

Исследование интенсивности рассеяния света на пограничной кривой бинарной смеси в рамках теории скейлинга

В.Д. Куликов

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва
E-mail: kulikov@ipng.ru

Аннотация. В рамках теории скейлинга (scaling theory) и принципа изоморфизма критических явлений в смесях получено простое аналитическое выражение для интенсивности рассеяния света в бинарной смеси на пограничной кривой в широкой окрестности критической точки жидкость–газ. Полученное условие применимости выражения для интенсивности рассеяния как явной функции температуры или плотности говорит об адекватности ее применения для описания имеющихся экспериментальных данных бинарной смеси метан–пентан. Показано, что экспериментальные данные и теория хорошо согласуются друг с другом. В результате процедуры оптимизации были найдены значения критической температуры и плотности смеси.

Ключевые слова: интенсивность рассеяния света, пограничная кривая, критическая точка жидкость–газ, теория скейлинга, критические индексы, принцип изоморфизма в смесях.

Для цитирования: Куликов В.Д. Исследование интенсивности рассеяния света на пограничной кривой бинарной смеси в рамках теории скейлинга // Актуальные проблемы нефти и газа. 2021. Вып. 1(32). С. 16–25. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art2>

Экспериментальные методы, основанные на измерении интенсивности рассеяния света, являются мощным инструментом исследования фазовых переходов в жидкостях. Было установлено, что интенсивность рассеяния аномально возрастает в окрестности критических точек жидкость–газ при переходе из однофазного в двухфазное состояние.

Необходимо отметить, что изучению этого весьма яркого явления, получившего название критической опалесценции, в основе которой лежат сильно развитые флуктуации плотности компонентов смеси, посвящено огромное число работ. Уникальность критической опалесценции заключается в

том, что в смесях она не только не ослабляется, но, напротив, становится сильнее.

Здесь уместно заметить, что аномальное околокритическое поведение измеряемых термодинамических величин в чистых жидкостях выражено сильнее, чем в смесях. Например, изохорная теплоемкость, расходящаяся в критической точке чистой жидкости, в смеси становится конечной величиной, т.е. ее сингулярное поведение подавляется. Изотермическая сжимаемость, сильно расходящаяся в критической точке чистой жидкости, расходитя слабо в окрестности критической точки жидкость–газ смеси и т.д.

Величина интенсивности рассеяния в жидкости пропорциональна коррелятору диэлектрической проницаемости жидкости:

$$I_{scatt} = \text{const} \langle \delta\epsilon(\vec{q})\delta\epsilon(-\vec{q}) \rangle, \tag{1}$$

где $|\vec{q}| = 4\pi n / \lambda \sin(\vartheta/2)$ – величина волнового вектора рассеяния, ϵ – диэлектрическая проницаемость смеси, λ – длина волны падающего света, n – показатель преломления среды, ϑ – угол рассеяния, $\delta\epsilon$ представляет собой флуктуации диэлектрической проницаемости ϵ .

Если рассматривать диэлектрическую проницаемость ϵ как функцию молярной плотности смеси ρ , температуры T и разности химических потенциалов компонентов $\mu = \mu_2 - \mu_1$, то в этом наборе переменных единственной сильно

флуктуирующей величиной является плотность смеси. Таким образом, если оставить только главный вклад в интенсивность рассеяния от флуктуаций плотности, то можно написать следующее выражение:

$$I_{scatt} = \text{const} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right)_{T,\mu}^2 \langle \delta\rho(\vec{q})\delta\rho(-\vec{q}) \rangle + I_{BG}, \tag{2}$$

причем производная $(\partial\epsilon/\partial\rho)_{T,\mu}$ ведет себя регулярным образом, а I_{BG} содержит вклады от не критического рассеяния, т.е. является малой поправкой к главному члену.

Для коррелятора плотности $\langle \delta\rho(\vec{q})\delta\rho(-\vec{q}) \rangle$ обычно используется приближение Орнштейна–Цернике:

$$\langle \delta\rho(\vec{q})\delta\rho(-\vec{q}) \rangle = \rho^2 \left(\frac{\partial\rho}{\partial P} \right)_{T,\mu} \frac{RT}{1 + (qr_c)^2}, \tag{3}$$

где R – универсальная газовая постоянная, r_c – корреляционная длина, а производная $(\partial\rho/\partial P)_{T,\mu}$ представляет собой аналог изотермической сжимаемости в бинарной смеси.

В рамках масштабной теории (скейлинга) и принципа изоморфизма критических явлений в смесях [1] можно написать:

$$r_c = r_0 |t|^{-\nu}; \quad RT_c \left(\frac{\partial\rho}{\partial P} \right)_{T,\mu} \approx \left[\Gamma_0^{(-)} |t|^{-\gamma} (1 + \Gamma_1 |t|^\Delta) \pm b_2 \beta B_0 |t|^{\beta-1} \right]. \tag{4}$$

Здесь $\nu = 0,63$, $\gamma = 1,24$, $\beta = 0,325$ – универсальные критические индексы, одинаковые для различных жидкостей,

тогда как амплитуды r_0 , B_0 , $\Gamma_0^{(-)}$ и Γ_1 зависят от системы, т.е. являются не универсальными.

В уравнении (4) учтена первая неасимптотическая поправка с амплитудой Γ_1 и критическим индексом Вегнера $\Delta = 0,51$. Коэффициент b_2 – это так называемый коэффициент перемешивания термодинамических полей. В однокомпонентной жидкости он определяет сингулярный диаметр кривой сосуществования жидкой и газовой фаз в переменных плотность–температура. Заметим, что величина сжимаемости в жидкой и газовой фазе разная, знак «+»

в уравнении (4) относится к газовой фазе, а знак «-» – соответственно к жидкой фазе. Наконец, переменная t , определяющая околоскритическое поведение, есть $|t| = |\tau(\mu)| = 1 - T/T_c(\mu)$. В соответствии с принципом изоморфизма критических явлений в смесях критическая температура смеси T_c , также как критические давление P_c и плотность ρ_c , зависят от разности химических потенциалов компонентов μ .

Выражение (2) с учетом (4) удобно переписать в следующем виде:

$$I_{scat} = I_0 \frac{[\Gamma_0(1 + \Gamma_1 |t|^\Delta) \pm b_2 \beta B_0 |t|^{\beta\delta-1}]}{|t|^\gamma + (qr_0)^2} + I_{BG} \quad (5)$$

Здесь был введен универсальный критический индекс $\delta = 1 + \gamma/\beta \approx 4,815$ и использовано соотношение $\gamma \approx 2\nu$. Поскольку эксперимент проводится при постоянном среднем составе смеси x , а не при фиксированной величине химического потенциала μ , нужно перейти от $\mu = const$ к фиксированному составу смеси $x = const$.

Основной целью данной работы является получение максимально простого выражения для интенсивности рассеяния, которое бы адекватно описывало имеющиеся экспериментальные данные. В частности, мы имеем данные по интенсивности рассеяния света на пограничной кривой бинарной смеси метан–пентан [2].

Начнем с уравнения пограничной кривой (DBC), которое было получено в работе [3]:

$$K_1(x)K_2(x)\varphi_1(t_{DBC}) - R \frac{dT_c}{d\mu} K_2(1 - b_2 K_0(x))\varphi_2(t_{DBC}) + (1 - K_2 D(x))t_{DBC} + \tau(x) = 0, \quad (6)$$

где $\tau(x) = T/T_c(x) - 1$, а скейлинговые плотности $\varphi_1(t_{DBC})$ и $\varphi_2(t_{DBC})$ на DBC равны $\varphi_1(t_{DBC}) = \pm B_0(x)|t_{DBC}|^\beta$ (знак «+» относится к жидкой фазе, а «-» – к газовой фазе) и $\varphi_2(t_{DBC}) = -A_0^{(-)}(x)/(1 - \alpha)|t_{DBC}|^{1-\alpha}$.

Кроме того, здесь были введены следующие параметры:

$$K_0(x) = \frac{1}{\rho_c R} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cc} - \frac{dP_c}{dT_c} \right]; \quad K_1(x) = K_0(x)R \frac{dT_c}{d\mu}; \quad K_2(x) = \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx} \quad (7)$$

Уравнение (6) связывает экспериментально измеряемую величину $\tau(x)$ с параметрической переменной $|t| = |\tau(\mu)|$ на пограничной кривой. Нам же

нужно, наоборот, выразить t через $\tau(x)$. Будем искать приближенное решение уравнения (6) в виде ряда $t = t_1 + t_2 + \dots$, тогда в главном порядке имеем:

$$K_1 K_2 \varphi_1(t_{DVC}) + \tau(x) = 0 \quad \text{или} \quad |t_1| = |\tau(\mu_{DVC})^{(1)}| \approx \left(\frac{|\tau(x)|}{X_B} \right)^{1/\beta}, \quad (8)$$

где $X_B = B_0(x)K_1 K_2$.

Следующее приближение задается уравнением:

$$\pm X_B |t_1 + t_2|^\beta + \tilde{X}_A |t_1|^{1-\alpha} + (1 - K_2 D(x)) |t_1| + \tau(x) = 0, \quad (9)$$

где

$$X_A = RT_c(dx_c/d\mu) A_0^{(-)} K_2^2(x) = x(1-x) A_0^{(-)} K_2^2(x); \quad \tilde{X}_A = (1 - b_2 K_0) X_A.$$

Здесь было использовано условие на линии критических точек, так называемое «critical line condition», которое дает $dx_c/d\mu \approx x(1-x)/RT_c(x)$ [4].

Поскольку в двухфазной области величина $t < 0$, то $|t_1 + t_2| = -(t_1 + t_2) = |t_1| - t_2$ и можно написать:

$$|t_1 + t_2|^\beta = [-(t_1 + t_2)]^\beta = [(-t_1)(1 + t_2/t_1)]^\beta = (-t_1)^\beta \left(1 + \frac{t_2}{t_1} \right)^\beta \approx |t_1|^\beta \left(1 - \beta \frac{t_2}{|t_1|} \right),$$

следовательно,

$$\pm X_B |t_1|^\beta \left(1 - \beta \frac{t_2}{|t_1|} \right) + \tilde{X}_A |t_1|^{1-\alpha} + (1 - K_2 D(x)) |t_1| + \tau(x) = 0$$

или

$$\pm \beta X_B \frac{t_2}{|t_1|^{1-\beta}} = \tilde{X}_A |t_1|^{1-\alpha} + (1 - K_2 D(x)) |t_1| \rightarrow t_2 = \pm \frac{1}{\beta X_B} \left(\tilde{X}_A |t_1|^{\beta+\gamma} + (1 - K_2 D(x)) |t_1|^{2-\beta} \right).$$

Таким образом, в этом приближении мы имеем:

$$|t_{DVC}| \approx \left(\frac{|\tau(x)|}{X_B} \right)^{1/\beta} \mp \frac{1}{\beta X_B} \left(\tilde{X}_A \left(\frac{|\tau(x)|}{X_B} \right)^\delta + (1 - K_2 D(x)) \left(\frac{|\tau(x)|}{X_B} \right)^{\frac{2-\beta}{\beta}} \right), \quad (10)$$

где $2/\beta - 1 \approx 5,154$.

Условием применимости данного приближения является $|t_1| \gg |t_2|$, т.е.

$$\left(\frac{|\tau(x)|}{X_B}\right)^{1/\beta} \gg \frac{\tilde{X}_A}{\beta X_B} \left(\frac{|\tau(x)|}{X_B}\right)^\delta \left(1 + \frac{(1 - K_2 D(x)) \left(\frac{|\tau(x)|}{X_B}\right)^{\frac{\alpha}{\beta}}}{\tilde{X}_A}\right). \quad (11)$$

Если пренебречь поправкой, пропорциональной $(|\tau(x)|/X_B)^{\frac{\alpha}{\beta}}$, то это условие сводится к следующему неравенству:

$$|\tau(x)| \ll X_B \left(\frac{\beta X_B}{\tilde{X}_A}\right)^{\beta\delta-1} \quad \text{или} \quad |\tau(x)| \ll x(1-x)B_0 K_0 K_2^2 \left(\frac{\beta B_0 K_0}{(1-b_2 K_0)A_0^{(-)}}\right)^{\beta\delta-1}. \quad (12)$$

Из уравнения (10) следует, что поправка к главному приближению имеет высокий порядок малости по переменной $|\tau(x)|/X_B$, поэтому можно ожидать, что главное приближение будет достаточно

хорошо описывать эксперимент в широкой области температур.

Аналогичным образом можно получить выражение для интенсивности рассеяния в зависимости от плотности смеси на пограничной кривой.

Воспользуемся уравнением, полученным в работе [5], которое связывает плотность на DBC с параметрической переменной t :

$$\frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1 = a_1(x)\varphi_1 + (b_2 a_1(x) + x(1-x)K_2(x)K_3(x))\varphi_2 + (K_3(x)D - d_1)|t|, \quad (13)$$

где

$$a_1(x) = 1 - K_1(x)K_3(x); \quad K_3(x) = \rho_c^{-1}(d\rho_c(x)/dx).$$

Коэффициент d_1 появляется из регулярной части плотности.

Будем опять искать приближенное решение (13), тогда в главном порядке, оставляя только φ_1 , получим:

$$\rho/\rho_c(x) - 1 = \pm a_1(x)B_0 |t_1|^\beta \Rightarrow |t_1| = \left(\frac{|\rho/\rho_c(x) - 1|}{a_1(x)B_0}\right)^{1/\beta}. \quad (14)$$

Следующее приближение дает:

$$\pm a_1(x)|t_1|^\beta \left(1 - \beta \frac{t_2}{|t_1|}\right) - \left(b_2 a_1(x) \frac{A_0^{(-)}}{1-\alpha} + X_A \frac{K_3}{K_2}\right) |t_1|^{1-\alpha} + (K_3 D - d_1)|t_1| = \frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1$$

или

$$t_2 = \pm \frac{1}{\beta a_1(x)} \left(\left[b_2 a_1(x) \frac{A_0^{(-)}}{1-\alpha} + X_A \frac{K_3}{K_2} \right] |t_1|^{\beta+\gamma} + (d_1 - K_3 D(x)) |t_1|^{2-\beta} \right) \quad (15)$$

Окончательно в этом приближении имеем:

$$|t| = \left(\frac{|\Delta\rho|}{a_1 \rho_c B_0} \right)^{1/\beta} \mp \frac{1}{\beta a_1} \left(\frac{|\Delta\rho|}{a_1 \rho_c B_0} \right)^\delta \left[X_A \frac{K_3}{K_2} + b_2 \frac{a_1 A_0^{(-)}}{1-\alpha} + (d_1 - K_3 D(x)) \left(\frac{|\Delta\rho|}{a_1 \rho_c B_0} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} \right], \quad (16)$$

где $\Delta\rho = \rho - \rho_c(x)$.

Условие применимости данного приближения:

$$\left(\frac{|\Delta\rho|}{a_1 \rho_c B_0} \right)^{1/\beta} \gg \frac{X_A K_3}{\beta a_1 K_2} \left(\frac{|\Delta\rho|}{a_1 \rho_c B_0} \right)^\delta \Rightarrow \frac{|\Delta\rho|}{\rho_c} \ll a_1 B_0 \left(\frac{\beta a_1}{x(1-x) A_0^{(-)} K_2 K_3} \right)^{\frac{1}{\beta\delta-1}}. \quad (17)$$

Интересно построить и сравнить точную зависимость $t = t(\tau(x))$, полученную из (6), и приближенные зависимости, найденные из (8) и (10). Это можно сделать, если воспользоваться критическим локусом смеси

метан–пентан $T_c(x)$, $P_c(x)$ и $\rho_c(x)$, который был получен ранее в работе [6], некоторыми параметрами, найденными там же, и кроме того, величинами амплитуд $A_0^{(-)}$, имеющимися в работе [7].

Например, используя линейное правило смешения для амплитуд, имеем:

$$B_0(x) = B_0^{(1)}(1-x) + B_0^{(2)}x,$$

$$\text{где } B_0^{(1)} = 1,52, B_0^{(2)} = 1,76, A_0^{(-)}(x) = 8,97(1-x) + 18,89x,$$

а также параметры модели:

$$\text{регулярные части плотности } d_1(x) = -0,733(1-x) - 0,6x,$$

$$\text{плотности второго компонента } D(x) = 0,133x(1-x)$$

$$\text{и величины } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cc}^c = 0,144(1-x) + 0,05x,$$

являющейся аналогом производной вдоль кривой сосуществования для смеси.

На рис. 1 показаны результаты сравнения зависимостей $t = t(\tau(x))$, вытекающих из численного решения уравнения (6) и приближенных зависимостей (8) и (10). Из рисунка

следует, что приближенные решения довольно точно соответствуют численному решению уравнения (6) в экспериментально исследованной области.

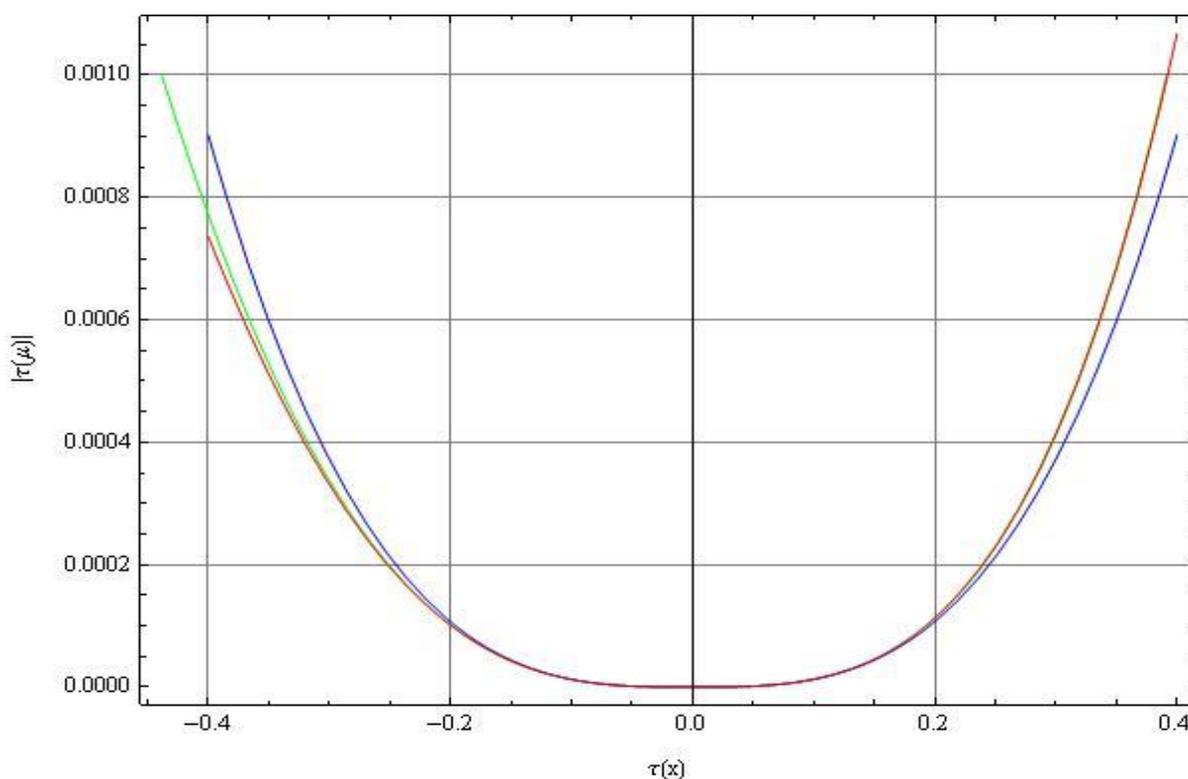


Рис. 1. Сравнение зависимостей $t = t(\tau(x))$, полученных в результате решения численного уравнения (6), и приближенных зависимостей (8) и (10) при концентрации пентана $x = 0,182$ м.д.

- — численное решение уравнения (6)
- — приближенное решение $t_1 = t(\tau(x))$
- — приближенное решение с учетом поправки второго порядка $t_1 + t_2 = t(\tau(x))$

В работе [2] исследовалась бинарная смесь метан–пентан (мольная концентрация пентана составляла 0,182 мольных долей). В частности, были получены данные по интенсивности рассеяния на пограничной кривой смеси в зависимости от температуры и плотности. На рис. 2 и 3 показаны результаты обработки экспериментальных

точек с использованием теоретической зависимости интенсивности рассеяния (5), с учетом соотношений (8) и (16).

Как видно из этих рисунков, предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные во всем интервале температур (~ 52 К) и плотностей ($\sim 0,1$ г/см³).

Заметим, что критическая температура $T_c(x)$ и критическая плотность $\rho_c(x)$ смеси в этом подходе были подгоночными параметрами.

Найденные в результате оптимизации критические параметры: $T_c(x) = 287,31$ К и $\rho_c(x) = 0,308$ г/см³.

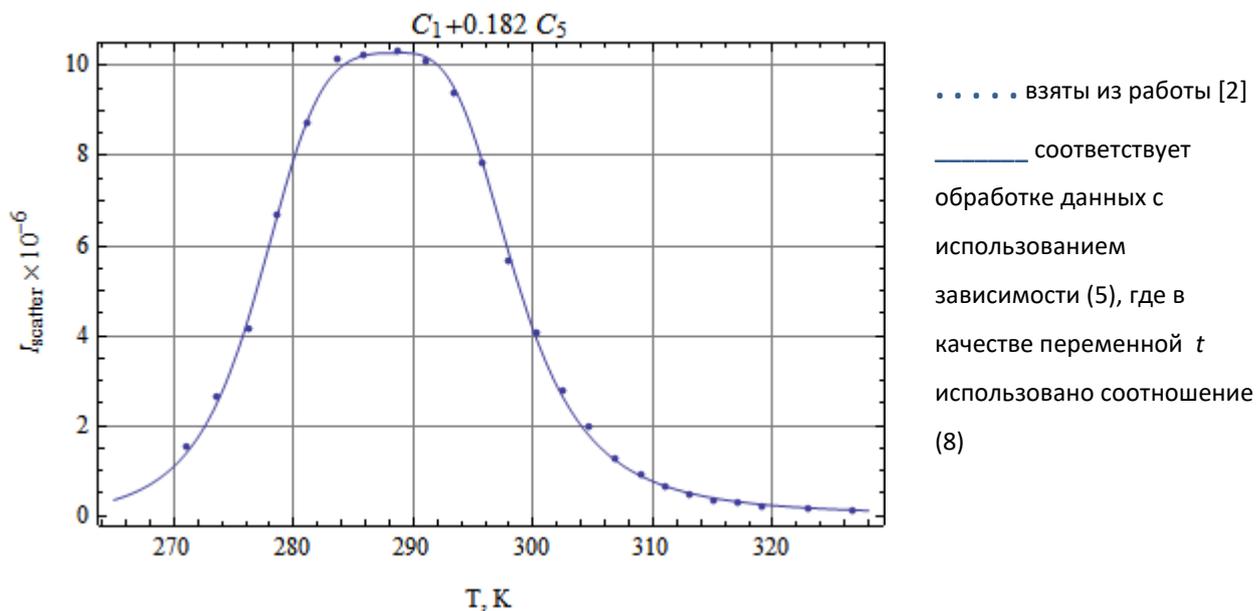


Рис. 2. Интенсивность рассеяния света $I_{scatter}$ на пограничной кривой бинарной смеси метан–пентан ($C_1+0,182 C_5$) как функция температуры T

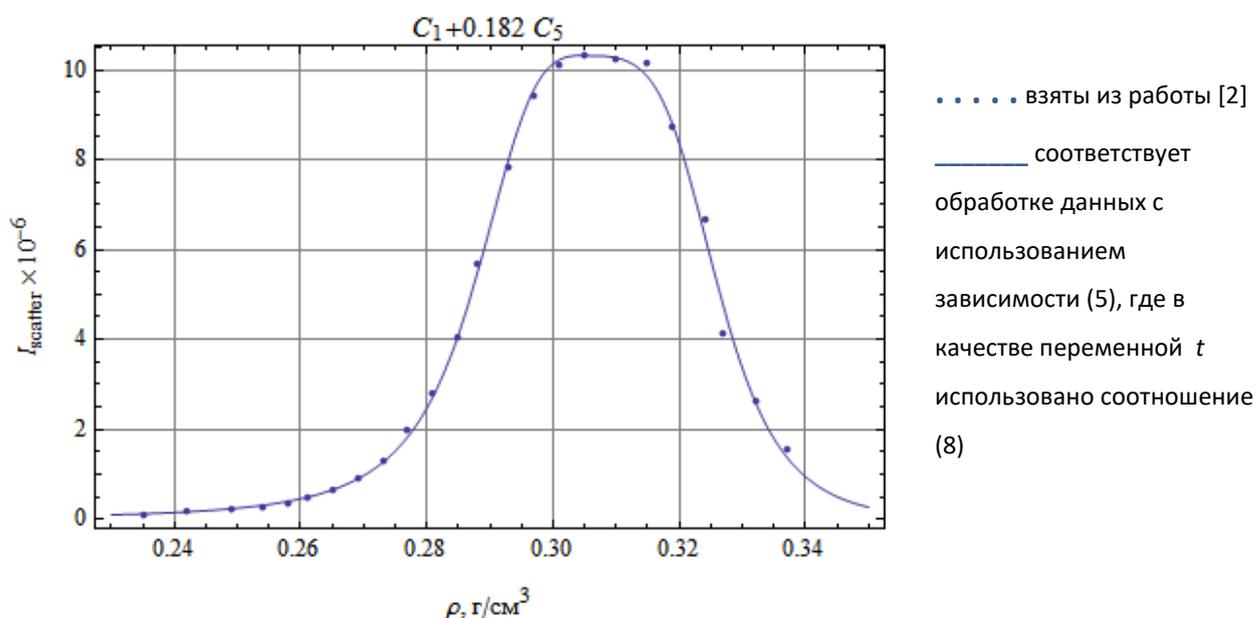


Рис. 3. Интенсивность рассеяния света $I_{scatter}$ на пограничной кривой бинарной смеси метан–пентан ($C_1+0,182 C_5$) как функция средней плотности смеси ρ

Выводы

В рамках теории скейлинга было получено простое выражение для интенсивности рассеяния света на пограничной кривой бинарной смеси. При этом оказалось, что уже первое приближение позволяет описывать экспериментальные данные с хорошей точностью, а поправки к этому решению оказываются высокого порядка по $\tau(x)$ и не влияют существенно на точность описания данных. При обработке данных с использованием

теоретической зависимости удается установить значения критической температуры и плотности.

Необходимо отметить, что хотя предложенный подход разработан для описания бинарной смеси, он остается справедливым и для смесей с большим числом компонентов. При этом структура выражений остается неизменной, изменяется вид параметров, входящих в выражение для интенсивности, но при описании эксперимента их нужно рассматривать в качестве подгоночных.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей, моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А19-119030690057-5).

Литература

1. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. Изоморфизм критических явлений // ЖЭТФ. 1971. Т.60, № 3. С.1117–1130.
2. Поднек В.Э., Воронов В.П., Кияченко Ю.Ф., Сирота А.С. Сравнительный анализ эффективности оптического и калориметрического методов изучения околокритического состояния углеводородных систем // Актуальные проблемы нефти и газа. 2020. Вып. 4(31). С. 37–61. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4>
3. Городецкий Е.Е., Куликов В.Д., Федюнина Л.В., Анисимов М.А. Изоморфное описание двухфазной области околокритических бинарных растворов // ЖЭТФ. 1997. Т. 111, № 1. С. 120–126.
4. Anisimov M.A., Sengers J.V. On the choice of a hidden field variable near the critical point of fluid mixtures // Physics Letters A. 1992. Vol. 172, No. 3. P. 114–118. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90968-R](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90968-R)
5. Куликов В.Д., Беляков М.Ю. Параметрические уравнения изоплер бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–пар // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Вып. 2(17). С. 13. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-17.art13>
6. Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D. et al. Phase behavior of methane-pentane mixture in bulk and in porous media // Transport in Porous Media. 2003. Vol. 52, No. 2. P. 123–140. <https://doi.org/10.1023/A:1023572003514>
7. Anisimov M.A., Thoen J. Heat capacities in the critical region // Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. Chapter 14. P. 307–328. <https://doi.org/10.1039/9781847559791-00307>

The study of light-scattering intensity on the dew–bubble curve of a binary mixture in the framework of scaling theory

V.D. Kulikov

Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow
E-mail: kulikov@ipng.ru

Abstract. In the framework of scaling theory and the principle of isomorphism of critical phenomena in mixtures, the analytical expression for the light-scattering intensity in a binary fluid mixture has been obtained in rather wide vicinity of its liquid–gas critical point. The deduced validity condition for the light-scattering intensity as an explicit function of temperature or density reveals the adequacy of the description of the obtained experimental data for the methane–pentane binary mixture. The good agreement between the theory and the experiment has been demonstrated. The critical temperature and density values were obtained as a result of optimization procedure.

Keywords: light-scattering intensity, dew–bubble curve, liquid–gas critical point, scaling theory, critical exponents, isomorphism principle in mixtures.

Citation: *Kulikov V.D.* The study of light-scattering intensity on the dew–bubble curve of a binary mixture in the framework of scaling theory // *Actual Problems of Oil and Gas*. 2021. Iss. 1(32). P. 16–25. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art2> (In Russ.).

References

1. *Anisimov M.A., Voronel' A.V., Gorodetskii E.E.* Isomorphism of critical phenomena // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1971. Vol. 33, No. 3. P. 605–612.
2. *Podnek V.E., Voronov V.P., Kiyachenko Yu.F.* Comparative analysis of the efficiency of optical and calorimetric methods for studying the near-critical state of hydrocarbon mixtures // *Actual Problems of Oil and Gas*. 2020. Iss. 4(31). P. 37–61. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4> (In Russ.).
3. *Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Fedyunina L.V., Anisimov M.A.* Isomorphic description of the two-phase region of near-critical binary mixtures // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1997. Vol. 84, No. 4. P. 66–69. <https://doi.org/10.1134/1.558153>
4. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* On the choice of a hidden field variable near the critical point of fluid mixtures // *Physics Letters A*. 1992. Vol. 172, No. 3. P. 114–118. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90968-R](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90968-R)
5. *Kulikov V.D., Belyakov M.Yu.* Parametric equations of isopleths in binary mixture in the vicinity of vapor–liquid critical point // *Actual Problems of Oil and Gas*. 2017. Iss. 2(17). P. 13. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-17.art13> (In Russ.).
6. *Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D.* et al. Phase behavior of methane–pentane mixture in bulk and in porous media // *Transport in Porous Media*. 2003. Vol. 52, No. 2. P. 123–140. <https://doi.org/10.1023/A:1023572003514>
7. *Anisimov M.A., Thoen J.* Heat capacities in the critical region // *Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. Chapter 14. P. 307–328. <https://doi.org/10.1039/9781847559791-00307>