В работе представлена модификация способа построения теоретической модели, которая приводит к другой форме уравнения состояния околокритической бинарной смеси. Это обеспечивается переходом от перемешивания полей (3) к перемешиванию термодинамических величин (11). В результате получается уравнение состояния (14). Новое уравнение состояния бинарной смеси совпадает с уравнением состояния многокомпонентной жидкости, вследствие чего изменяются предсказания для критических аномалий. В частности, уравнение состояния (14) не предсказывает нефизических особенностей на изотерме и изохоре бинарной смеси, которые следуют из уравнения (7).

Работа поддержана в рамках программы финансирования РАН НИИР FMME-2022-0008 (№ 122022800364-6).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Влияние соотношений баланса на термодинамические плотности.** Рассмотрим двухфазную область  $N$ -компонентной жидкой смеси. Прежде всего, определим общие характеристики системы. Пусть  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента смеси,

$V$  – полный объем системы,  $n = \sum_{i=1}^N n_i$  – общее число молей. Тогда  $\rho = n/V$  – средняя молярная плотность смеси, а  $\rho_i = n_i/V$  – средняя молярная плотность  $i$ -го компонента. Заметим, что в двухфазной области сосуществуют жидкая  $L$  и газовая  $G$  фазы, причем общее количество вещества в системе предполагается неизменным. Это позволяет написать

$$\begin{aligned} \rho_i &= \frac{n_i}{V} = \frac{n_{iL} + n_{iG}}{V} = \\ &= \frac{n_{iL}}{V_L} \frac{V_L}{V} + \frac{n_{iG}}{V_G} \frac{V_G}{V} = \rho_{iL} \bar{V}_L + \rho_{iG} \bar{V}_G, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\bar{V}_{L,G} = V_{L,G}/V$ . Для средней плотности  $\rho$  также можем написать

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{n}{V} = \frac{n_L + n_G}{V} = \\ &= \frac{n_L}{V_L} \frac{V_L}{V} + \frac{n_G}{V_G} \frac{V_G}{V} = \rho_L \bar{V}_L + \rho_G \bar{V}_G. \end{aligned} \quad (17)$$

Поскольку  $\bar{V}_L + \bar{V}_G = 1$ , из уравнений (16) и (17) нетрудно получить нормированную плотность  $i$ -го компонента смеси  $\bar{\rho}_i = \rho_i/\rho$ , учитывающую соотношения баланса

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}(\bar{\rho}_{iL} - \bar{\rho}_{iG}) + (\bar{\rho}_L \bar{\rho}_{iG} - \bar{\rho}_G \bar{\rho}_{iL})}{\bar{\rho}_L - \bar{\rho}_G}. \quad (18)$$

Кроме того, для безразмерной энтропии единицы объема имеем

$$\begin{aligned} \bar{s} &= s/\rho_c R = \frac{\bar{S}}{V} = \frac{\bar{S}_L}{V_L} \frac{V_L}{V} + \frac{\bar{S}_G}{V_G} \frac{V_G}{V} = \\ &= \bar{s}_L \bar{V}_L + \bar{s}_G \bar{V}_G = \frac{\bar{\rho}(\bar{s}_L - \bar{s}_G) + \bar{\rho}_L \bar{s}_G - \bar{\rho}_G \bar{s}_L}{\bar{\rho}_L - \bar{\rho}_G}. \end{aligned} \quad (19)$$

Помимо соотношений, полученных на основе баланса, можно получить выражения, связывающие термодинамические плотности и плотности базовой модели. В случае околоскритической бинарной смеси это выражения (4). Для  $N$ -компонентной смеси такие выражения имеют вид [8]

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_i &= -\frac{h_{3i} - h_{1i}\varphi_1 - h_{2i}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}\varphi_1 - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{s} &= -\frac{h_{3\tau} - h_{1\tau}\varphi_1 - h_{2\tau}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}\varphi_1 - h_{2P}\varphi_2}, \end{aligned} \quad (20)$$

где производные  $h_{kx} = \partial h_k / \partial x$  являются аналитическими функциями аргументов  $\Delta \bar{\mu}_i$ ,  $\tau$  и  $\Delta \bar{P}$ . Из уравнений (20) нетрудно получить соотношение для средней плотности

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^N \bar{\rho}_i = -\frac{H_3 - H_1\varphi_1 - H_2\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}\varphi_1 - h_{2P}\varphi_2}, \quad (21)$$

где  $H_k = \sum_{i=1}^N h_{ki}$ . В двухфазной области выражения (20) и (21) могут быть сформулированы для жидкой

и газовой фаз. При этом функции  $h_{kx}$  и  $H_k$  одинаковы в сосуществующих фазах, поскольку зависят только от интенсивных характеристик. Единственное отличие в знаке модельной плотности  $\varphi_1$  ( $\varphi_1 > 0$  в жидкой фазе и  $\varphi_1 < 0$  в газовой фазе). Значит, в двухфазной области можем написать

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_L &= -\frac{H_3 - H_1|\varphi_1| - H_2\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}|\varphi_1| - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{\rho}_{iL} &= -\frac{h_{3i} - h_{1i}|\varphi_1| - h_{2i}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}|\varphi_1| - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{s}_L &= -\frac{h_{3\tau} - h_{1\tau}|\varphi_1| - h_{2\tau}\varphi_2}{h_{3P} - h_{1P}|\varphi_1| - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{\rho}_G &= -\frac{H_3 + H_1|\varphi_1| - H_2\varphi_2}{h_{3P} + h_{1P}|\varphi_1| - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{\rho}_{iG} &= -\frac{h_{3i} + h_{1i}|\varphi_1| - h_{2i}\varphi_2}{h_{3P} + h_{1P}|\varphi_1| - h_{2P}\varphi_2}, \\ \bar{s}_G &= -\frac{h_{3\tau} + h_{1\tau}|\varphi_1| - h_{2\tau}\varphi_2}{h_{3P} + h_{1P}|\varphi_1| - h_{2P}\varphi_2}. \end{aligned}$$

Подставляя данные выражения в уравнения (18) и (19), находим

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_i &= \frac{\bar{\rho}(h_{3P}h_{1i} - h_{1P}h_{3i} + (h_{1P}h_{2i} - h_{2P}h_{1i})\varphi_2) + H_3h_{1i} - H_1h_{3i} + (H_1h_{2i} - H_2h_{1i})\varphi_2}{H_1h_{3P} - H_3h_{1P} + (H_2h_{1P} - H_1h_{2P})\varphi_2}, \\ \bar{s} &= \frac{\bar{\rho}(h_{3P}h_{1\tau} - h_{1P}h_{3\tau} + (h_{1P}h_{2\tau} - h_{2P}h_{1\tau})\varphi_2) + H_3h_{1\tau} - H_1h_{3\tau} + (H_1h_{2\tau} - H_2h_{1\tau})\varphi_2}{H_1h_{3P} - H_3h_{1P} + (H_2h_{1P} - H_1h_{2P})\varphi_2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Таким образом, выражения (22) представляют термодинамические плотности, учитывающие

соотношения баланса и связь с базовой моделью в двухфазной области  $N$ -компонентной околоскритической

жидкости. В связи с этим заметим, что из уравнения (21) можно выразить плотность  $\varphi_1$  через среднюю плотность  $\bar{\rho}$

$$\varphi_1 = \frac{\bar{\rho}(h_{3P} - h_{2P}\varphi_2) + H_3 - H_2\varphi_2}{H_1 + \bar{\rho}h_{1P}}. \quad (23)$$

Нетрудно убедиться, что подстановка (23) в выражения (20) приводит к результату, полностью совпадающему с выражениями (22) для плотностей  $\bar{\rho}_i$  и  $\bar{s}$ . То есть замена (23) в формулах (20) эквивалентна учету балансовых соотношений в двухфазной области  $N$ -компонентной смеси.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Economou I.G.* Cubic and Generalized van der Waals Equations of State // *Appl. Thermodyn. Fluids*. 2010. P. 53.
2. *Diamantonis N.I., Boulougouris G.C., Mansoor E., Tsangaris D.M., Economou I.G.* Evaluation of Cubic, SAFT, and PC-SAFT Equations of State for the Vapor–Liquid Equilibrium Modeling of CO<sub>2</sub> Mixtures with Other Gases // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 3933.
3. *Lemmon E.W., Span R.* Multi-parameter Equations of State for Pure Fluids and Mixtures // *Appl. Thermodyn. Fluids*. 2010. P. 53.
4. *Kunz O., Wagner W.* The GERG-2008 Wide-range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004 // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. V. 57. P. 3032.
5. *Thol M., Richter M., May E.F., Lemmon E.W., Span R.* EOS-LNG: a Fundamental Equation of State for the Calculation of Thermodynamic Properties of Liquefied Natural Gases // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2019. V. 48 (36). P. 033102.
6. *Moldover M.R., Rainwater J.C.* Interfacial Tension and Vapor-liquid Equilibria in the Critical Region of Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 7772.
7. *Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* Crossover Parametric Equation of State for Ising-like Systems // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64 (19). P. 026125.
8. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P.* Crossover Equation of State of a Multi-component Fluid Mixture in the Vicinity of Liquid–Vapor Critical Points // *Chem. Phys.* 2018. V. 513. P. 149.
9. *Kiselev S.B.* Cubic Crossover Equation of State // *Fluid Phase Equilib.* 1998. V. 147. P. 7.
10. *Rainwater J.C.* Vapor–Liquid Equilibrium and the Modified Leung Griffiths Model // *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications* / Eds. Bruno T.J., Ely J. Boca Raton: CRC Press, 1991. P. 57.
11. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R., Sharipov A.F.* Thermodynamic Properties of a Model Hydrocarbon Ternary Mixture in the Vicinity of Critical Point: Measurements and Modeling with Crossover Equation of State // *Fluid Phase Equilib.* 2020. V. 518. P. 112630.
12. *Беляков М.Ю.* Критические аномалии и фазовые диаграммы бинарной смеси // *ТВТ*. 2023. Т. 61. № 2. С. 198.
13. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 296 с.
14. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
15. *Hohenberg P.C., Barmatz M.* Gravity Effects near Gas–Liquid Critical Point // *Phys. Rev. A*. 1972. V. 6. P. 289.
16. *Liu A.J., Fisher M.E.* The Three-dimensional Ising Model Revised Numerically // *Phys. A*. 1989. V. 156. P. 35.
17. *Guida R., Zinn-Justin J.* Critical Exponents of the N-vector Model // *J. Phys. A*. 1998. V. 31. P. 8103.
18. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* Critical Region // *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*. 2000. V. 5(II). P. 381.
19. *Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D.* Phase Behavior and Anomalies of Thermodynamic Properties in a Multi-component Near-critical Fluid Mixture // *Chem. Phys.* 2009. V. 362. P. 85.
20. *Покровский В.Л.* О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности // *Письма в ЖЭТФ*. 1973. Т. 17. С. 219.
21. *Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G.* Asymmetric Fluid Criticality. I. Scaling with Pressure Mixing // *Phys. Rev. E*. 2003. V. 67. P. 61506.
22. *Wang J., Cerdeirina C.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* Principle of Isomorphism and Complete Scaling for Binary-fluid Criticality // *Phys. Rev. E*. 2008. V. 77. P. 031127.
23. *Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H.* Thermodynamic Behavior of Fluids near the Critical Point // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1986. V. 37. P. 189.
24. *Fisher M.E.* Renormalization of Critical Exponents by Hidden Variables // *Phys. Rev.* 1968. V. 176. P. 237.
25. *Van Konynenberg P.H., Scott R.L.* Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures // *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1980. V. 298. P. 495.