

УДК 536.71

## КРИТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНОЙ СМЕСИ

© 2023 г. М. Ю. Беляков\*

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

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

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

В работе рассмотрено поведение бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–пар. Показано, что зависимость давления от плотности вдоль критической изотермы, предсказываемая в рамках существующей теории критических явлений, не согласуется с формой пограничных линий. Проведен анализ проблемы на основе уравнения состояния многокомпонентной околокритической смеси, адаптированного для описания теплофизических свойств бинарной смеси. Предложен способ устранения отмеченной проблемы, состоящий в наложении дополнительного условия на коэффициент уравнения состояния. Рассмотрено, к каким следствиям приводит наложение подобного условия.

DOI: 10.31857/S0040364423020023

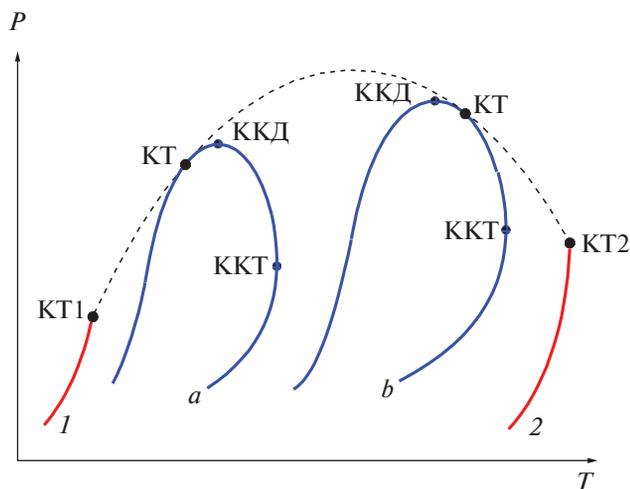
### ВВЕДЕНИЕ

Для многих технологических и научных приложений от атомной энергетики [1] до фундаментальных вопросов астрофизики [2] требуется знание фазового поведения и теплофизических свойств разнообразных физических систем. В данной работе рассматриваются диаграммы фазовых равновесий жидких систем. При пересечении линии равновесия происходит фазовый переход, т.е. появляется либо исчезает новая фаза (или фазы). Если состав новой фазы совпадает с исходным составом, переход называется конгруэнтным. Примерами таких переходов являются фазовые превращения жидкость–пар в однокомпонентных молекулярных системах:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и т.п. Для смесей более характерны неконгруэнтные переходы, при которых составы исходных и конечных фаз различаются. В этой связи интересным объектом исследований является критическая точка, особенность которой состоит в том, что при ее пересечении всегда происходит конгруэнтный переход.

Хорошо известно, что вблизи критической точки свойства жидкости существенно меняются вследствие сильных флуктуаций параметра порядка (плотности чистого вещества или состава жидкой смеси). Учет влияния этих флуктуаций привел к созданию флуктуационной теории фазовых переходов [3–5]. Первоначально теория была построена для чистых веществ. Позднее теория была обобщена на бинарные смеси на основе так называемой гипотезы изоморфизма. Флуктуационная теория фазовых переходов основана на общих физических принципах, поэтому ее ре-

зультаты применимы для различных конденсированных систем, включая кулоновские жидкости и жидкие металлы [6, 7]. Существующие подходы к построению уравнений состояния и описанию свойств различных физических систем сильно различаются. В данной работе исследование ограничено молекулярными растворами, в которых не происходит химических реакций. Другими словами, рассматриваются жидкости, термодинамическое состояние которых характеризуется температурой, давлением и одним (однокомпонентная жидкость) или двумя (бинарная смесь) химическими потенциалами компонентов.

Для подобных систем в рамках флуктуационной теории предложены различные варианты околокритических уравнений состояния однокомпонентных жидкостей и бинарных смесей [8–10]. Для чистых веществ уравнения позволили уточнить положение критических точек и описать экспериментально наблюдаемое поведение различных термодинамических характеристик в околокритической области. Разработка изоморфных моделей бинарных смесей в основном была направлена на описание диаграмм фазовых равновесий. Параметры изоморфных моделей были определены для значительного количества жидких систем. В применении к конкретным смесям эти модели дают близкие результаты. Заметим, что рассчитанные диаграммы бинарных смесей качественно согласуются с результатами “среднеполевых” подходов, основанных на кубических и многоконстантных уравнениях состояния [11, 12]. Разумеется, флуктуационные и среднеполевые модели существенно различаются в предсказаниях околокритическо-



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма бинарной смеси первого типа в переменных давление–температура: красные кривые – линии равновесия жидкость–пар компонентов 1 и 2; пунктир – линия критических точек; линии *a* и *b* ограничивают области двухфазного состояния для различных концентраций компонентов смеси; точки ККД и ККТ – максимальные давление и температура, при которых существует двухфазное равновесие при заданной концентрации смеси; КТ – критическая точка.

го поведения термодинамических характеристик однокомпонентных жидкостей и бинарных смесей. В частности, изоморфные модели предсказывают, что некоторые характеристики бинарных смесей могут иметь расходящиеся аномалии в окрестности критической точки, тогда как в рамках среднеполевых уравнений состояния эти величины должны быть конечны.

К настоящему времени флуктуационная теория критических явлений однокомпонентных жидкостей и бинарных смесей считается построенной. В окрестности критической точки чистого вещества эта теория корректно описывает экспериментально наблюдаемые особенности поведения термодинамических величин. Для бинарных систем построенные модели воспроизводят диаграммы фазовых равновесий околокритических жидкостей. Однако оказывается, что предсказываемые теорией критические аномалии некоторых термодинамических характеристик смеси не согласуются с формой фазовых диаграмм.

Главная проблема связана с поведением коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_{T,x} = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial P)_{T,x}$ , где  $\rho$ ,  $x$  – плотность и концентрация смеси;  $P$ ,  $T$  – давление и температура. Как следует из флуктуационной теории, в окрестности критической точки бинарной смеси данная величина расходится [13–15]. Это означает, что производная давления по плотности вдоль изотермы должна обращаться в нуль в критической

точке  $(\partial P/\partial\rho)_{T,x}^{(c)} = 0$ . Такое поведение имеет место для однокомпонентных жидкостей. При этом критическая точка совпадает с максимумом на кривой фазовых равновесий в  $P$ – $\rho$ -координатах. Для бинарной смеси критическая плотность отличается от плотности в точке максимального давления на пограничной линии смеси. Вследствие этого возникает противоречие между предсказываемым флуктуационной теорией поведением критической изотермы и формой фазовых диаграмм.

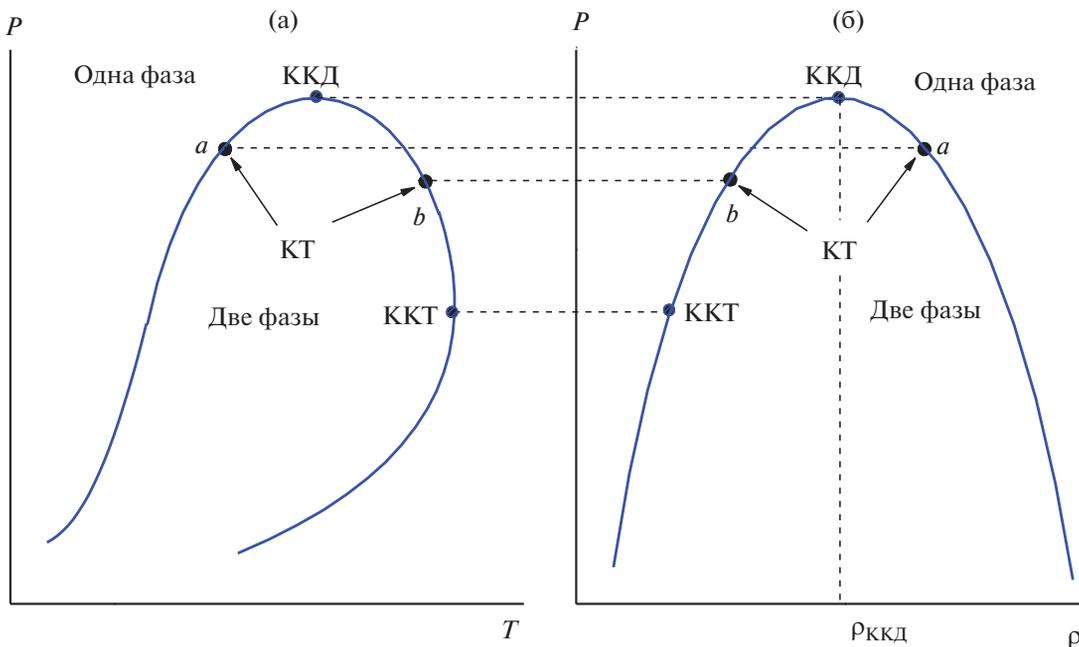
### ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И КРИТИЧЕСКАЯ ИЗОТЕРМА БИНАРНОЙ СМЕСИ

В данной работе рассматриваются равновесные молекулярные системы. Основная схема классификации бинарных смесей по типам их фазовых диаграмм представлена в работе [16]. Рис. 1 демонстрирует общий вид диаграммы в координатах  $P$ – $T$  для смесей первого типа. Это очень распространенный тип бинарных смесей. К таким системам относятся, например, многие смеси углеводородов: метан–этан и т.п. Критические точки чистых компонентов 1 и 2 соединены непрерывной линией критических точек смеси. Критическая линия и линии сосуществования чистых компонентов ограничивают область, в которой возможно равновесие жидкость–пар.

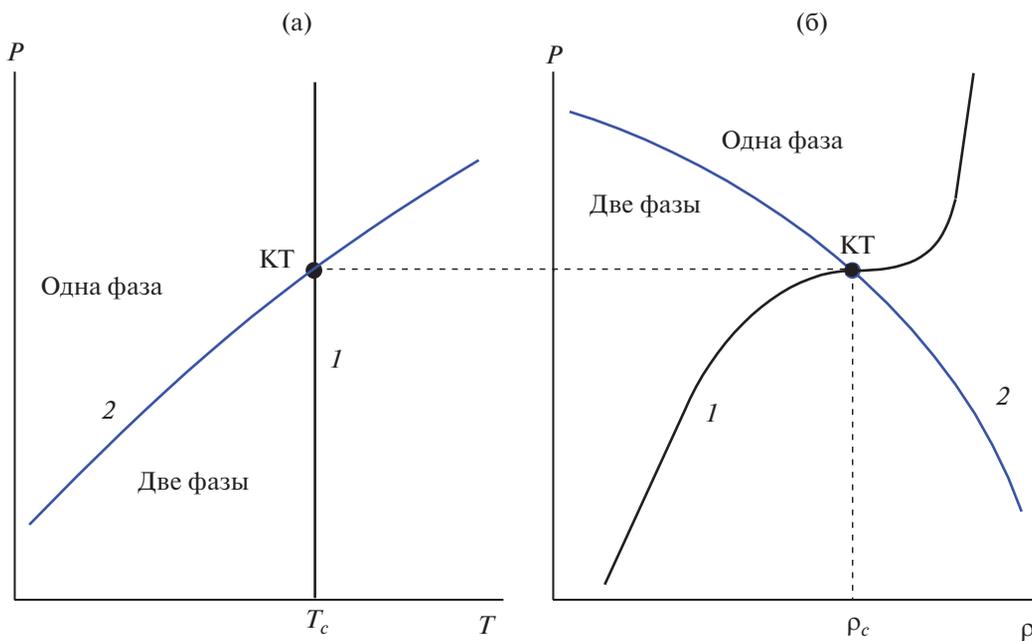
Линии *a* и *b* ограничивают области двухфазных равновесий для заданных концентраций смеси. Каждая пограничная линия имеет три особые точки. Кроме критической точки КТ, на ней есть точки максимального давления ККД и максимальной температуры ККТ, при которых возможно двухфазное состояние. Критическая линия смеси является огибающей множества пограничных линий. При этом критическая точка смеси с определенным составом может располагаться как слева от ККД *a*, так и между точками ККД и ККТ *b*.

На рис. 2 схематически представлены пограничные линии бинарной смеси в переменных  $P$ – $T$  и  $P$ – $\rho$ . Пограничная линия бинарной смеси в  $P$ – $\rho$ -координатах похожа на кривую сосуществования однокомпонентных жидкостей, однако критическая точка смеси не совпадает с точкой максимального давления и может находиться при плотностях больше *a* или меньше *b* плотности  $\rho_{\text{ККД}}$ .

На рис. 3 показано поведение критической изотермы с нулевой производной в точке перехода, если критическая плотность  $\rho_c$  больше плотности в точке максимального давления (критическая точка в положении *a* на рис. 2). Пограничные линии делят проекции фазового пространства на области однофазных состояний и двухфазных равновесий жидкость–пар. Поведение изотермы в координатах  $P$ – $T$  согласуется с поведением в координатах  $P$ – $\rho$ , и наклоны пограничных линий позволяют критической изотерме пройти через точку перехода.



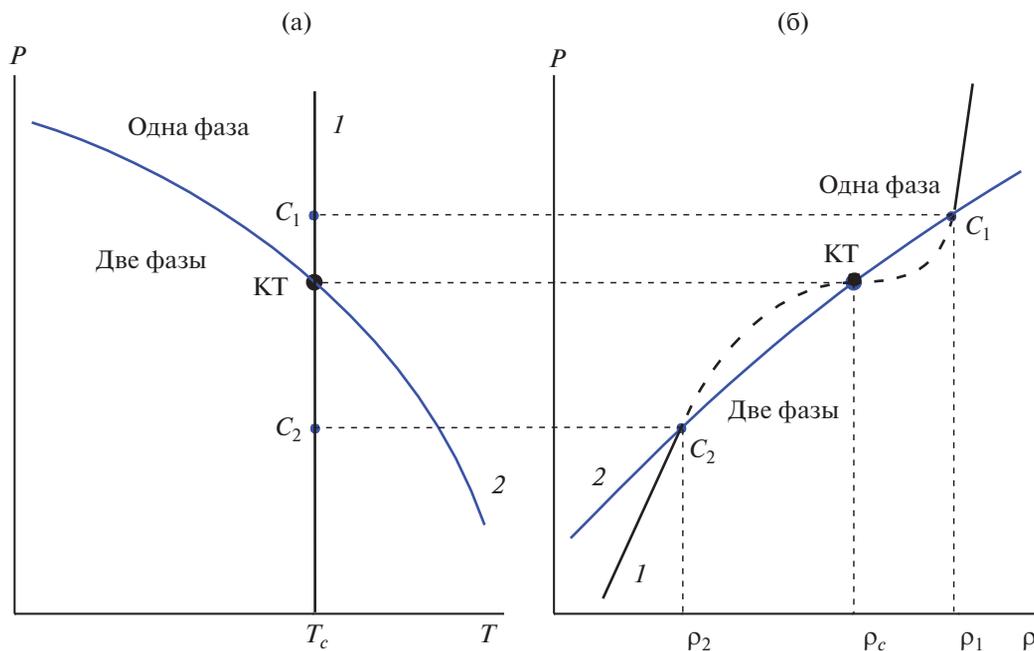
**Рис. 2.** Соответствие между пограничными линиями бинарной смеси на  $P-T$ - (а) и  $P-\rho$ -плоскостях (б): кривые ограничивают области двухфазного состояния при заданной концентрации компонентов смеси; точки ККД и ККТ – максимальные давление и температура, при которых существует двухфазное равновесие; КТ – возможные положения критической точки.



**Рис. 3.** Качественное поведение критической изотермы бинарной смеси ( $I$ ) при наличии нулевой производной в точке перехода КТ, если  $\rho_c > \rho_{ККД}$ ;  $2$  – пограничные линии в  $P-T$ - (а) и  $P-\rho$ -координатах (б).

Если критическая плотность  $\rho_c$  меньше плотности в точке максимального давления  $\rho_{ККД}$ , что соответствует расположению  $b$  на рис. 2, наклоны пограничных линий в координатах  $P-T$  и  $P-\rho$

изменяются. В этом случае имеет место ситуация, показанная на рис. 4. При наличии нулевой производной в точке перехода критическая изотерма пересекает  $P-\rho$  пограничную линию в точках  $C_1$ ,



**Рис. 4.** Поведение критической изотермы (*I*) с нулевой производной в точке перехода КТ, если  $\rho_c < \rho_{\text{ККД}}$ , *2* – пограничные линии смеси в *P–T*- (а) и *P–ρ*-координатах (б).

$C_2$  и КТ. Такое поведение изотермы противоречит однозначности состояния термодинамической системы. Например, как следует из рисунка, участок изотермы между точками  $C_1$  и КТ на *P–T*-плоскости относится к однофазной области, тогда как в *P–ρ*-координатах на этом участке система должна находиться в двухфазном состоянии. Аналогичное противоречие возникает на участке между точками  $C_2$  и КТ. Таким образом, при условии  $\rho_c < \rho_{\text{ККД}}$  предсказываемое теорией поведение критической изотермы не согласуется с формой пограничных линий бинарной смеси. Данное несоответствие может быть устранено одним из двух способов: или следует признать, что флуктуационная теория дает нефизические результаты и необходима коррекция теории, или проблема связана с существующими представлениями о форме пограничных линий в окрестности критической точки бинарной смеси и эти представления надо изменить.

Заметим, что описанная проблема не возникает, если в точке фазового перехода выполняется условие

$$(\partial P / \partial \rho)_{T,x} \geq (\partial P / \partial \rho)_{\text{пл}}. \tag{1}$$

Здесь и далее индекс ПЛ означает производную вдоль пограничной линии. Появление на критической изотерме бинарной смеси особенности, нарушающей условие (1), является следствием исключительно флуктуационной теории. Например, среднеполевые уравнения состояния не воспроизводят правильно околокритическое поведение

жидкости. Вследствие этого проблема не возникает, поскольку в среднеполевых уравнениях изотермическая сжимаемость смеси в критической точке остается конечной, и в точке фазового перехода условие (1) выполняется. По этой же причине проблема не возникает в термодинамических системах с числом компонент больше двух. Экспериментальное исследование обозначенной проблемы затруднено, так как область, где она проявляется, оказывается очень узкой. В частности, для системы метан–этан это происходит при плотностях  $\rho_{1,2} / \rho_c - 1 < 10^{-5}$ .

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Чтобы проанализировать описанную ситуацию, используем предложенный ранее общий подход [17–19]. Подход не связан с гипотезой изоморфизма критических явлений, которая обычно использовалась для построения различных моделей околокритических бинарных смесей. В отличие от изоморфных моделей данный метод позволяет построить общее уравнение состояния жидкой системы с произвольным составом в окрестности ее критической точки жидкость–пар. Применительно к околокритической бинарной смеси уравнение состояния может быть записано в виде

$$\begin{aligned}
\Delta\bar{\mu}_1 &= c_1(c_{P\varphi_1}\Delta\bar{p} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + \\
&+ c_{1h_1}h_1 + c_{1h_2}h_2 + c_{1h_3}h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{\mu}_2 &= c_2(c_{P\varphi_1}\Delta\bar{p} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + \\
&+ c_{2h_1}h_1 + c_{2h_2}h_2 + c_{2h_3}h_3 + \dots, \\
\tau &= c_\tau(c_{P\varphi_1}\Delta\bar{p} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + c_{\tau h_1}h_1 + c_{\tau h_2}h_2 + c_{\tau h_3}h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{P} &= (c_{P\varphi_1}\Delta\bar{p} + c_{P\varphi_2}\varphi_2) + c_{Ph_1}h_1 + c_{Ph_2}h_2 + c_{Ph_3}h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{p} &= c_{p\varphi_1}\varphi_1 + c_{p\varphi_2}\varphi_2 + c_{ph_1}h_1 + c_{ph_2}h_2 + c_{ph_3}h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{s} &= c_{s\varphi_1}\Delta\bar{p} + c_{s\varphi_2}\varphi_2 + c_{sh_1}h_1 + c_{sh_2}h_2 + c_{sh_3}h_3 + \dots,
\end{aligned} \tag{2}$$

где  $\Delta\bar{P} = (P - P_c)/(\rho_c RT_c)$  – безразмерное отклонение давления от критического значения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\rho_c$ ,  $T_c$  – критическая плотность и критическая температура смеси;  $\Delta\bar{s} = (s - s_c)/(\rho_c R)$  – безразмерная энтропия единицы объема;  $\Delta\bar{p} = (\rho/\rho_c) - 1$  – приведенная молярная плотность;  $\tau = (T/T_c) - 1$  – приведенная температура;  $\Delta\bar{\mu}_j = (\mu_j - \mu_{jc})/(RT_c)$  – приведенные химические потенциалы компонентов.

В выражениях (2) уравнение состояния представлено как набор разложений термодинамических величин по параметрам базовой модельной системы, на которой основана флуктуационная теория фазовых переходов [5, 20]. Базовая модель характеризуется тремя интенсивными величинами (полями):  $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$ . Поля  $h_1$  и  $h_2$  рассматриваются как независимые переменные, а поле  $h_3$  является плотностью термодинамического потенциала. Для потенциала  $h_3$  справедливо дифференциальное соотношение  $dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2$ , где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – плотности, сопряженные полям  $h_1$  и  $h_2$ . Коэффициенты разложений  $c_x$  в выражениях (2) не универсальны. Они зависят от концентрации смеси и индивидуальны для конкретной жидкости. Из уравнений (2) видно, что термодинамические поля зависят от плотностей  $\rho$  и  $\varphi_2$  в виде их линейной комбинации  $c_{P\varphi_1}\Delta\bar{p} + c_{P\varphi_2}\varphi_2$ . Как отмечено в работе [18], данная особенность связана с количеством переменных в бинарной системе. Вследствие этого, для бинарной смеси некоторые термодинамические характеристики могут расходиться в критической точке, тогда как в многокомпонентной системе все критические аномалии конечны.

Для анализа возникающей проблемы уравнение состояния (2) выбрано не случайно. Оно существенно проще изоморфных моделей и позволяет рассчитывать различные термодинамические характеристики бинарных жидкостей. При этом в узкой окрестности критической точки уравнение состояния (2) полностью согласуется с флуктуационной теорией околокритической бинарной смеси. В частности, уравнение правильно воспроизводит все хорошо известные теоретические аномалии термодинамических величин для смеси с постоянным составом [13–15].

Рассмотрим, например, поведение коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_{T,x}$  вблизи критической точки. Используя выражения (2), можно определить сингулярное поведение данной величины:

$$\begin{aligned}
\beta_{T,x} &= \rho^{-1} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{1}{\rho RT_c} \left( \frac{\partial \Delta\bar{P}}{\partial \Delta\bar{P}} \right)_{\tau,x} = \\
&= \frac{1}{\rho RT_c} \left( \frac{c_\tau c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots}{c_{P\varphi_1} (c_{\tau h_2} - c_\tau c_{Ph_2}) + \dots} \right).
\end{aligned} \tag{3}$$

Здесь верхние индексы соответствуют однофазной (1) и двухфазной (2) области, причем  $\chi_2^{(1)} = \chi_2 - \chi_{12}^2/\chi_1$ , а  $\chi_2^{(2)} = \chi_2$ . 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. Для околокритических жидких систем удобно использовать параметризацию переменных с помощью линейной модели [21], где параметр  $r$  представляет собой обобщенное расстояние до критической точки. В соответствии с общей теорией фазовых переходов, жидкости относятся к классу универсальности трехмерной модели Изинга. Для данного класса универсальности критические показатели имеют значения  $\alpha = 0.11$ ,  $\beta = 0.325$ ,  $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1.24$  [22]. Поскольку показатель  $\alpha$  мал, восприимчивость  $\chi_2$  имеет “слабую” расходимость. Таким образом, выражение (3) предсказывает слабую расходимость коэффициента  $\beta_{T,x}$ . Это утверждение полностью согласуется с известным результатом для околокритической бинарной смеси [13–15]. Заметим, что слабая расходимость наблюдается в очень узкой окрестности критической точки, которая плохо доступна эксперименту. Вместе с тем наличие расходимости коэффициента изотермической сжимаемости является качественной особенностью, которая имеет место вдоль любого термодинамического пути.

Утверждение о поведении изотермической сжимаемости смеси следует из флуктуационной теории. Для производной вдоль изотермы из выражения (3) следует, что

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,x} &= RT_c \left( \frac{\partial \Delta\bar{P}}{\partial \Delta\bar{p}} \right)_{\tau,x} = \\
&= RT_c \left( \frac{c_{P\varphi_1} (c_{\tau h_2} - c_\tau c_{Ph_2}) + \dots}{c_\tau c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots} \right).
\end{aligned} \tag{4}$$

Таким образом, производная  $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}$  пропорциональна  $1/\chi_2^{(1,2)} \propto r^\alpha$  и обращается в нуль в критической точке бинарной смеси  $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}^{(c)} = 0$ . Кроме того, из уравнения состояния (2) нетрудно получить выражения для пограничных линий околокритической смеси в координатах  $P$ – $T$  и  $P$ – $\rho$ :

$$\Delta \bar{P} = \frac{1}{c_\tau} \tau + \dots, \quad \Delta \bar{P} = c_{P\varphi_1} \Delta \bar{p} + \dots \quad (5)$$

Вид пограничных линий зависит от знаков коэффициентов  $c_\tau$  и  $c_{P\varphi_1}$ . Если  $c_\tau < 0$ , а  $c_{P\varphi_1} > 0$ , то возникает ситуация, представленная на рис. 4. Значит, из уравнения состояния бинарной смеси (2) возникает проблема несоответствия поведения критической изотермы и формы пограничной линии в  $P$ - $p$ -координатах.

Простейший анализ показывает два варианта устранения проблемы. Например, можно предположить, что производная вдоль пограничной линии смеси зануляется в критической точке:  $(\partial P / \partial p)_{\text{пл}}^{(c)} = 0$ . Как видно из выражений (5), подобная особенность возможна при условии  $c_{P\varphi_1} = 0$ . Однако из выражений (3) и (4) следует, что наложение такого условия меняет аномалию коэффициента сжимаемости и поведение критической изотермы. Кроме того, данное предположение расходится с существующими представлениями о форме фазовых диаграмм бинарных систем [16, 23].

Более естественным является условие, чтобы коэффициент перед расходящейся восприимчивостью  $\chi_2^{(1,2)}$  в выражении (3) обращался в нуль. Действительно, если

$$c_{P\varphi_2} = 0, \quad (6)$$

то коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_{T,x}$  в критической точке оказывается конечным, а производная вдоль критической изотермы не обращается в нуль в точке фазового перехода.

Заметим, что вследствие условия (6) изменяются предсказания о критическом поведении термодинамических характеристик. Так, используя уравнение (2), для изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и изобарной теплоемкости  $C_{P,x}$  получаем

$$\begin{aligned} C_{p,x} &\propto \left( \frac{\partial \Delta \bar{S}}{\partial \tau} \right)_{\Delta \bar{p},x} = \frac{c_{s\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{sh_2} + \dots}{c_\tau c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots}, \\ C_{P,x} &\propto \left( \frac{\partial \Delta \bar{S}}{\partial \tau} \right)_{\Delta \bar{P},x} = \\ &= \frac{(c_{s\varphi_2} c_{P\varphi_1} - c_{P\varphi_2} c_{s\varphi_1}) \chi_2^{(1,2)} + (c_{P\varphi_1} c_{sh_2} - c_{s\varphi_1} c_{Ph_2}) + \dots}{c_{P\varphi_1} (c_{\tau h_2} - c_\tau c_{Ph_2}) + \dots}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из выражений (7) следует, что в критической точке величина  $C_{p,x}$  является конечной, а  $C_{P,x}$  расходится. Этот результат согласуется с имеющимися предсказаниями флуктуационной теории о поведении теплоемкостей [13–15]. Однако если выполняется условие (6), то изохорная теплоемкость приобретает расходимость в критической точке

$$C_{p,x} \propto \frac{c_{s\varphi_2}}{c_{\tau h_2}} \chi_2^{(1,2)} \propto r^{-\alpha},$$

тогда как изобарная теплоемкость сохраняет прежнюю аномалию  $C_{P,x} \propto$

$\propto \frac{c_{s\varphi_2}}{(c_{\tau h_2} - c_\tau c_{Ph_2})} \chi_2^{(1,2)} \propto r^{-\alpha}$ . Такое поведение изохорной теплоемкости не противоречит эксперименту. Более того, наличие расходимости может улучшить описание экспериментальных данных [14, 15, 24]. Отметим, что, как следует из выражений (7), если в дополнение к условию (6) выполняется условие

$$c_{s\varphi_2} = 0, \quad (8)$$

то обе теплоемкости  $C_{p,x}$  и  $C_{P,x}$  в критической точке становятся конечными величинами.

Подробное обсуждение вида критического поведения термодинамических величин бинарной смеси требует тщательного анализа имеющихся данных измерений, что выходит за рамки работы. Цель данной работы состоит в том, чтобы обозначить наличие проблемы в описании околоскритической бинарной смеси и предложить способ ее устранения. Заметим только, что статус условий (6) и (8) различается. Наложение условия (6) устраняет дефект в теории критических явлений бинарных смесей. Это необходимая коррекция уравнения состояния околоскритической бинарной смеси. Условие (8) не является необходимым, но влияет на поведение теплоемкостей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности поведения околоскритической бинарной смеси, предсказываемые флуктуационной теорией фазовых переходов. В соответствии с теорией производная  $(\partial P / \partial p)_{T,x}$  вдоль изотермы должна обращаться в нуль в критической точке жидкость–пар. Показано, что такое поведение изотермы не согласуется с формой  $P$ - $p$  пограничной линии бинарной смеси, если критическая плотность меньше плотности в точке максимального давления.

Данное противоречие рассмотрено с помощью уравнения состояния околоскритической смеси (2). Для устранения противоречия на коэффициенты уравнения состояния может быть наложено условие (6). Это условие не влияет на общий вид фазовых диаграмм бинарной смеси, но приводит к изменению формы уравнения состояния. Вследствие этого предсказываемые критические аномалии некоторых термодинамических характеристик бинарной смеси изменяются. В частности, изохорная теплоемкость  $C_{p,x}$  в критической точке становится расходящейся величиной, тогда как изобарная теплоемкость  $C_{P,x}$  сохраняет прежнюю аномалию. Подобное поведение не противоречит данным эксперимента, хотя аккуратное сравнение требует дополнительного исследования. Заметим, что в рамках подобного исследования необходимо рассмотреть возможность наложения условия (8) в уравнении состояния (2).

Отметим также, что проблема, связанная с поведением критической изотермы, не является единственной. Еще одна проблема относится к поведению критической изохоры. Как следует из уравнений (2), производная вдоль критической изохоры  $(\partial P/\partial T)_{p,x}^{(c)}$  в точке фазового перехода совпадает с производной  $(\partial P/\partial T)_{пл}^{(c)}$  вдоль пограничной линии. Если критическая точка на  $P-T$  диаграмме находится между точками максимального давления и максимальной температуры, в точке перехода имеет место условие  $(\partial P/\partial T)_{p,x}^{(c)} = (\partial P/\partial T)_{пл}^{(c)} < 0$ . Значит, для бинарной смеси в узкой окрестности критической точки на изохоре рост температуры должен сопровождаться снижением давления. Эта особенность критической изохоры отмечалась ранее в работе [17]. Хотя подобное поведение не запрещено существующей теорией, оно не наблюдалось экспериментально. Существенно, что данная проблема также устраняется наложением условия (6).

Таким образом, в работе обозначен дефект флуктуационной теории фазовых переходов околокритических бинарных смесей и предложен способ его устранения. Показано, что при описании двухкомпонентных смесей в теории возникает проблема, связанная с занулением производной  $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}$  в критической точке жидкость–пар. Учитывая общность теории, описанная проблема должна проявляться для аналогичных систем, например в ионных растворах. Возможные корреляции с другими физическими системами требуют дополнительных исследований. Такие исследования представляют собой самостоятельные задачи, которые выходят за рамки данной публикации.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М. и др.* Исследования неконгруэнтного испарения в продуктах высокотемпературного нагрева диоксида урана // Изв. РАН. Сер. Энергетика. 2011. № 5. С. 115.
2. *Hempel M., Dexheimer V., Schramm S., Iosilevskiy I.* Non-congruence of the Nuclear Liquid-gas and the Deconfinement Phase Transitions // Phys. Rev. C. 2013. V. 88. P. 014906.
3. *Fisher M.E.* Scaling, Universality and Renormalization Group Theory // Critical Phenomena Lecture Notes in Physics / Ed. Nahne F.J.W. V. 186. Berlin: Springer, 1982. P. 139.
4. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 296 с.
5. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
6. *Levelt Sengers J.M.H., Harvey A.H., Wiegand S.* Ionic Fluids near Critical Points and at High Temperatures // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 5(II). P. 805.
7. *Stroev N., Iosilevskiy I.* The Simplest Model for Non-congruent Fluid-fluid Phase Transition in Coulomb Systems // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012078.
8. *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.
9. *Anisimov M.A., Kiselev S.B.* Universal Crossover Approach to Description of Thermodynamic Properties of Fluids and Fluid Mixtures // Soviet Technology Reviews: Section B. Thermal Physics Reviews / Eds. Sheindlin A.E., Fortov V.E. V. 3. Harwood Acad. Publ., 1992. 121 p.
10. *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.
11. *Economou I.G.* Cubic and Generalized van der Waals Equations of State // Applied Thermodynamics of Fluids. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 53.
12. *Lemmon E.W., Span R.* Multi-parameter Equations of State for Pure Fluids and Mixtures // Applied Thermodynamics of Fluids. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 394.
13. *Saam W.F.* Thermodynamics of Binary Systems near the Liquid-gas Critical Point // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1461.
14. *Анисимов М.А.* Исследование критических явлений в жидкостях // УФН. 1974. Т. 114(2). С. 249.
15. *Sengers Y.V., Levelt Sengers J.M.H.* Thermodynamic Behavior of Fluids near the Critical Point // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 189.
16. *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.
17. *Беляков М.Ю., Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Куликов В.Д.* Термодинамические свойства многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость–пар // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. С. 351.
18. *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.
19. *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 Equil. 2020. V. 518. P. 112630.
20. *Phase Transitions and Critical Phenomena* / Eds. Domb C., Green M.S. V. 6. N.Y.: Academic, 1976. P. 575.
21. *Hohenberg P.C., Barmatz M.* Gravity Effects near Gas-liquid Critical Point // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 289.
22. *Liu A.J., Fisher M.E.* The Three-dimensional Ising Model Revised Numerically // Phys. A. 1989. V. 156. P. 35.
23. *Rainwater J.C.* Asymptotic Expansions for Constant-composition Dew-bubble Curves near the Critical Locus // Int. J. Thermophys. 1989. V. 10. P. 357.
24. *Brown G.R., Meyer H.* Study of the Specific Heat of a He<sub>3</sub>-He<sub>4</sub> Mixture near its Gas-liquid Critical Point // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 1578.