

УДК 536.715

**М.Ю. Беляков, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов, А.Р. Муратов, В.П. Воронов,  
Б.А. Григорьев, А.Н. Волков**

## Пограничные кривые и определение критических параметров многокомпонентных смесей

**Ключевые слова:**

многокомпонентные растворы, пограничные кривые, критическая точка, универсальность критических явлений, масштабная теория.

**Keywords:**

multicomponent solutions, dew-bubble curves, critical point, critical point universality, scaling.

Одной из хорошо известных проблем при исследовании критических явлений в многокомпонентных флюидах является проблема определения их критических параметров. Знание этих величин необходимо как для адекватного описания физических свойств жидкостей в критической области, так и для решения многих технических задач, связанных с разнообразными химическими и энергетическими технологиями. Расчетные методы определения критических параметров смесей не обладают необходимой степенью надежности и в данной статье не рассматриваются.

Наиболее прямым экспериментальным методом определения критических параметров является снятие кривых зависимости количества жидкой фазы от давления при заданной температуре [1]. Недостатком этого метода являются необходимость визуального наблюдения за движением границы раздела «жидкость – пар» и связанная с этим потеря точности, а также (часто) резкое изменение положения мениска при приближении к критической точке [1].

Другим методом определения критических параметров является измерение аномалий различных физических величин [2–6]. Значения критических плотности и температуры находят с помощью обработки полученных экспериментальных данных на выбранную теоретическую модель, в которой эти величины рассматриваются как подгоночные параметры. Точность определения критических параметров при этом зависит как от выбранной теоретической модели, так и от количества иных используемых в ней подгоночных параметров. В любом случае такой косвенный метод определения критических параметров является весьма трудоемким и не обладает необходимой надежностью.

Остановимся на еще одной возможности определения критических параметров смеси исходя из выражений для изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$ , полученных в работах [7, 8]. Из этих выражений с очевидностью следует, что скачки указанных величин при фазовом переходе «жидкость – пар» обращаются в ноль в критической точке. Соответственно, измерение указанных скачков может служить еще одним экспериментальным методом определения критических параметров смесей. Основная трудность метода связана с тем, что, во-первых, аккуратное измерение этих скачков является весьма непростой экспериментальной задачей, а во-вторых – их реальное обращение в ноль может происходить в очень узкой и, соответственно, трудно достижимой экспериментально окрестности критической точки.

В настоящей статье получен общий вид уравнений пограничных кривых многокомпонентных смесей, а также предложен простой алгоритм определения критических параметров смесей, основанный на том, что уравнение их пограничных кривых в окрестности критических точек является существенно неаналитическим.

### Уравнение состояния многокомпонентных смесей

В работе [7] был предложен общий метод для получения уравнения состояния многокомпонентных смесей в окрестности их критических точек. Вывод уравнения состояния основан на концепции универсальности критических явлений и гипотезе перемешивания полей.

В соответствии с концепцией универсальности критических явлений [9–11] сингулярная часть термодинамического потенциала в окрестности критической точки яв-

ляется универсальной функцией двух масштабных полей – упорядочивающего поля  $h_1$  и температуроподобного поля  $h_2$ . В рамках гипотезы перемешивания термодинамических полей [10] связь масштабных полей  $h_1$  и  $h_2$  с температурой  $T$  и химическими потенциалами компонентов смеси  $\mu_i$  может быть задана в виде линейных соотношений:

$$\begin{aligned} h_1 &= a_{1\tau}\tau + a_{11}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{12}\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + a_{1N}\Delta\bar{\mu}_N; \\ h_2 &= a_{2\tau}\tau + a_{21}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{22}\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + a_{2N}\Delta\bar{\mu}_N, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\tau = T/T_c - 1$ ,  $\Delta\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_{1c}$ ,  $\Delta\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i - \bar{\mu}_{ic} - \Delta\bar{\mu}_1$ ;  $\bar{\mu}_i = \mu_i/RT_c$  – безразмерные химические потенциалы, сопряженные с молярной плотностью смеси ( $i = 1$ ) и молярной плотностью соответствующего компонента ( $i > 1$ );  $T_c$  и  $\bar{\mu}_{ic}$  – критические значения температуры и химических потенциалов.

В более общем случае гипотеза перемешивания полей сводится к предположению, что масштабные поля  $h_1$  и  $h_2$  являются аналитическими функциями термодинамических полей  $\tau$  и  $\Delta\mu_i$ . Выражения (1) при этом являются лишь первым членом разложения масштабных полей по отклонению температуры и химических потенциалов компонентов смеси от их критических значений.

Плотностью термодинамического потенциала смеси в указанных переменных является давление  $P$ . Термодинамическое тождество для давления имеет вид:

$$d\bar{P} = \bar{s}d\tau + \bar{p}d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{p}x_2d\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + \bar{p}x_Nd\Delta\bar{\mu}_N, \quad (2)$$

где  $\bar{P} = P/\rho_c RT_c$ ,  $\bar{s} = s/\rho_c R$  – безразмерная энтропия единицы объема;  $\bar{p} = p/\rho_c$  – приведенная мольная плотность;  $\rho_c$  – критическая плотность;  $x_i$  (при  $i \geq 2$ ) – мольная концентрация компонента смеси. Представим давление в виде суммы сингулярной и регулярной частей:

$$\bar{P}(\tau, \Delta\bar{\mu}_i) = P_s(h_1, h_2) + P_r(\tau, \Delta\bar{\mu}_i). \quad (3)$$

Регулярная часть давления  $P_r$  является аналитической функцией переменных  $\tau$  и  $\Delta\mu_i$ . Сингулярная часть  $P_s$  в соответствии с гипотезой изоморфности [11] является известной универсальной функцией масштабных полей  $h_1$  и  $h_2$  [11], причем

$$dP_s = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \quad (4)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – сопряженные поля масштабные плотности.

Используя формулы (1)–(4), нетрудно определить физические плотности  $\bar{p}$  и  $\bar{p}x_i$  как первые производные от давления по соответствующим химическим потенциалам. Разлагая регулярную часть давления в окрестности критической точки по  $\tau$  и  $\Delta\mu_i$ , получим:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{p} &= a_{11}\varphi_1 + a_{21}\varphi_2 + p_{1\tau}\tau + \sum_{j=1}^N p_{1j}\Delta\bar{\mu}_j + \dots; \\ \Delta\bar{p}x_2 &= a_{12}\varphi_1 + a_{22}\varphi_2 + p_{2\tau}\tau + \sum_{j=1}^N p_{2j}\Delta\bar{\mu}_j + \dots; \\ &\dots \\ \Delta\bar{p}x_N &= a_{1N}\varphi_1 + a_{2N}\varphi_2 + p_{N\tau}\tau + \sum_{j=1}^N p_{Nj}\Delta\bar{\mu}_j + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\Delta\bar{p} = \bar{p} - 1$ ; коэффициенты  $p_{ij}$  и  $p_{i\tau}$  равны вторым производным от регулярной части давления, взятым непосредственно в критической точке:  $p_{ij} = (\partial^2 P_r / \partial \mu_i \partial \mu_j)^{(c)}$  и  $p_{i\tau} = (\partial^2 P_r / \partial \mu_i \partial \tau)^{(c)}$ .

Система (5) представляет собой систему термодинамических уравнений для определения химических потенциалов  $\Delta\bar{\mu}_i$ . В главном приближении ее решение имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\mu}_1 &= b_{11}\varphi_1 + b_{12}\varphi_2 + b_{1\tau}\tau + b_{1p}\Delta\bar{p}; \\ \Delta\bar{\mu}_2 &= b_{21}\varphi_1 + b_{22}\varphi_2 + b_{2\tau}\tau + b_{2p}\Delta\bar{p}; \\ &\dots \\ \Delta\bar{\mu}_N &= b_{N1}\varphi_1 + b_{N2}\varphi_2 + b_{N\tau}\tau + b_{Np}\Delta\bar{p}. \end{aligned} \quad (6)$$

Неуниверсальные константы  $b_{ij}$  представляют собой комбинации производных  $p_{ij}$ , коэффициентов  $a_{ij}$  и концентраций  $x_i$ . Исключая химические потенциалы в уравнениях (1) при помощи (6), нетрудно выразить  $\tau$ ,  $\Delta\bar{p}$  и  $\Delta\bar{P}$  через масштабные поля и плотности:

$$\Delta\bar{p} = c_{p1}\varphi_1 + c_{p2}\varphi_2 + c_{p3}\varphi_1^2 + c_{p4}h_2 + c_{p5}h_1 + \dots; \quad (7a)$$

$$\tau = c_{\tau1}\varphi_1 + c_{\tau2}\varphi_2 + c_{\tau3}\varphi_1^2 + c_{\tau4}h_2 + c_{\tau5}h_1 + \dots; \quad (7б)$$

$$\Delta\bar{P} = \tilde{c}_{p1}\varphi_1 + \tilde{c}_{p2}\varphi_2 + c_{p3}\varphi_1^2 + \tilde{c}_{p4}h_2 + \tilde{c}_{p5}h_1 + \dots \quad (7в)$$

В уравнениях (7a–в) наряду с линейными учтен также главный член второго порядка, пропорциональный  $\varphi_1^2$ .

Отметим, что вблизи критической точки полученные уравнения справедливы для любых флюидов с фиксированным составом.

При этом легко убедиться, что для однокомпонентных жидкостей  $c_{\tau 1} = c_{\tau 2} = c_{\tau 3} = 0$ .

Система уравнений (7а–в) позволяет вычислить любые измеряемые термодинамические характеристики исследуемой смеси. В частности, указанная система переходит в уравнения пограничной кривой при условии  $h_1 = 0$  и  $\rho = \bar{\rho}$  ( $\bar{\rho}$  – средняя плотность флюида). В случае, когда поле  $h_1 = 0$ , зависимость параметра порядка  $\phi_1$  и масштабной плотности  $\phi_2$  от температуроподобного поля  $h_2$  имеет вид [11]:

$$\phi_1 = \pm B_0 |h_2|^\beta (1 + B_1 |h_2|^\Delta), \phi_2 = \frac{A^{(1,2)}}{1-\alpha} |h_2|^{1-\alpha}, \quad (8)$$

где  $\alpha = 0,11$  и  $\beta = 0,325$  – универсальные критические показатели.

Выражение для параметра порядка  $\phi_1$  выписано с учетом так называемой вегнеровской добавки [11], характеризуемой критическим показателем  $\Delta = 0,5$ . Система уравнений (7а–в) после подстановки в эти уравнения соотношений (8) становится, фактически, уравнением пограничной кривой, заданной в параметрическом виде. Явная зависимость температуры и давления от плотности на пограничной кривой получается после подстановки в уравнения (7б и в) выражения для поля  $h_2$ , найденного из формулы (7а). В главном порядке теории возмущений эти уравнения имеют вид:

$$\tau = \tilde{C}_{\tau 1} \Delta \bar{\rho} + \tilde{C}_{\tau 2} (\Delta \bar{\rho})^2 + \tilde{C}_{\tau 3} |\Delta \bar{\rho}|^{(1-\alpha)/\beta} + \tilde{C}_{\tau 4} |\Delta \bar{\rho}|^{1/\beta}, \quad (9a)$$

$$\Delta P = \tilde{C}_{p 1} \Delta \bar{\rho} + \tilde{C}_{p 2} (\Delta \bar{\rho})^2 + C_{p 3} |\Delta \bar{\rho}|^{(1-\alpha)/\beta} + C_{p 4} |\Delta \bar{\rho}|^{1/\beta}. \quad (9б)$$

Коэффициенты  $\tilde{C}_{\tau i}$  и  $\tilde{C}_{p i}$  в этих выражениях являются комбинациями коэффициентов системы уравнений (7а–в). Конкретный вид соответствующих выражений несущественен, так как в предлагаемом подходе все коэффициенты в формулах (9а, б), включая критические параметры смеси, являются неизвестными подгоночными константами. Значение этих констант должно определяться из обработки экспериментальных данных по пограничным кривым конкретной смеси на модель (9а и б). Адекватность модели может быть проверена в

сравнении полученных на ее основе значений критических параметров с известными значениями этих величин.

Рассмотрим в качестве иллюстрации несколько смесей, данные по которым были получены авторами ранее. При этом ограничимся лишь теми случаями, в которых значение критических параметров было определено каким-либо независимым образом. Это позволит сравнить данные, вычисленные предлагаемым в настоящей статье методом, с уже имеющимися экспериментальными данными.

### Сравнение с экспериментом.

#### Смесь метан-пентан

Авторами были получены результаты измерений пограничных кривых смесей метан – 0,0196 мольных долей (м.д.) пентана и метан – 0,0345 м.д. пентана в переменных  $(\rho, T)$ ,  $(\rho, P)$  и  $(T, P)$  [12]. Концентрации, соответствующие каждой из пограничных кривых, приведены на рис. 1.

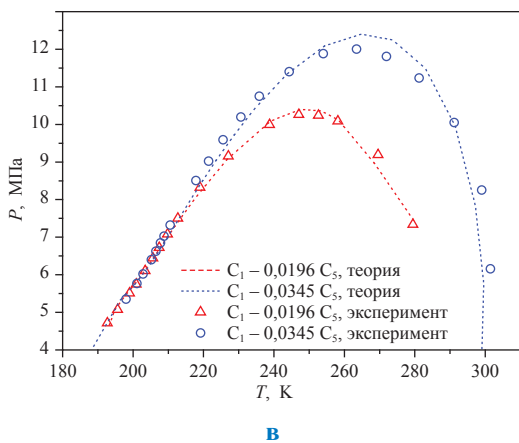
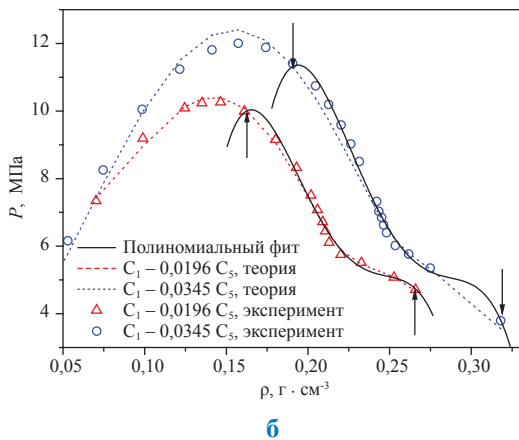
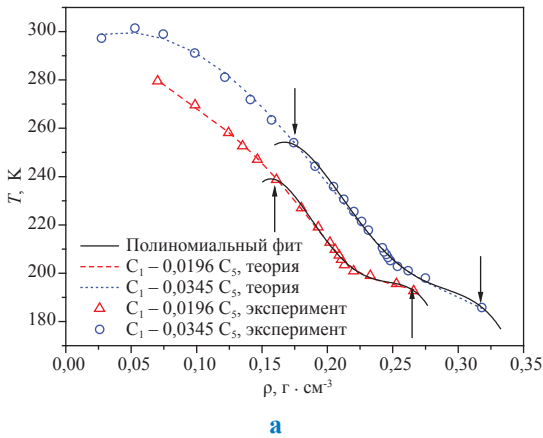
Коэффициенты  $\tilde{C}_{\tau i}$ ,  $\tilde{C}_{p i}$  и критические параметры смесей рассматривались при этом как подгоночные величины. Значимость кривых черного цвета рис. 1а и б будет рассмотрена ниже. Значения определенных таким образом критических параметров исследованных смесей приведены в таблице.

Заметим, что при наличии экспериментальных данных по пограничным кривым точность полученных значений критических параметров обуславливается точностью определения одного из них (в рассматриваемом случае – критической плотности) и точностью данных по самим пограничным кривым.

Как отмечено выше, адекватность использованной теоретической модели может быть проверена в сравнении полученных из этой модели значений критических параметров смесей с соответствующими значениями, определенными из каких-либо независимых экспериментов. В настоящей статье таким независимым экспериментом является измерение скачков изохорной теплоемкости  $C_{\rho, x}$  и производной  $(\partial P / \partial T)_{\rho, x}$  при переходе из двухфазной в однофазную область. Ранее указывалось, что скач-

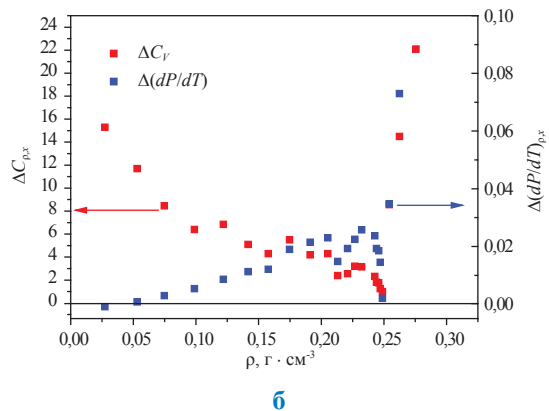
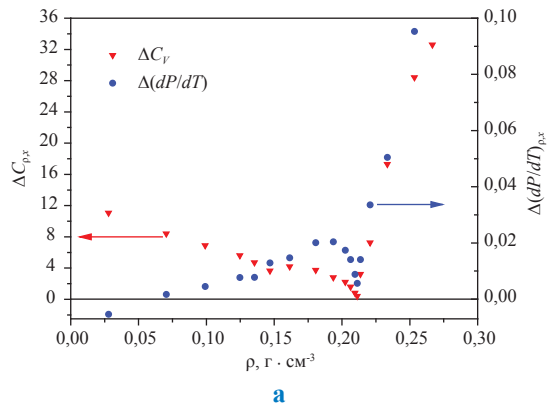
### Критические параметры смеси метан-пентан

Концентрация пентана, мольн. доли	Критическая плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Критическая температура, К	Критическое давление, МПа
0,0196	0,217±0,005	202±2	5,9±0,2
0,0345	0,256±0,005	203,7±0,7	6,1±0,2



**Рис. 1. Пограничные кривые смеси метан-пентан: а – в переменных ( $\rho, T$ ); б – в переменных ( $\rho, P$ ); в – в переменных ( $T, P$ ). Пунктирные кривые – результат обработки экспериментальных данных на теоретическую модель (9а и б). Сплошные кривые черного цвета – результат обработки соответствующих участков пограничных кривых на полиномы 5-й степени. Состав смесей указан на графиках**

ки этих величин обращаются в ноль в критических точках «жидкость – пар» многокомпонентных смесей [8]. На рис. 2 отражены результаты измерения этих скачков в смесях метан – 0,0196 м.д. пентана и метан – 0,0345 м.д. пентана.



**Рис. 2. Зависимость скачков изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  при переходе из двухфазной в однофазную область: а – смесь метан – 0,0196 м.д. пентана; б – смесь метан – 0,0345 м.д. пентана**

Согласно приведенным данным, критические плотности для изученных смесей приблизительно равны:

$\rho_c = 0,215 \text{ г/см}^3$  для смеси метан – 0,0195 м.д. пентана;

$\rho_c = 0,254 \text{ г/см}^3$  для смеси метан – 0,0345 м.д. пентана.

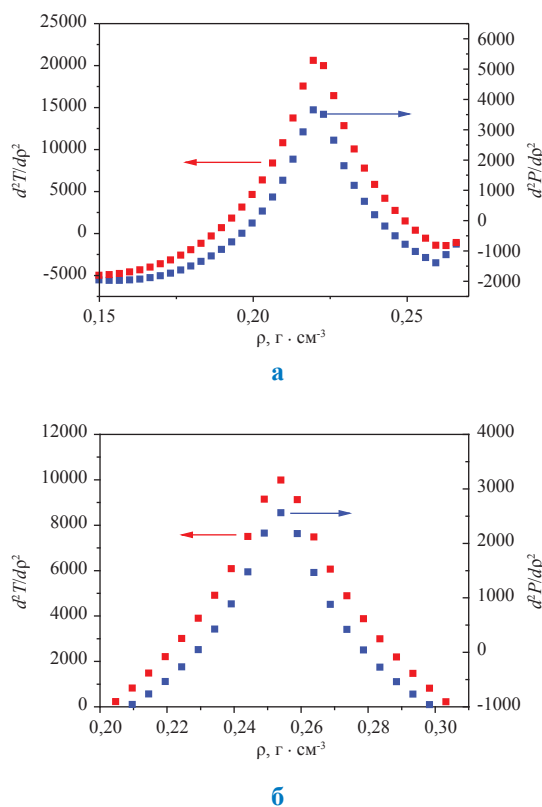
Эти величины с очень хорошей точностью совпадают со значениями критических плотностей, полученных на основании обработки экспериментальных данных на теоретическую модель (9а, б).

Таким образом, можно утверждать, что уравнения пограничных кривых рассмотренных смесей в переменных  $(\rho, T)$ ,  $(\rho, P)$  действительно имеют вид (9а, б). В общем случае можно предположить, что зависимость температуры  $T_{DBC}(\rho)$  и давления  $P_{DBC}(\rho)$  на пограничных кривых от плотности смеси может быть представлена в виде суммы двух слагаемых. Одно из них является аналитической функцией плотности и, соответственно, в окрестности критической точки может быть разложено в ряд по степеням безразмерного отклонения плотности смеси  $\rho$  от ее критического значения  $\rho_c$ :  $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ . Второе слагаемое является существенно неаналитической функцией  $\Delta\rho$  и в главном порядке оказывается пропорциональным  $|\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta}$ .

$$T_{DBC}(\rho) / T_c = 1 + T_{reg}^{(DBC)}(\Delta\rho) + C_T |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta};$$

$$P_{DBC}(\rho) / P_c = 1 + P_{reg}^{(DBC)}(\Delta\rho) + C_P |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta}.$$

Из приведенных уравнений очевидно, что вторые производные  $d^2T_{DBC} / d\rho^2$  и  $d^2P_{DBC} / d\rho^2$



**Рис. 3. Вторые производные от теоретических пограничных кривых, полученных из обработки экспериментальных данных на модель (9а, б):**

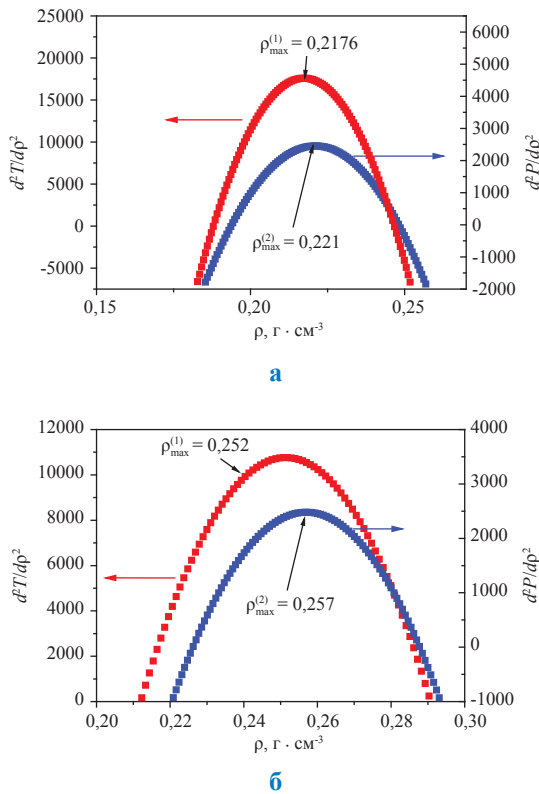
**а** – смесь метан – 0,0196 м.д. пентана;  
**б** – смесь метан – 0,0345 м.д. пентана

имеют в критической точке особенность типа «касп» (рис. 3), а третьи производные стремятся к бесконечности при  $\rho \rightarrow \rho_c$ .

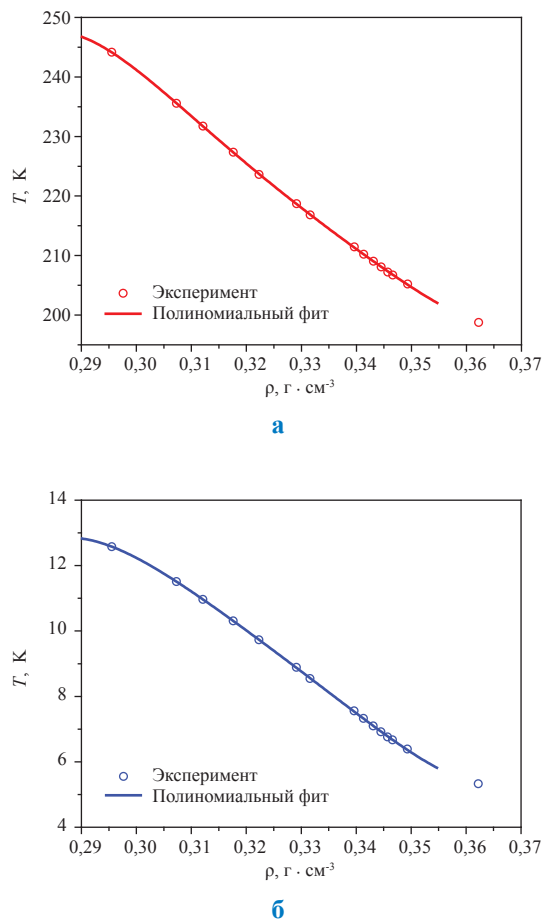
Наличие «касп» во вторых производных позволяет предположить, что при достаточно точном описании пограничных кривых какими-либо аппроксимирующими функциями, например полиномами  $n$ -й степени,  $T_{DBC} = T_n(\rho)$  и  $P_{DBC} = P_n(\rho)$ . Вторые производные от этих полиномов по плотности должны иметь максимум при плотности, равной критической плотности смеси. Если это предположение справедливо, то критические параметры смесей могут быть найдены непосредственно из данных по их пограничным кривым. Учитывая, что авторов интересуют максимумы вторых производных от аппроксимирующих полиномов, их степень должна быть не меньше четырех.

Вернемся к экспериментальным данным по фазовому поведению рассматриваемых смесей, представленных на рис. 1. Сплошные кривые черного цвета (см. рис. 1а и б) представляют собой описание пограничных кривых в достаточно широкой окрестности критических точек рассматриваемых смесей с помощью полиномов 5-й степени  $T_{DBC} = T_5(\rho)$  и  $P_{DBC} = P_5(\rho)$ . Области описания отмечены стрелками. В общем случае, когда положение критической точки смеси неизвестно, именно выбор области полиномиального описания представляет наибольшую проблему. Вторые производные от этих кривых по плотности представлены на рис. 4 и 5.

Согласно этим рисункам, производные  $d^2T_5 / d\rho^2$  и  $d^2P_5 / d\rho^2$  действительно имеют максимальное значение при плотностях, близких к критическим плотностям исследуемых смесей. Теоретически, если утверждение о существовании максимумов производных  $d^2T_n / d\rho^2$  и  $d^2P_n / d\rho^2$  в критических точках смеси верно, эти максимумы должны иметь место при одной и той же плотности, равной критической плотности смеси. Разумеется, в реальности плотности, соответствующие максимумам этих производных, всегда различаются. Однако близость этих плотностей друг к другу может служить критерием удачного или неудачного выбора области полиномиального описания пограничных кривых. Так, в смеси метан – 0,0196 м.д. пентана параметр  $\varepsilon = 2(\rho_{max}^{(1)} - \rho_{max}^{(2)}) / (\rho_{max}^{(1)} + \rho_{max}^{(2)})$  приблизительно равен 0,014, а в смеси метан – 0,0345 м.д. пентана – 0,02, что соответствует точности определения критической плотности смеси не хуже 1,5–2 %.



**Рис. 4. Вторые производные от уравнений пограничных кривых, полученных из обработки экспериментальных данных на полиномы 5-й степени:**  
**а** – смесь метан – 0,0196 м.д. пентана;  
**б** – смесь метан – 0,0345 м.д. пентана



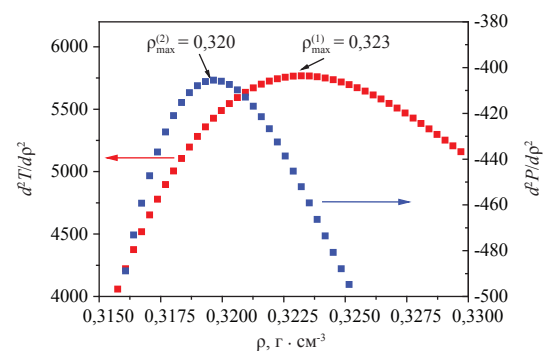
**Рис. 5. Пограничные кривые смеси метан – 0,0899 м.д. пентана:** **а** – в переменных  $(\rho, T)$ ;  
**б** – в переменных  $(\rho, P)$

**Смесь метан – 0,0899 м.д. пентана**

Отдельное рассмотрение этой смеси связано с чисто технической проблемой: полученные авторами экспериментальные данные по ее фазовому поведению лежат в достаточно узкой области давлений и температур и в связи с этим неудобны для их представления на рисунках вместе с точками, изображающими фазовое поведение двух рассмотренных выше смесей. Пограничные кривые этой смеси в переменных  $(\rho, T)$ ,  $(\rho, P)$  отражены на рис. 5.

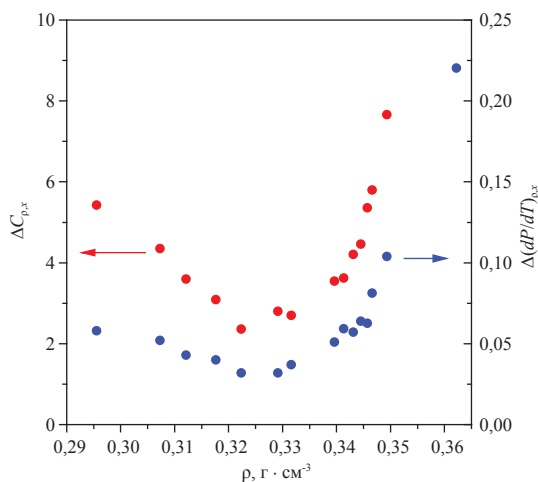
Сплошные кривые на графиках рис. 5а, б представляют собой результат обработки экспериментальных данных на полиномы 5-й степени, соответственно,  $T_5(\rho)$  и  $P_5(\rho)$ . На рис. 6 показаны вторые производные  $d^2T_5 / d\rho^2$  и  $d^2P_5 / d\rho^2$  от этих полиномов.

В соответствии с правилом, изложенным выше, критическая плотность смеси лежит в области  $\rho_{\max}^{(1)} \geq \rho_c \geq \rho_{\max}^{(2)}$ , где  $\rho_{\max}^{(1)} = 0,323$  г/см<sup>3</sup>, а  $\rho_{\max}^{(2)} = 0,320$  г/см<sup>3</sup>.

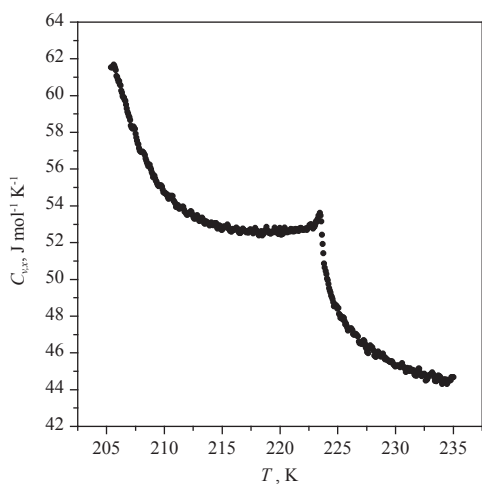


**Рис. 6. Вторые производные  $d^2T_5 / d\rho^2$  и  $d^2P_5 / d\rho^2$  от уравнений пограничных кривых, полученных из обработки экспериментальных данных на полиномы 5-й степени**

С целью проверки этого результата авторами были измерены скачки изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  при переходе из двухфазной в однофазную область, а также изохорная теплоемкость смеси. Результаты этих измерений представлены на рис. 7.



а



б

**Рис. 7. Зависимость скачков изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  при переходе из двухфазной в однофазную область: а – в смеси метан – 0,0899 м.д. пентана; б – изохорная теплоемкость той же смеси при  $\rho = 0,322 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$**

Согласно данным рис. 7, минимальное значение скачков обеих термодинамических величин действительно достигается в найденном выше интервале плотностей. Изохорная теплоемкость смеси, измеренная при плотности  $\rho = 0,322 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , также имеет характерный для

критической аномалии вид и свидетельствует о близости системы к критической точке.

Совпадение критической плотности, определенной из максимумов вторых производных от полиномов, аппроксимирующих пограничные кривые в переменных  $(T, \rho)$  и  $(P, \rho)$ , и экспериментально определенной критической плотности не вызывает сомнения.

Таким образом, можно считать доказанным, что зависимость температуры и давления от плотности на пограничной кривой многокомпонентной смеси носит неаналитический характер. Эта сингулярность приводит к аномальному поведению производных  $d^2T_{DBC}/d\rho^2$  и  $d^2P_{DBC}/d\rho^2$  в критической точке. Следствием этого аномального поведения вторых производных является изложенный выше простой алгоритм оценки критических параметров многокомпонентных смесей непосредственно по экспериментальным данным их фазового поведения. Недостатком указанного алгоритма является его сугубо эмпирический характер, однако именно с этим связано и его основное достоинство – использование данного алгоритма вообще не требует какой-либо теоретической модели фазового поведения смеси.

### Список литературы

1. Donnelly H.G. Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System / H.G. Donnelly, D.L. Katz // *Ind. Eng. Chem.* – 1954. – V. 46. – P. 511.
2. Anisimov M. Heat Capacities in the Critical Region / M. Anisimov, J. Thoen // *The Royal Soc. Chem.* – 2010. – P. 307–308.
3. Abdulagatov I.M. Measurements and Crossover Equation of State of Pure n-Hexane and Dilute Aqueous n-Hexane Solutions in the Critical and Supercritical Regions / I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, J.W. Magee et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 1967.
4. Ivanov D.A. Static and dynamic light scattering measurements near the critical solution point of a ternary liquid mixture / D.A. Ivanov, J. Winkelmann // *Phys. Chem. Phys. Chem.* – 2004. – V. 6. – P. 3490.
5. Hernandez M.P. Crossover critical phenomena in an aqueous electrolyte solution: Light scattering, density and viscosity of the 3-methylpyridine + water + NaBr system / M.P. Hernandez, F. Ortega, R.G. Rubio // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 4428.

6. Behrend R. The binary system triethylamine-water near its critical consolute point: An ultrasonic spectrometry, dynamic light scattering, and shear viscosity study / R. Behrend, T. Telgmann, U. Kaatze // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 9828.
7. Воронов В.П. Скачки различных термодинамических производных на границе двухфазной области / В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов и др.; под ред. Б.А. Григорьева // *Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 6–19.
8. Belyakov M.Yu. Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixture / M.Yu. Belyakov, V.P. Voronov, E.E. Gorodetskii et al. // *Chem. Physics.* – 2009. – V. 362. – P. 85.
9. Паташинский А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
10. Покровский В.Л. О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности / В.Л. Покровский // *Письма в ЖЭТФ.* – 1973. – Т. 17. – 219 с.
11. Saam W.F. Asymmetric criticality in weakly compressible liquid mixtures / W.F. Saam // *Phys. Rev. A.* – 1970. – V. 2. – P. 1461.
12. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
13. Voronov V.P. Phase behavior of methane-pentan mixture in bulk and porous media / V.P. Voronov, M.Yu. Belyakov, E.E. Gorodetskii et al. // *Transport in Porous Media.* – 2003. – V. 52. – P. 123.