

УДК 532.593

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГЕЛИЯ, НЕОНА, ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ

© 2024 г. А. Б. Медведев

РФЯЦ-ВНИИ экспериментальной физики, г. Саров, Россия

E-mail: postmaster@ifv.vniief.ru

Поступила в редакцию 14.05.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

На основе разработанной ранее модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для индивидуальных веществ построены обновленные термические уравнения состояния гелия, неона, водорода и дейтерия до давлений ~ 200 МПа и температур ~ 1000 К, согласующиеся с экспериментальными данными по изотермическому сжатию с точностью $\sim 1\%$ по плотности (за исключением области вблизи критической точки). Их достоинством является сравнительно небольшое (пять) число свободных параметров. С применением этих уравнений на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для смесей выполнено описание фазовых диаграмм бинарных смесей гелия, неона, водорода и дейтерия друг с другом и некоторыми другими веществами (аргон, метан, двуокись водорода и др.). При использовании одного дополнительного параметра достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом по фазовому равновесию жидкость–газ для большинства названных смесей до давлений ~ 200 МПа. Разработанный подход может быть использован для описания фазовых диаграмм, отличных от рассмотренных бинарных смесей.

DOI: 10.31857/S0040364424050069

ВВЕДЕНИЕ

Представляют значительный интерес экспериментальное изучение и теоретическое моделирование термодинамических свойств и фазовых диаграмм (испарение и другие фазовые переходы) жидких и газообразных бинарных и многокомпонентных смесей. Фазовые переходы в этом случае являются неконгруэнтными (концентрация компонентов сосуществующих фаз различна). Расчетному моделированию таких систем уделяется большое внимание [1–10] и др. Его основу составляет модельное уравнение состояния (УРС) смеси, которое опирается на УРС компонентов. В большинстве случаев эти УРС представляются полуэмпирическими (содержат свободные, подгоночные под эксперимент параметры). Их достоинствами являются адекватность имеющимся экспериментальным данным, простота и малопараметричность.

Настоящая работа посвящена моделированию экспериментальных диаграмм равновесия жидкость–газ (жидкость–пар, РЖП) в бинарных смесях, в состав которых входят He, Ne, H_2 , D_2 . Рассматриваются смеси этих легких веществ

между собой и с некоторыми другими тяжелыми веществами: Ar, CH_4 , CO_2 и др. Для этих смесей имеются экспериментальные данные РЖП в виде зависимостей P – T – x (P – давление, T – температура, x – концентрация в фазе одного из компонентов смеси). При рассматриваемых далее (P , T)-условиях в некоторых из них, кроме РЖП, имеется также равновесие жидкость–жидкость (РЖЖ).

Наиболее адекватное описание экспериментальных P – T – x -зависимостей для смесей He с рядом тяжелых веществ (Ar, CH_4 и др.) было достигнуто в [11], для смесей He, Ne, H_2 , D_2 друг с другом – в [12, 13]. В [11] при моделировании применялось УРС Пенга–Робинсона (ПР) [14], в [12] использовались модификации УРС ПР и УРС Соава–Редлиха–Квонга (СРК) [15]. Уравнения ПР и СРК относятся к виду так называемых кубических УРС, основой которых является уравнение Ван-дер-Ваальса (ВдВ) [16]. Из-за своей относительной простоты и малого количества (единицы) свободных параметров кубические уравнения широко применяются при модельном описании термодинамических свойств и фазовых диаграмм атомарных и молекулярных

веществ и их смесей [16]. Аналогично исходному УРС ВдВ полное давление P в этих УРС является суммой давления отталкивания $P^{\text{rep}} (\geq 0)$, связанного с кинетическим движением частиц, и давления притяжения $P^{\text{att}} (\leq 0)$, обусловленного действием сил межчастичного притяжения. В первом слагаемом, линейно зависящем от T , присутствует присоединенный объем $b = \text{const}$, который отражает размер (неточечность) частиц. При моделировании с помощью кубических УРС определенной бинарной смеси, кроме УРС компонентов, привлекается, как правило (за некоторыми исключениями), один дополнительный параметр притяжения k_{12} , входящий в выражение P^{att} смеси.

Описание смесей в [11, 12] проводилось с учетом следующего обстоятельства. При относительно низких температурах, в частности в области испарения, свойства He , Ne , H_2 , D_2 с помощью стандартных кубических УРС ПР и СРК в их исходном, немодифицированном варианте [14, 15], описываются хуже, чем свойства других веществ [12]. Это приводит, в частности, к неточному описанию на основе таких УРС экспериментальных P – T – x -зависимостей смесей, содержащих H_2 [15], некорректному их воспроизведению для смеси $\text{He} + \text{Ne}$ [17] и др. Данная особенность объясняется влиянием квантовых эффектов на свойства этих легких веществ при низких температурах (в частности, на положение их линий испарения) [11–13]. Поэтому для лучшего описания диаграмм смесей, содержащих He , Ne , H_2 , D_2 , в [11, 12] в стандартную процедуру определения параметров УРС ПР и СРК, применяемую для тяжелых жидкостей и газов (например, для Ar , CH_4 , CO_2), была внесена коррекция.

В [11] хорошее описание экспериментальных P – T – x -зависимостей с помощью УРС ПР получено путем использования в УРС ПР для He свободных параметров, подобранных исходя из значений $T_c = 11.73 \text{ K}$, $P_c = 0.568 \text{ МПа}$ в критической точке перехода жидкость–газ. Они значительно больше реальных 5.195 K , 0.2275 МПа . При моделировании смесей, кроме УРС компонентов, в [11] использовался коэффициент k_{12} . Описание диаграмм в этой работе ограничено $P \approx 20 \text{ МПа}$.

В [12] согласие с экспериментальными данными P – T – x достигнуто благодаря применению построенных в той же работе УРС He , Ne , H_2 , D_2 в формах ПР и СРК, которые описывают их свойства при низких T . Последнее реализовано посредством введения в выражение для давления P^{rep} спадающей зависимости b от T (так в [12] отражено уменьшение роли квантового отталкивания частиц с увеличением T) и внесением изменения в стандартное выражение для P^{att} .

Обе коррекции содержат эмпирические параметры. При описании смесей в [12] использовался коэффициент k_{12} , для смеси $\text{He} + \text{H}_2$ – также дополнительный параметр присоединенного объема l_{12} . Применяемые в данной работе УРС индивидуальных и смесевых веществ ограничены $P \approx 20 \text{ МПа}$.

Кубические УРС ВдВ, ПР и др. имеют следующий недостаток. Вдоль произвольной изотермы, в частности с низким значением T , при увеличении P объем V реальной жидкости уменьшается ($V \rightarrow 0$ при $P \rightarrow \infty$). Кубические УРС при $b = \text{const}$ не отражают этого, поскольку, согласно этим уравнениям, жидкость при любой температуре может быть сжата только до объема $V = b$ (или до плотности $\rho = 1/b$). Их низкотемпературные ($T \rightarrow 0$) изотермы в P – V -координатах практически вертикальны вблизи значения $V = b$. В результате широкая область состояний с объемом $V < b$ (область «сжатия» $\rho > 1/b$) этими УРС не описывается. Введение зависимости $b(T)$ [12] не устраняет этого недостатка. Причем он может проявляться уже при сравнительно малых P . В частности, использованные в [11, 12] УРС ПР для He и H_2 в диапазоне $P = 50$ – 100 МПа при $T < 100 \text{ K}$ являются излишне «жесткими», воспроизводя экспериментальные данные по изотермическому сжатию этих веществ со значительной ($\sim 10\%$) погрешностью по плотности (рис. 1а, 1в). При более высоких P различие еще больше. То же несоответствие переносится на смеси.

Введение в кубические УРС зависимости $b(T)$ приводит к нефизическому (отрицательность) поведению изохорической C_v и изобарической C_p теплоемкости при высоких давлениях [18, 19]. В УРС ПР [12] для He и H_2 на изотермах $T = 20$ – 50 K это проявляется при давлениях в несколько десятков МПа (см. рис. 7 в [12]).

Преодоление недостатков кубических УРС при сохранении их достоинств требует привлечения других модификаций модели ВдВ.

В [13] моделирование бинарных смесей He , Ne , H_2 , D_2 друг с другом выполнялось методом Монте-Карло с применением потенциала межчастичного взаимодействия в форме Ми с квантовой коррекцией Фейнмана–Гиббса первого (вариант Ми–ФГ1) и второго (вариант Ми–ФГ2) порядков. При этом использовались подгоночные параметры k_{12} и l_{12} , ответственные за притяжение и отталкивание между частицами 1 и 2 (в [13] для всех рассматриваемых, кроме двух, смесей $l_{12} = 0$). Используемые при расчетах свободные параметры потенциала компонентов были подобраны в [20] по термодинамическим экспериментальным данным для He , Ne , H_2 , D_2 (в [20] сравнение с экспериментом выпол-

нено до $P \approx 15$ МПа; более высокие P не рассмотрены). Наряду с расчетом диаграмм в P – T – x -координатах, в [13] приводятся также результаты расчетов плотности ρ сосуществующих фаз вдоль линий равновесия (P – T – ρ -диаграмма). Качество описания экспериментальных P – T – x -диаграмм смесей He, Ne, H_2 , D_2 между собой в подходе [13] близко к достигнутому в [12] с помощью УРС ПР с зависимостью $b(T)$. Расчеты в [13] значительно сложнее, чем в [12].

В [21] предложена сравнительно простая модификация модели ВдВ (далее – модель мВдВ), расширяющая ее применимость в область $\rho > 1/b$. В ней $C_V > 0$. В рассматриваемом далее варианте УРС мВдВ для индивидуального вещества содержит пять свободных параметров (в УРС ПР с зависимостью $b(T)$ [12] их семь). Модель мВдВ допускает обобщение для смесей [22–24]. Основной целью настоящей работы является применение модели мВдВ для описания сжимаемости He, Ne, H_2 , D_2 и фазовых диаграмм бинарных смесей на их основе. Ранее эта модель использовалась для расчета P – T – x -зависимостей бинарных смесей H_2 с Ar, N_2 , CH_4 и O_2 [25]. Подход мВдВ так же, как и основанный на кубических УРС, проще метода [13].

МОДЕЛЬНОЕ УРС мВдВ

Термическое УРС ВдВ для 1 моля индивидуального (простого) вещества имеет вид

$$P = \frac{N_A k T}{V - V_C} - a \left(\frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана ($N_A k = R = 8.3145 \times 10^{-3}$ кДж/моль – универсальная газовая постоянная), V – мольный объем, $V_C = b = \text{const}$ – мольный присоединенный объем («собственный» объем частиц, ковалент), $a = \text{const}$ – параметр притяжения.

Уравнение (1) можно записать в форме следующих двух уравнений:

$$P^{\text{rep}} = P^{\text{rep}} + P^{\text{att}}(V), \quad (2)$$

$$P^{\text{rep}} = \frac{N_A k T}{V - V_C}. \quad (3)$$

В общем случае в (2) функция $P^{\text{att}}(V)$ может отличаться от зависимости

$$P^{\text{att}} = -a \left(\frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (4)$$

присутствующей в исходном УРС ВдВ (1).

В модели мВдВ считается, что в (3) $V_C = V_C(P^{\text{rep}})$. Эта функция эмпирическая (задается). По предположению она монотонно убывает с увеличением давления P^{rep} , которое изменяется в диапазоне от 0 до $+\infty$ (малые значения P^{rep}

отвечают разреженному газу, большие – плотной жидкости). Уравнения (2), (3) можно представить в виде

$$P = P^{\text{rep}} + P^{\text{att}}(V, T), \quad (5)$$

$$V = V_C(P^{\text{rep}}) + \frac{N_A k T}{P^{\text{rep}}}, \quad (6)$$

где в давление P^{att} введена дополнительная зависимость от T . Далее предполагается, что

$$P^{\text{att}} = -a(T) \left(\frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (7)$$

$a(T) > 0$ – ограниченная функция.

Относительно использования в (1) (и (2), (3)) зависимости $V_C(P^{\text{rep}})$ можно отметить следующее. Отталкивание частиц в жидкости и газе часто описывается на основе модели твердых сфер диаметра d . В этом случае в УРС ВдВ (1) присоединенный объем в расчете на одну частицу равен учетверенному объему шарика – $\frac{V_C}{N_A} = \frac{2\pi d^3}{3}$ [26].

В [26] вычислено давление, испытываемое определенным шариком при столкновениях с другими для разреженного (парные столкновения) газа ВдВ. Оно равно величине P^{rep} , определяемой (3). Это является указанием к введению зависимости d от P^{rep} и, соответственно, применение в (1) (и (2), (3)) зависимости $V_C(P^{\text{rep}})$. Последнее реализовано в УРС мВдВ (5), (6).

Наиболее удобными переменными УРС (5), (6) являются P^{rep} , T . При заданных эмпирических функциях $P^{\text{att}}(V, T)$ и $V_C(P^{\text{rep}})$ сначала по ним из (6) находится V , после чего из (5) – P . В результате определяется термическая P – V – T -связь.

В общем случае в формулах (5), (6) возможен [22–24] учет зависимости V_C не только от P^{rep} , но также от T . Далее она не рассматривается.

Согласно (6), $V = V_C(P^{\text{rep}})$ при $T = 0$. Отсюда следует, что при $T = 0$ выполняется равенство $P^{\text{rep}} = P^{\text{rep}}(V_C) = P^{\text{rep}}(V)$, где $P^{\text{rep}}(V_C)$ – функция, обратная исходной функции $V_C(P^{\text{rep}})$. Его использование в (5) дает уравнение для «холодного» ($T = 0$) давления P_{cold}

$$P_{\text{cold}}(V) = P^{\text{rep}}(V) + P^{\text{att}}(V, T = 0). \quad (8)$$

Форма этой зависимости (и других низкотемпературных изотерм УРС (5), (6)) определяется видом эмпирических функций $P^{\text{att}}(V, T)$ и $V_C(P^{\text{rep}})$ (или обратной для $V_C(P^{\text{rep}})$ зависимости $P^{\text{rep}}(V_C)$) в (5), (6). При соответствующем выборе этих функций с помощью УРС (5), (6) возможно описание сжатия (P – V -изотерм) жидкости при низких T . В этом состоит основное отличие этого УРС от УРС ВдВ (1) и других кубических УРС, у которых низкотемпературные изотермы являются вертикальными линиями вблизи $V = b$.

Таким образом, модель мВдВ (5), (6) применима в области сжатия жидкости $\rho > 1/b$. Конкретный вид используемого здесь выражения для P_{cold} (8) приводится далее.

В случае $V_C(P^{\text{rep}}) = \text{const} = b$ и P^{att} в форме (4) УРС (5), (6) принимает вид УРС (1).

В пределе $V \rightarrow \infty$ модель ВдВ (1) переходит в УРС идеального газа (ИГ) $P = \frac{N_A kT}{V}$. То же реализуется в модели мВдВ (5), (6). Это можно получить, зафиксировав в (6) P^{rep} (и зафиксировав $V_C(P^{\text{rep}})$) и устремив $T \rightarrow \infty$. В этом пределе уравнение (6) имеет вид

$$V = \frac{N_A kT}{P^{\text{rep}}} \rightarrow \infty.$$

При этом в (5) $P^{\text{att}} \rightarrow 0$ (так как в формуле для P^{att} (7) величина $a(T)$ ограничена) и уравнение (5) принимает вид $P = P^{\text{rep}}$. С учетом этого полученное из (6) предельное уравнение $V = N_A kT / P^{\text{rep}}$ есть уравнение ИГ $V = N_A kT / P$. Этот переход можно также получить, положив в (5), (6) $T = \text{const}$, $P^{\text{rep}} \rightarrow 0$.

Подобно модели ВдВ (1), модель мВдВ (5), (6) отражает испарение жидкости благодаря немонокотному поведению подкритических изотерм. Приводимые далее расчетные линии испарения для рассматриваемых индивидуальных веществ определялись с помощью правила площадей Максвелла. Значения критической температуры T_C , давления P_C и плотности ρ_C находились из условий $(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$.

Обобщение термического УРС (5), (6) на случай бинарной смеси имеет вид [25]

$$P = P^{\text{rep}} + P^{\text{att}}(V, T, N_1, N_2), \quad (9)$$

$$V = V_C(P^{\text{rep}}, N_1, N_2) + (N_1 + N_2)kT / P^{\text{rep}}, \quad (10)$$

где N_1 и N_2 – количество частиц компонентов 1 и 2 в одном моле вещества ($N_1 + N_2 = N_A = \text{const}$).

Далее, подобно [24, 25], притяжение в (9) определялось следующим выражением ВдВ-типа:

$$P^{\text{att}} = -a_{12}(T, N_1, N_2)(N_A / V)^2, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} a_{12}(T, N_1, N_2) = \\ = \left[x^2 a_1^{1/2} a_1^{1/2} + 2(1 - k_{12})x(1 - x)a_1^{1/2} a_2^{1/2} + \right. \\ \left. + (1 - x)^2 a_2^{1/2} a_2^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где $x = N_1 / N_A$ – концентрация (мольная доля) первого компонента. В (12) $a_1 = a_1(T) = a_{12}(T, x = 1)$, $a_2 = a_2(T) = a_{12}(T, x = 0)$. Функции $a_1(T)$, $a_2(T)$ определяют притяжение P^{att} (7) индивидуально-го компонента 1 или 2 (второй компонент в смеси при этом отсутствует). Для них используется выражение

$$a(T) = A \left(\frac{M}{N_A \rho_0} \right)^2 \eta(T), \quad (13)$$

$$\eta(T) = (\gamma \exp(-\lambda T) + 1) / (\gamma + 1), \quad (14)$$

где $A > 0$, $\rho_0 > 0$, $\gamma, \lambda \geq 0$ – эмпирические константы; M – молекулярная масса компонента. В формуле (12) $k_{12} = \text{const}$ – эмпирический параметр бинарного взаимодействия.

Входящий в (10) присоединенный объем смеси, как и в [24, 25], считается аддитивным по отношению к присоединенным объемам компонентов 1 и 2 и определяется выражением

$$\begin{aligned} V_C(P^{\text{rep}}, N_1, N_2) = \\ = xV_{C,1}(P^{\text{rep}}) + (1 - x)V_{C,2}(P^{\text{rep}}), \end{aligned} \quad (15)$$

где $V_{C,i}$ – мольный присоединенный объем i -го компонента.

В случае $V_{C,i} = \text{const}$ уравнения (9), (10), (15) после исключения из них P^{rep} принимают вид УРС ВдВ для бинарной смеси

$$\begin{aligned} P = RT / [V - xV_{C,1} - (1 - x)V_{C,2}] - \\ - a_{12}(T, x)(N_A / V)^2. \end{aligned}$$

Наиболее удобными переменными УРС (9), (10), (15) при заданном значении состава смеси x (или N_1, N_2) являются P^{rep} и T . При проведении расчетов сначала по ним по (10) находится V , после чего из (9) – P . Таким образом, определяются две зависимости $V(P^{\text{rep}}, T, x)$ и $P(P^{\text{rep}}, T, x)$, которые после исключения из них P^{rep} можно преобразовать к обычному виду, например зависимости $P(V, T, x)$.

В настоящей работе, аналогично [22–25], присоединенные объемы компонентов 1 и 2 в (15) задавались простым выражением

$$V_C = M \left[1 - \ln \left(\frac{P^{\text{rep}}}{A} \right) / \beta \right] / \rho_0, \quad (16)$$

где $\beta > 0$ – эмпирическая константа.

Согласно (16), при $P^{\text{rep}} \rightarrow \infty$ предельное значение $V_C < 0$, что не физично. Для устранения этого функцию (16) при больших значениях P^{rep} (и больших P) следует заменить на другую, имеющую предел $V_C \rightarrow 0$ (например, на функцию $V_C \sim 1 / (P^{\text{rep}})^n$ с константой $n > 0$). Подобная процедура, реализованная в [22–24], здесь не использовалась, так как очень большие P в данной работе не рассматриваются. В пределе $P^{\text{rep}} \rightarrow 0$ (соответствует разреженному газу) по (16) $V_C \rightarrow \infty$. Чтобы значение V_C оставалось конечным, следует использовать для представления $V_C(P^{\text{rep}})$ выражения, отличные от (16). Например, можно сделать в (16) замену $P^{\text{rep}} / A \rightarrow (P^{\text{rep}} + y) / (A + y)$, где $y = \text{const} > 0$. Эти способы, несколько усложняющие расчеты, здесь и в [22–25] не привлекались.

Применение (7), (13), (14), (16) в формуле (8) приводит к следующему выражению для холодного давления отдельного (например, He) компонента:

$$P_{\text{cold}} = A \left\{ \exp[\beta(1 - \bar{V}\rho_0)] - (1 / (\bar{V}\rho_0))^2 \right\}, \quad (17)$$

где $\bar{V} = V/M$ — объем 1 г вещества. Если в (17) значение $\bar{V} = \bar{V}_0 = 1/\rho_0$, то $P_{\text{cold}} = 0$, т.е. величина ρ_0 в (13), (16) является плотностью жидкости при $P = 0$, $T = 0$. Величина $B_0 = -\bar{V}^2 \frac{dP_{\text{cold}}}{d\bar{V}}$ при $\bar{V} = \bar{V}_0$ есть модуль упругого сжатия жидкости в состоянии $P = 0$, $T = 0$. Величина $E_0 = -\int_{\bar{V}_0}^{\infty} P_{\text{cold}}(\bar{V})d\bar{V}$ равна энергии связи жидкости.

Модель мВдВ для индивидуальных и смесевых веществ является термодинамически полной. В [22–24] дано общее выражение для свободной энергии смеси произвольного ($i \geq 2$) состава $F(V, T, \{N_i\})$ ($\{N_i\}$ — число частиц N_i в объеме V), а также следующие из него выражения для энтропии $S = -(\partial F / \partial T)_{V, \{N_i\}}$ и химического потенциала i -го компонента $\mu_i = (\partial F / \partial N_i)_{V, T, i \neq j}$ (символ $i \neq j$ означает, что $N_j = \text{const}$ при значении j , отличном от i). С их помощью определяется потенциал Гиббса $G(P, T, \{N_i\}) = F - TS = \sum_i N_i \mu_i$.

В [25] приведено выражение для $G(P, T, x)$ бинарной смеси, отвечающее определению P^{att} с помощью соотношений (7), (11)–(14) и определению V_C с помощью соотношений (15), (16). Оно использовалось при расчетах фазовых диаграмм P – T – x и P – T – ρ в настоящей работе.

Линия РЖП бинарной смеси в P – x координатах при $T = \text{const}$, как и в [25], определялась из условий [14, 27]

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P, T, x=x_1} = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P, T, x=x_2} = \frac{G(P, T, x_2) - G(P, T, x_1)}{x_2 - x_1}, \quad (18)$$

где x_1 и x_2 — концентрации первого компонента в фазе 1 (например, жидкость) и в фазе 2 (пар) соответственно. В интервалах 0 – x_1 и x_2 – 1 смесь гомогенна. В промежутке x_2 – x_1 она распадается на две фазы с различными содержаниями первого (x_1 — в первой фазе, x_2 — во второй) и второго ($1 - x_1$ — в первой фазе, $1 - x_2$ — во второй фазе) компонентов. При определении РЖЖ использовались общие условия фазового равновесия (18).

В отличие от УРС ПР с зависимостью $b(T)$ [12] в модели мВдВ для простого вещества (5), (6) при высоких P теплоемкость $C_V > 0$. Это видно из следующего. В рассматриваемом варианте модели мВдВ (без учета в (5), (6) зависимости V_C

от T) энтропия индивидуального вещества определяется выражением [22–24]

$$S(P^{\text{rep}}, T) = \int_{\infty}^V (\partial P^{\text{att}} / \partial T)_V dV - \quad (19)$$

$$-kN_A \ln(P^{\text{rep}}) - N_A \frac{d\psi(T)}{dT},$$

$$\psi = -kT \ln(T^{5/2} \sigma(T)r), \quad (20)$$

где $r = k^{5/2} (m / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$; $m = M / N_A$ — масса частицы; $\hbar$ — постоянная Планка; $\sigma(T)$ — внутренняя статистическая сумма индивидуальной частицы, определяемая ее электронным состоянием, а для многоатомных молекул также их колебательными и вращательными характеристиками [28]. Интеграл в (19) вычисляется при $T = \text{const}$. В нем значение предела интегрирования V дается формулой (6) (P^{rep} , T заданы). В пределе $V \rightarrow \infty$ (тогда $P^{\text{att}} \rightarrow 0$, $P^{\text{rep}} = P$) выражение (19) переходит в выражение для энтропии идеального газа [28]

$$S = -kN_A \ln(P) - N_A \frac{d\psi(T)}{dT}.$$

Если зависимость P^{att} от T отсутствует (как, например, в (4) для УРС ВдВ (1)), то формулу (19) можно записать в виде

$$S = -R \ln(P^{\text{rep}}) + R \ln(T^{5/2} \sigma(T)r) + R \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma(T)r)}{d \ln T} = -R \ln(P^{\text{rep}}) + 2.5R \ln(T) + S_1(T), \quad (21)$$

$$S_1(T) = R \ln(\sigma(T)r) + R \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma(T)r)}{d \ln T}. \quad (22)$$

Для одноатомного вещества (например, He) при отсутствии электронного возбуждения частиц в выражении (22) величина $\sigma(T) = \text{const}$, что приводит к $S_1(T) = \text{const}$ в (21). В этом случае из (21) следует

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 2.5R - \frac{RT}{P^{\text{rep}}} \left(\frac{\partial P^{\text{rep}}}{\partial T} \right)_V. \quad (23)$$

Из (5), (6) можно получить

$$\left(\frac{\partial P^{\text{rep}}}{\partial T} \right)_V = \frac{RP^{\text{rep}}}{RT - (P^{\text{rep}})^2 V'_C},$$

где $V'_C = \frac{dV_C}{dP^{\text{rep}}}$. Подстановка этого соотношения в (23) дает

$$C_V = 2.5R - R \frac{RT}{RT - (P^{\text{rep}})^2 V'_C}. \quad (24)$$

В случае $V'_C(P^{\text{rep}}) = \text{const} = b$ величина $V'_C = 0$. Тогда, согласно (24), $C_V = 1.5R$, что совпадает со

значением C_V для одноатомного (без электронного возбуждения) вещества в модели ВдВ (например, [28]). В модели мВдВ (5), (6) значение $V'_C(P^{\text{геп}})$ конечно (< 0). Если в формуле (24) зафиксировать $P^{\text{геп}}$ (и значение $V'_C(P^{\text{геп}})$, отвечающее выбранной зависимости $V_C(P^{\text{геп}})$), то, согласно (24), в пределе $T \rightarrow 0$ значение $C_V = 2.5R$, а в пределе $T \rightarrow \infty$ (идеальный газ) $C_V = 1.5R$. Между ними C_V плавно уменьшается от $2.5R$ до $1.5R$. Таким образом, зависимость $V'_C(P^{\text{геп}})$ в модели мВдВ для одноатомного вещества, в отличие от зависимости $b(T)$ в кубических УРС (например, УРС ПР [12]), не приводит к $C_V < 0$. То же относится к $C_p > C_V$. Если в (21) $S_1(T) \neq \text{const}$, то в (23), (24) присутствует дополнительное слагаемое $C_{V,1} = T \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_V$, которое так же, как и у идеального газа, определяется внутренними свойствами частиц (поведением функции $\sigma(T)$ в (22)). Наличие в (19) зависимости $P^{\text{атт}}$ от T сказывается на поведении C_V и C_p в модели мВдВ качественно так же, как в кубических УРС.

Следует отметить, что в [25] формула для S бинарной смеси (уравнение (28) в [15]) приведена с ошибкой. В ней присутствует лишняя добавка $R \ln(T^{5/2})$. Она, в частности, изменяет выражение для C_V (24). Это не сказывается на результатах работы [25], так как формула для S там не использовалась. Выражения для S в [22–24] – правильные.

Водород и дейтерий, присутствующие в ряде рассматриваемых в работе смесей, далее считались нормальными (n). $n\text{-H}_2$ и $n\text{-D}_2$ являются смесью орто- и пара-состояний в пропорции 3 : 1 и 2 : 1 соответственно. Отличием термических ($P\text{--}V\text{--}T$) УРС орто- и парамодификаций здесь пренебрегается. В этом случае выражение S для $n\text{-H}_2$ определяется формулой (19), в которой вместо (20) присутствует функция $\psi(T) = -kT((3/4)\ln(T^{5/2}\sigma_0(T)r) + (1/4)\ln(T^{5/2}\sigma_p(T)r))$. Для $n\text{-D}_2$ в аналогичной формуле для $\psi(T)$ коэффициенты равны 2/3 и 1/3.

Функции $\psi_i(T)$ компонентов входят в модельные [25] выражения для μ_i и $G = \sum_i N_i \mu_i$ бинарной смеси. При этом выполнение условий равновесия фаз (18) не зависит от вида этих функций (см. [25]), т.е. для определения фазовых диаграмм $P\text{--}T$ -х и $P\text{--}T\text{--}p$ нужны только термические ($P\text{--}V\text{--}T$) УРС мВдВ компонентов.

Для выполнения расчетов на основе описанного подхода требуется определенность для каждого компонента рассматриваемой смеси параметров A , ρ_0 , γ , λ , β , фигурирующих в (13), (16), и параметра k_{12} в (12).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Выбранные значения параметров УРС He, Ne, H_2 , D_2 в формулах (13), (16) даны в табл. 1. Их определение проводилось на основе описания экспериментальных характеристик этих веществ на линии равновесия жидкость–газ и данных по изотермической сжимаемости при различных температурах. Параметры в табл. 1 немного отличаются от подобранных ранее в [29]. С обновленными параметрами эксперимент описывается в среднем несколько лучше (не принципиально), чем в варианте [29]. При этом некоторые характеристики (например, значение T_C для H_2) описываются менее точно. Для остальных рассматриваемых здесь индивидуальных веществ (Ar , CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2) эти параметры приняты такими же, как в [29]. Можно отметить, что для He и H_2 , в отличие от других веществ, значение параметра $\gamma < 0$ ($|\gamma|$ для He больше, чем для H_2). По-видимому, это является эмпирическим отражением наибольшего проявления у них неклассичности поведения.

На рис. 2 показаны экспериментальные (данные NIST [30]) и расчетные согласно построенным УРС мВдВ зависимостям температуры $T(P)$, давления $P(T)$ и энтальпии испарения $H_{\text{vap}}(T) = T(S_{\text{gas}}(T) - S_{\text{liq}}(T))$ вдоль кривой испарения для He, Ne, H_2 , D_2 . Для He, H_2 , D_2 расчет в целом хорошо воспроизводит эксперимент за исключением области вблизи критической точки. Менее точно описываются данные для Ne, обладающего самой низкой температурой испарения и наибольшим влиянием на нее квантовых эффектов. Модельные значения T_C , P_C , ρ_C приведены в табл. 2. Критические параметры NIST [30] даны в табл. 3. Максимальное отклонение расчетных значений от экспериментальных ~6% для T_C , 20% для P_C и 10% для ρ_C .

На рис. 1а, 1б сопоставлены расчетные изотермы УРС мВдВ с данными NIST [30] для He и Ne.

Таблица 1. Параметры УРС мВдВ

Вещество	M	ρ_0 , г/см ³	A , МПа	γ	λ , К ⁻¹	β
He	4.003	0.207	7.539485	-0.7	0.0150	7.55973
Ne	20.18	1.546	180.764	1.8	0.015	9.08240
H_2	2.016	0.0932	55.0410	-0.2	0.0024	7.18568
D_2	4.028	0.212	81.8895	2.0	0.0030	7.07415

Таблица 2. Модельные критические параметры

Вещество	T_c , К	P_c , МПа	ρ_c , г/см ³
He	5.080	0.259	0.06585
Ne	46.20	3.30	0.463
H ₂	35.03	1.553	0.0288
D ₂	40.68	2.014	0.0644

Таблица 3. Экспериментальные критические параметры [30]

Вещество	T_c , К	P_c , МПа	ρ_c , г/см ³
He	5.195	0.2275	0.0696
Ne	44.49	2.679	0.482
H ₂	33.19	1.315	0.0301
D ₂	38.34	1.665	0.0698

На рис. 1в, 1г аналогичное сравнение выполнено с аппроксимацией экспериментальных данных с помощью эталонных многопараметрических (десятки констант) УРС H₂ [31] и D₂ [32].

Имеется хорошее согласие (~1% по ρ) рассматриваемого УРС мВдВ с результатами [30–32]. На рис. 1а дополнительно показаны изотермы He, отвечающие УРС ПР [11, 12]. Согласно первому из них при $T = 10–20$ К расчетная плотность заметно (10%) больше экспериментальной при небольших (10–20 МПа) давлениях, и меньше (10%) нее при повышенных (>50 МПа) давлениях. В интервале $T = 50–100$ К плотность по этому УРС занижена при $P > 50$ МПа. УРС ПР [12] хорошо согласуется с данными по изотермическому сжатию при всех рассматриваемых на рис. 1а температурах до $P = 15$ МПа, но занижает ρ при более высоких давлениях (при $T = 10–20$ К и $P = 100$ МПа на 10–20%). При этом изотермы 10 и 20 К этого УРС пересекаются. Значительное занижение ρ , согласно УРС ПР [12], имеется также для H₂ (при $T = 50$ К и $P = 200$ МПа на 13%, см. рис. 1в). УРС мВдВ лучше, чем УРС ПР [11, 12], описывает экспериментальные изотермы для He и H₂ при высоких P и низких T (рис. 1а, 1в). При высоких T изотермы на рис. 1а, 1в

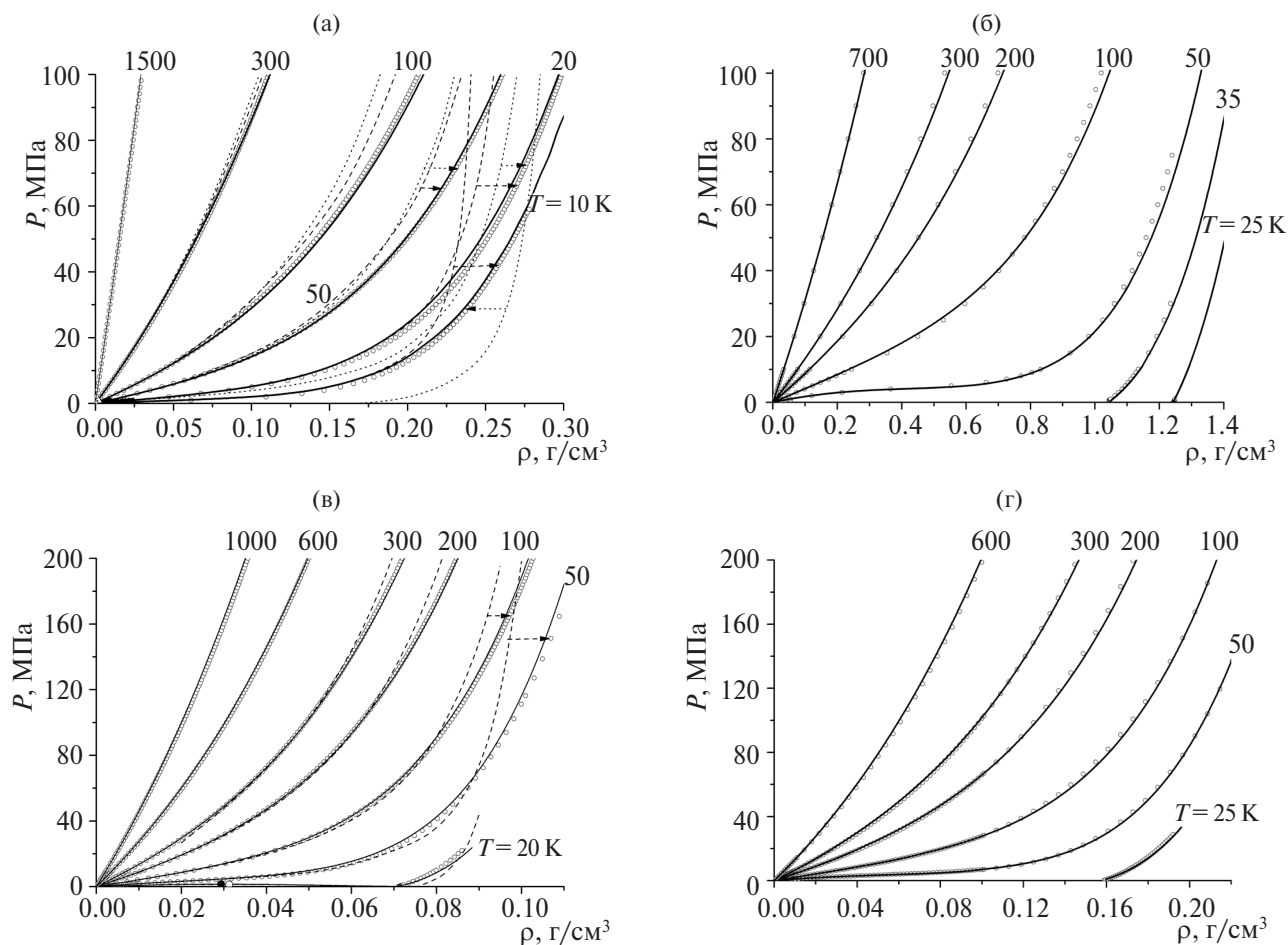


Рис. 1. Зависимости давления от плотности вдоль изотерм (указаны значения T) для He (а), Ne (б), H₂ (в), D₂ (г); светлые кружки – изотермы NIST [30] (а), (б); УРС H₂ [31] (в); УРС D₂ [32] (г); сплошные линии – изотермы УРС мВдВ; (а), (в): пунктирные линии – изотермы УРС ПР He [11], штриховые линии – [12]; горизонтальные стрелки – соответствие расчетов ПР экспериментальным изотермам.

всех рассматриваемых модельных УРС сближаются, что связано с их переходом в УРС ИГ.

Сравнение УРС мВдВ с экспериментальными данными для Ar , CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 приведено в [25, 29].

Модельные подходы [12, 13] в целом хорошо согласуются с экспериментальными РЖП-диаграммами для бинарных смесей He , Ne , H_2 , D_2 друг с другом. С учетом этого полученные здесь с применением УРС мВдВ результаты для этих смесей сопоставлены с расчетными P – T – x -зависимостями по моделям [12, 13]. Согласие с ними равносильно согласию с экспериментом. Результаты [13], полученные с применением потенциалов Ми–ФГ1 и Ми–ФГ2, обычно не сильно различаются между собой. Далее сравнение в основном проводится с вариантом Ми–ФГ2.

Подобранные значения параметра k_{12} в формуле (12) для бинарных смесей, состоящих из He , Ne , H_2 , D_2 , содержатся в табл. 4.

Таблица 4. Значения параметра k_{12}

Вещество	D_2	H_2	He
H_2	0	–	–
He	0.33	0.33	–
Ne	0.15	0.15	0

На рис. 3–8 показаны зависимости P – T – x и P – T – ρ , полученные по трем рассматриваемым моделям для смесей He , Ne , H_2 , D_2 . На рис. 8а, 8б также приведены данные расчета методом Ми–ФГ1 [13]. Вертикальные (или близкие к вертикали) линии на рис. 4а, 4б, 5а, 5б с пометками ЖЖ отвечают фазовому равновесию ЖЖ, другие расчетные данные на рис. 3–8 – РЖП. Результаты мВдВ в целом согласуются с результатами моделей [12, 13], при этом несколько лучшее соответствие имеется с [13]. Относительная близость с результатами расчета по Ми–ФГ2 [13] наблюдается также для P – T – ρ -зависимостей (рис. 3б–8б).

Несмотря на общее согласие, между P – T – x -зависимостями [12, 13] и мВдВ имеются некоторые качественные и количественные различия. В модели мВдВ смесь $\text{H}_2 + \text{Ne}$ при $T = 34.66 \text{ K}$ является двухфазной до $x = 1$ (рис. 4а). Это связано с завышенным для H_2 значением $T_C = 35.03 \text{ K}$ (табл. 2) по сравнению с экспериментальным значением $T_C = 33.19 \text{ K}$ (табл. 3). На рис. 4а пунктирной линией показан расчет при $T = 34.66 \text{ K}$ с применением УРС мВдВ для H_2 с параметрами из [29]. Этим параметрам отвечает модельное значение $T_C = 33.2 \text{ K}$, практически равное экспериментальному. В данном варианте на рассматриваемой изотерме $T = 34.66 \text{ K}$ равновесие фаз

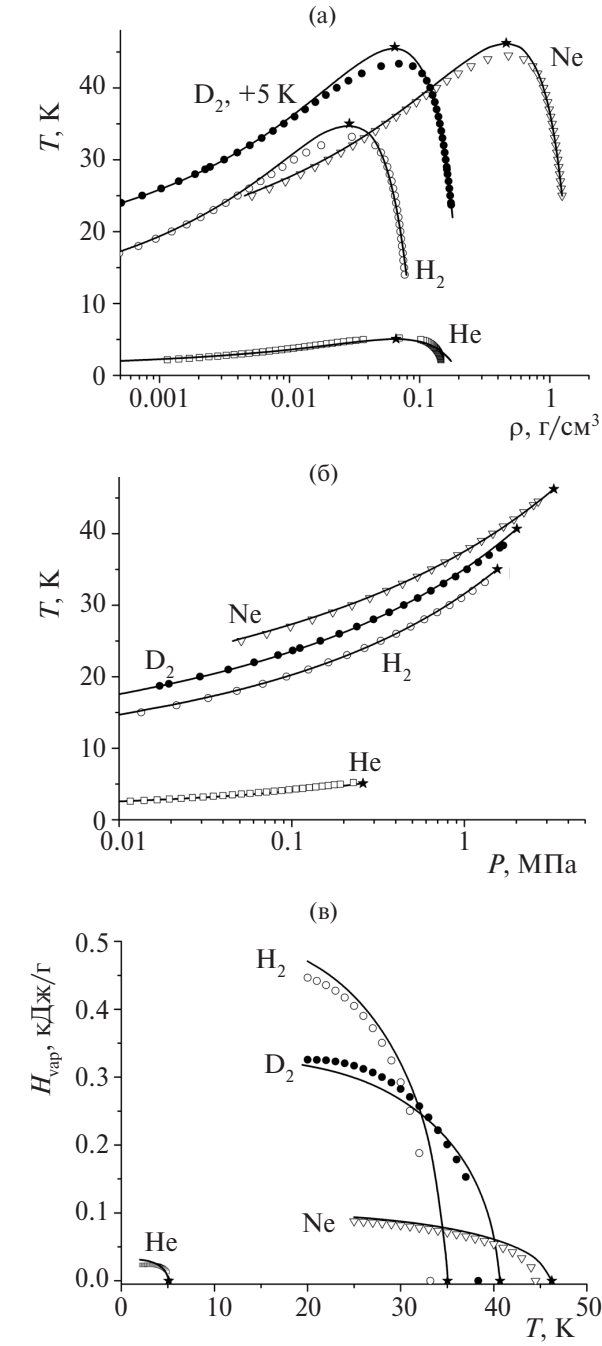


Рис. 2. Зависимости температуры от плотности (а), от давления (б) и энтальпии испарения от температуры (в) на линии равновесия жидкость–газ для He , Ne , H_2 , D_2 : значки – данные NIST [30], сплошные линии – УРС мВдВ (звездочки – критические точки); на рис. 2а данные для D_2 сдвинуты на 5 K вверх.

заканчивается при $x \approx 0.65$ (согласуется с $x \approx 0.6$ по [12]). При этом другие P – T – x -зависимости мВдВ качественно не изменяются. Примером является показанная на рис. 4а пунктиром расчетная P – x -зависимость при $T = 39.57 \text{ K}$.

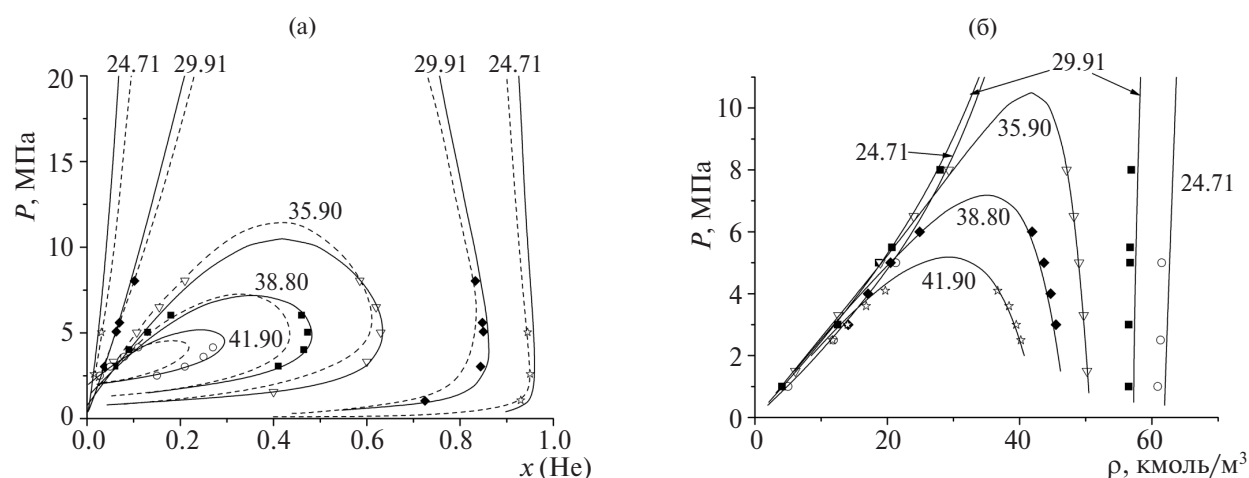


Рис. 3. Зависимости давления от концентрации He (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси He + Ne при $T = 24.71, 29.91, 35.90, 38.80, 41.90$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

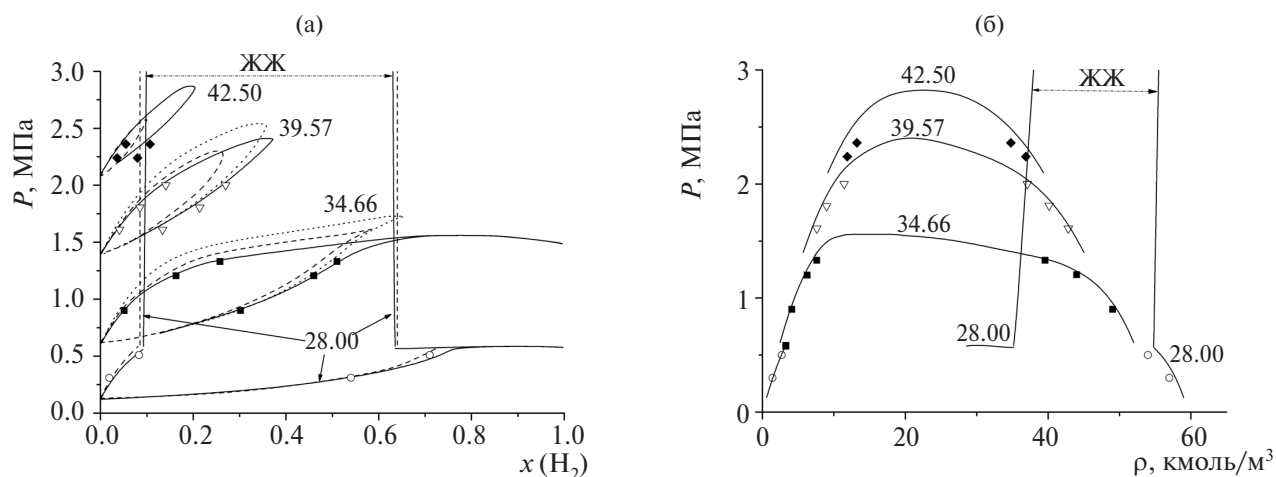


Рис. 4. Зависимости давления от концентрации H₂ (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси H₂ + Ne при $T = 28.00, 34.66, 39.57, 42.50$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ, пунктирные линии при $T = 34.66$ и 39.57 К – расчет мВдВ с параметрами УРС H₂ из [29].

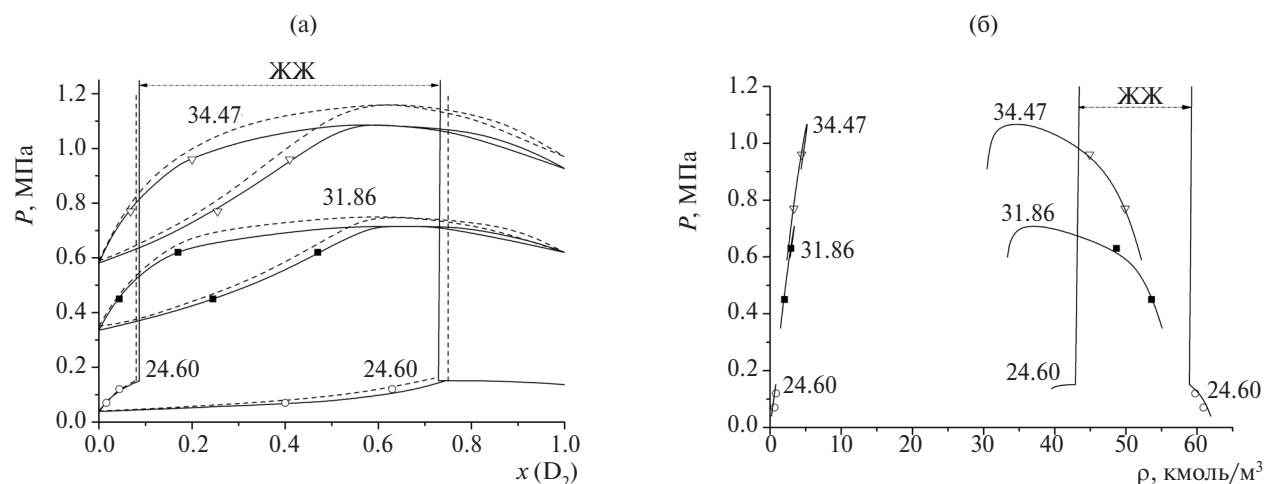


Рис. 5. Зависимости давления от концентрации D₂ (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси D₂ + Ne при $T = 24.60, 31.86, 34.47$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

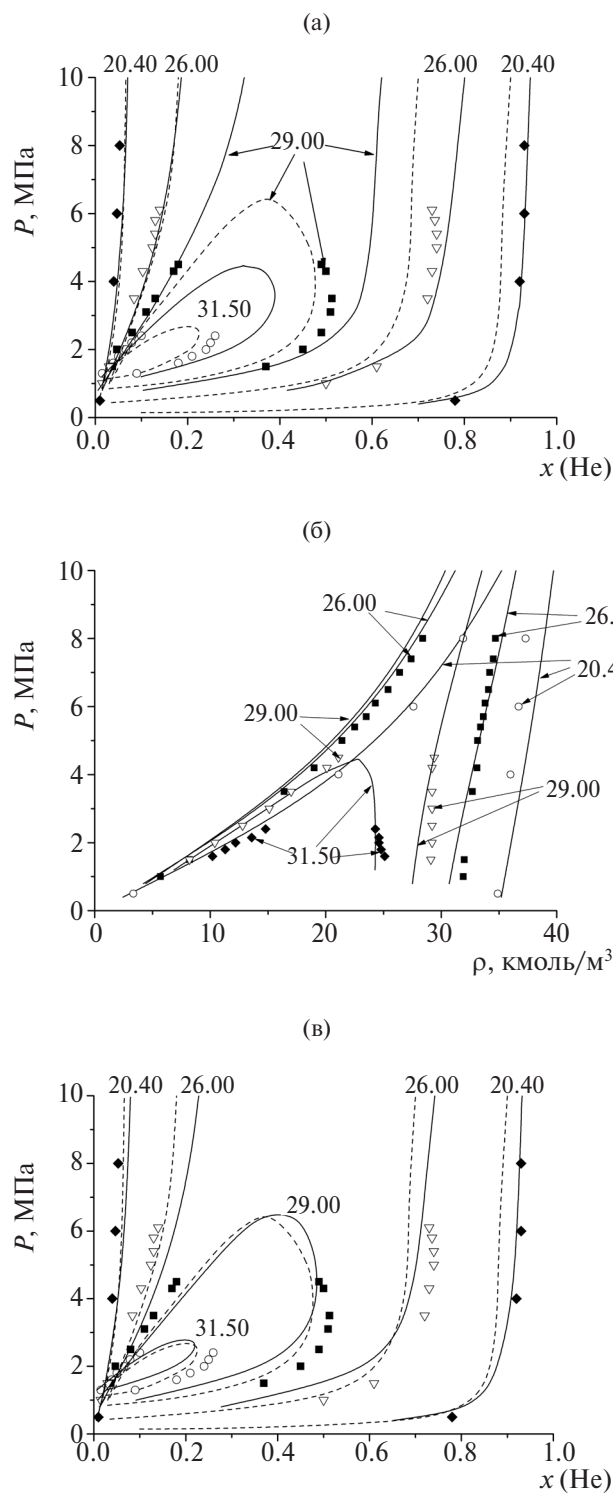


Рис. 6. Зависимости давления от концентрации He (а), (в) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси He + H₂ при $T = 20.40, 26.00, 29.00, 31.50$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ; (в) – расчет мВдВ с уменьшенным в 1.05 раза присоединенным объемом смеси.

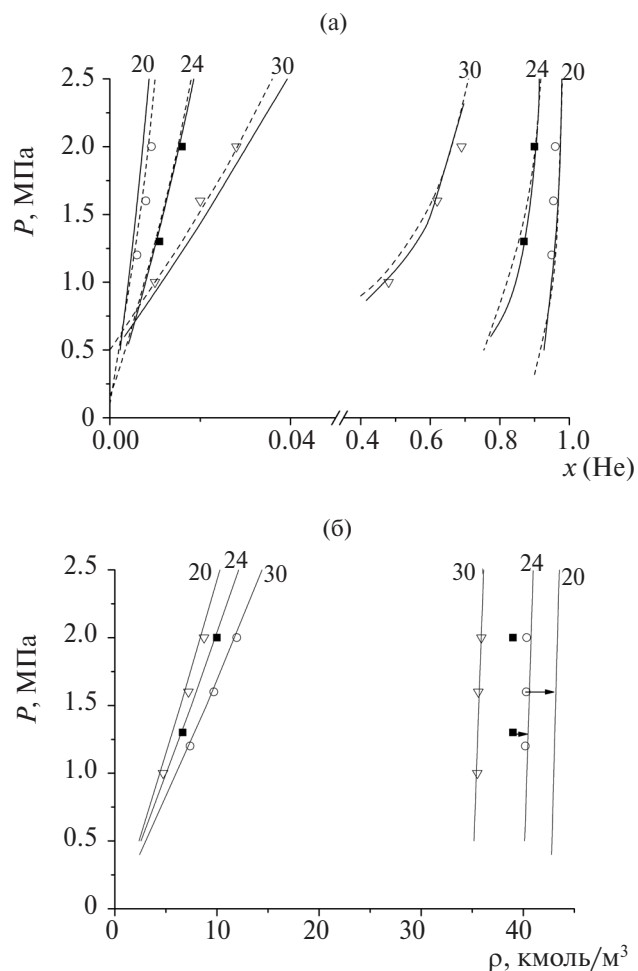


Рис. 7. Зависимости давления от концентрации He (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси He + D₂ при $T = 20, 24, 30$ К: значки – расчет Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

Другое отличие заключается в значительном расхождении результатов расчета по мВдВ с результатами [12, 13] (и с экспериментом) для смеси He + H₂ при $T = 29.00$ и 31.50 К (рис. 6а). Подобное несоответствие экспериментальным данным имелось также и в исходных модельных вариантах [12, 13] при значении параметра $l_{12} = 0$. Оно было устранено путем задания ненулевого значения этого параметра для данной смеси. При этом в [12, 13] применялось значение $l_{12} < 0$. В модели ПР это соответствует уменьшению присоединенного объема смеси He + H₂ по сравнению со стандартным (при $l_{12} = 0$) вариантом, использованным в [12] при описании остальных смесей. С учетом этого смесь He + H₂ была рассмотрена в дополнительном варианте мВдВ, в котором значения ρ_0 для He и H₂ из таблицы были увеличены в 1.05 раза, что соответ-

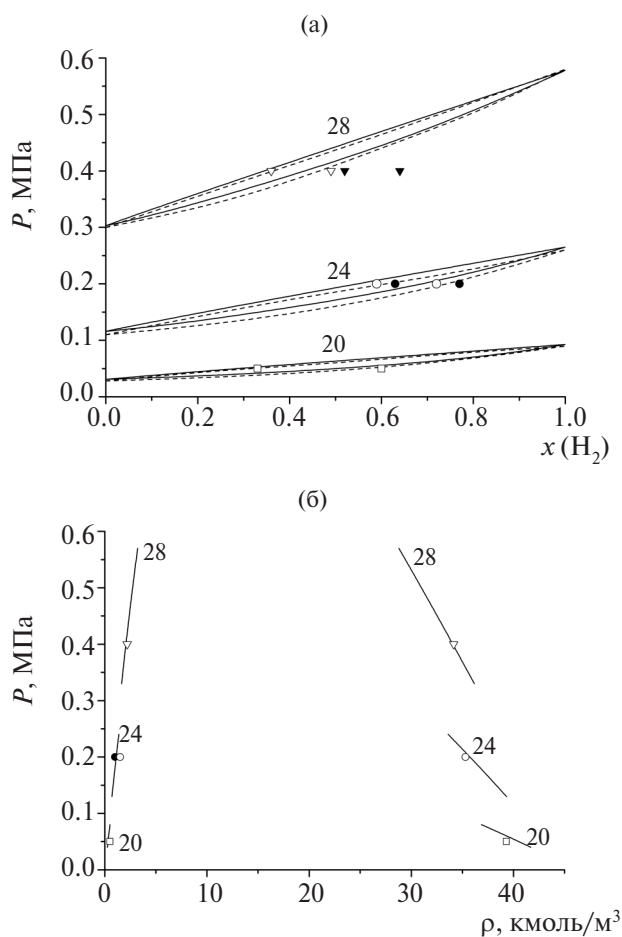


Рис. 8. Зависимости давления от концентрации H_2 (а) и от плотности (б) при фазовом равновесии в смеси $H_2 + D_2$ при $T = 20, 24, 28$ К: светлые значки – расчет Ми–ФГ1, темные значки – Ми–ФГ2 [13], штриховые линии – УРС ПР [12], сплошные линии – УРС мВдВ.

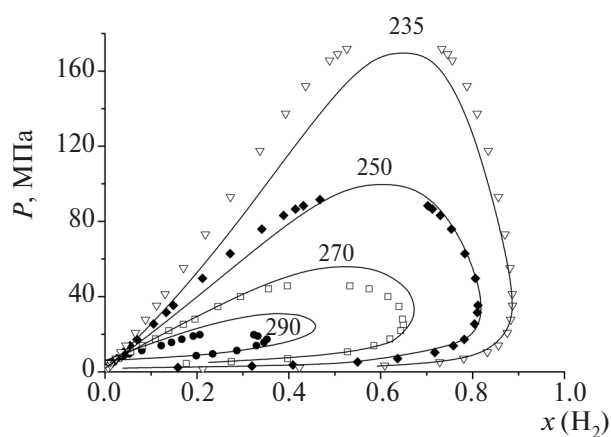


Рис. 9. Зависимости давления от концентрации H_2 при фазовом равновесии в смеси $H_2 + CO_2$ при $T = 235, 250, 270, 290$ К: значки – эксперимент [33], линии – УРС мВдВ.

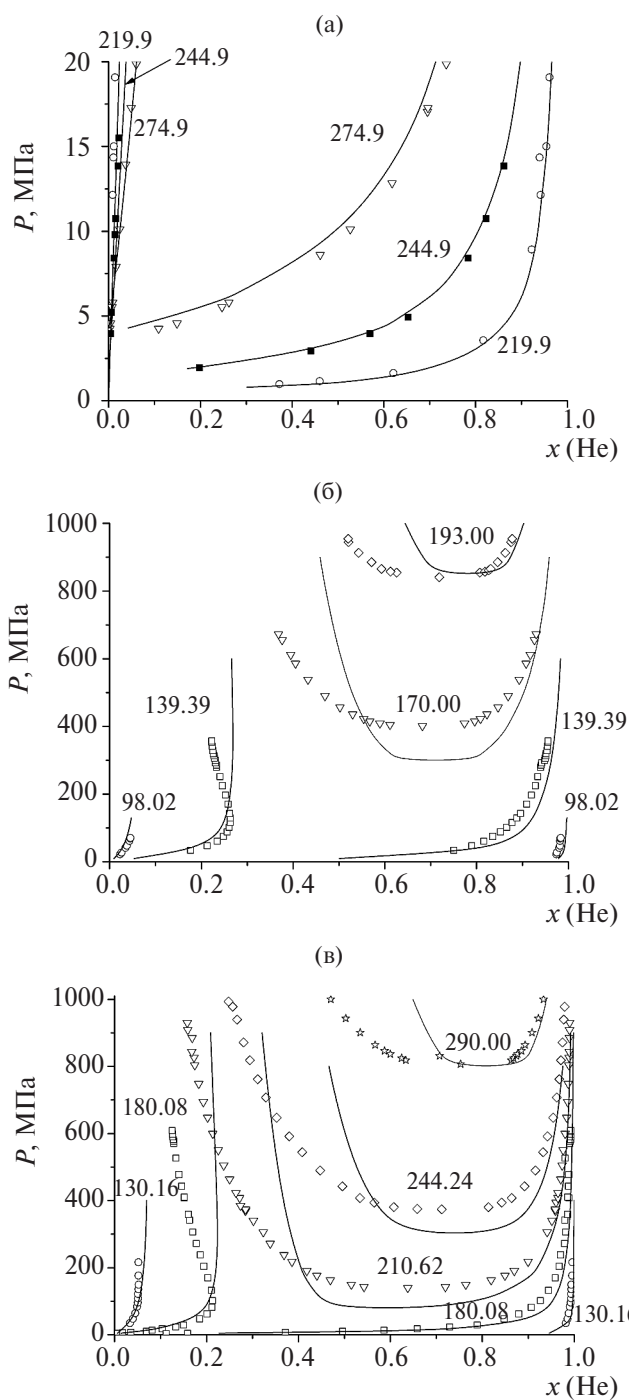


Рис. 10. Зависимости давления от концентрации He при фазовом равновесии в смесях He + CO_2 (а), He + Ar (б) и He + CH_4 (в) при указанных значениях T : значки – эксперимент [34] (а), [35] (б), [36] (в); линии – УРС мВдВ.

ствует уменьшению (как и в УРС ПР [12]) определяемого (15) присоединенного объема смеси He + H_2 на 5%. Прочие модельные параметры оставлены неизменными. Результат расчета P – T – x -зависимостей для этого случая показан на рис. 6в. Согласие с расчетными данными

ми [12, 13] при $T = 29.00$ и 31.50 К значительно улучшилось. При этом описание моделью мВдВ данных [12, 13] при $T = 20.40$ и 26.00 К по сравнению с представленным на рис. 6а сильно не изменилось. Следует отметить неполную корректность использованного способа расчета, так как он не обеспечивает перехода определяемого формулой (15) присоединенного объема смеси $\text{He} + \text{H}_2$ в объемы He и H_2 (16), с которыми описывается эксперимент по испарению и изотермическому сжатию для этих компонентов (рис. 1, 2). Для обеспечения этого при представлении V_C смеси вместо (15) требуется использование более сложных выражений.

Можно отметить значительно более высокое расчетное значение ρ для жидкой смеси $\text{He} + \text{D}_2$ в модели мВдВ по сравнению с Ми–ФГ2 при $T = 20$ К (рис. 7б). В первой из них плотность равна 43 кмоль/м³, во второй – 40 кмоль/м³. Согласно модели Ми–ФГ1 [13], в этом случае $\rho \approx 42$ кмоль/м³.

Для смеси $\text{H}_2 + \text{D}_2$ представленные на рис. 8а результаты расчета в вариантах Ми–ФГ2 и Ми–ФГ1 значительно отличаются между собой при $T = 24$ и 28 К. Результаты расчета по мВдВ лучше согласуются с результатами по Ми–ФГ1. Соответствие с этим вариантом имеется также и для ρ (рис. 8б).

Рассматриваемое УРС мВдВ применялось в [25] при расчетах P – T – x -зависимостей РЖП бинарных смесей H_2 с Ar , CH_4 , N_2 . В этих расчетах использовались параметры УРС компонентов из [29]. При значении $k_{12} = -0.07$ в (12) было достигнуто хорошее согласие результатов расчета и эксперимента для этих смесей в интервале $T = 60$ – 170 К до 100 МПа. С учетом этого с помощью данного способа в [25] была рассчитана модельная диаграмма P – T – x смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Изменение констант УРС мВдВ для H_2 (табл. 1) по сравнению с параметрами H_2 из [29] приводит к некоторому изменению модельных диаграмм смесей H_2 с Ar , CH_4 , N_2 по сравнению с диаграммами из [25]. Возникающее несогласие с экспериментом устраняется при использовании вместо $k_{12} = -0.07$ значения $k_{12} = -0.03$. Рассчитанная с этим значением k_{12} диаграмма смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и ее диаграмма из [25] практически совпадают, т.е. выводы [25] относительно положения P – T – x -зависимостей для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ не изменяются.

В настоящей работе рассматривались также некоторые другие смеси, в том числе при более высоких (P , T)-условиях, чем на рис. 3–8. На рис. 9 приведено описание экспериментальных данных [33–36] для смеси $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ($k_{12} = 0.05$), на рис. 10 – для смесей $\text{He} + \text{CO}_2$ ($k_{12} = 0.5$), $\text{He} + \text{CH}_4$ ($k_{12} = 0.75$) и $\text{He} + \text{Ar}$ ($k_{12} = 0.55$).

При $P \leq 200$ МПа количественное согласие с экспериментом удовлетворительное. В области более высоких давлений описание эксперимента в основном качественное. Одной из причин расхождения может быть некорректность УРС He с присоединенным объемом в виде (16) при $P > 200$ МПа. Сравнение изотерм $T = 75$ – 300 К используемого УРС мВдВ для He с экспериментом [37] показывает завышение (постепенно возрастающее с увеличением P) расчетной плотности в интервале $P > 200$ МПа. При 200 и 1000 МПа оно составляет $\sim 2\%$ и $\sim 10\%$ соответственно. В данном случае вместо (16) для представления присоединенного объема следует использовать другие функции (например, как отмечалось выше, функцию вида $V_C \sim 1/(P^{\text{геп}})^n$ с константой $n > 0$). К некоторому улучшению согласия данных расчетов и экспериментов на рис. 9, 10 приводит введение в формуле (12) возрастающей зависимости $k_{12}(T)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено моделирование линий испарения бинарных смесей гелия, неона, водорода и дейтерия друг с другом и некоторыми другими веществами (аргон, метан, двуокись водорода и др.) с применением модифицированной модели Ван-дер-Ваальса. Моделирование показало ее хорошую применимость до давлений ~ 200 МПа. Достоинствами модели является относительная простота расчетов, небольшое число параметров, способность описания, в отличие от модели ВдВ и других кубических УРС, сжатия жидкости при высоких давлениях и низких температурах.

Разработанный подход может быть использован для описания фазовых диаграмм бинарных смесей, отличных от рассмотренных в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортвов В.Е.* Экстремальные состояния вещества. М.: Физматлит, 2009. С. 303.
2. *Фортвов В.Е.* Уравнения состояния вещества. От идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2013. С. 492.
3. *Iosilevski I., Hyland G., Yakub E., Ronchi C.* The Equation of State of UO_2 // *Int. J. Thermophys.* 2004. V. 22. P. 1253.
4. *Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E., Ronchi C., Fortov V.* Non-congruent Phase Coexistence in Strongly Coupled Chemically Reactive Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 2003. V. 43. № 5–6. P. 316.
5. *Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E.* Equation of State of Uranium Dioxide. Berlin: Springer, 2004. P. 366.
6. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Горохов Л.Н., Юнгман В.С., Баша-*

- рин А.Ю., Брыкин М.В., Шейндлин М.А., Форттов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., Pflieger R. Исследования неконгруэнтного испарения в продуктах высокотемпературного нагрева диоксида урана // Изв. РАН. Сер. Энергетика. 2011. № 5. С. 115.
7. Маевский К.К., Кинеловский С.А. Термодинамические параметры смесей с нитридом кремния при ударно-волновом воздействии в представлениях равновесной модели // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 876.
8. Богданова Ю.А., Губин С.А. Исследование версий термодинамической теории возмущений для моделирования свойств бинарных смесей флюидов в широкой области давлений и температур // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 682.
9. Беляков М.Ю. Уравнение состояния околокритической бинарной смеси на основе гипотезы перемешивания // ТВТ. 2024. Т. 62. № 1. С. 50.
10. Беляков М.Ю. Критические аномалии и фазовые диаграммы бинарной смеси // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 198.
11. Rowland D., Hughes T.J., May E.F. Effective Critical Constants for Helium for Use in Equations of State for Natural Gas Mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2799.
12. Aasen A., Hammer M., Lasala S., Jaubert J.-N., Wilhelmssen O. Accurate Quantum-corrected Cubic Equations of State for Helium, Neon, Hydrogen, Deuterium and Their Mixtures // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 524. P. 112790.
13. Aasen A., Hammer M., Müller E.A., Wilhelmssen O. Equation of State and Force Fields for Feynman–Hibbs-corrected Mie Fluids. II. Application to Mixtures of Helium, Neon, Hydrogen, and Deuterium // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. 074507.
14. Peng D.Y., Robinson D.B. A New Two-constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. № 1. P. 59.
15. Soave G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich–Kwong Equation of State // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. № 6. P. 1197.
16. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
17. Wilhelmssen O., Berstad D., Aasen A., Neksa P., Skau-gen G. Reducing the Exergy Destruction in the Cryogenic Heat Exchangers of Hydrogen Liquefaction Processes // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 10. P. 5033.
18. Salim P.H., Trebble M.A. A Modified Trebble–Bishnoi Equation of State: Thermodynamic Consistency Revisited // Fluid Phase Equilib. 1991. V. 65. P. 59.
19. Kalikhman V., Kost D., Polishuk I. About the Physical Validity of Attaching the Repulsive Terms of Analytical EOS Models by Temperature Dependencies // Fluid Phase Equilib. 2010. V. 293. № 2. P. 164.
20. Aasen A., Hammer M., Ervik A., Müller E.A., Wilhelmssen O. Equation of State and Force Fields for Feynman–Hibbs-corrected Mie Fluids. I. Application to Pure Helium, Neon, Hydrogen, and Deuterium // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. № 6. 064508.
21. Медведев А.Б. Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1992. Вып. 1. С. 12.
22. Медведев А.Б. Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 4. С. 116.
23. Медведев А.Б. Уравнение состояния диоксида кремния с учетом испарения, диссоциации и ионизации // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 101.
24. Копышев В.П., Медведев А.Б., Хрусталева В.В. Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 87.
25. Медведев А.Б. Определение фазовой диаграммы смеси H_2+O_2 на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 1. С. 3.
26. Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: ГИТТЛ, 1956. 554 с.
27. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отд., 1966.
28. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
29. Медведев А.Б. Оценка коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии бинарной смеси на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 4. С. 58.
30. Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
31. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 38. № 3. P. 721.
32. Richardson I.A., Leachman J.W., Lemmon E.W. Fundamental Equations of State for Deuterium // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V.43. № 1. P. 013103-13.
33. Tsang C.Y., Street W.B. Phase Equilibria in the H_2/CO_2 System at Temperatures from 220 to 290 K and Pressures to 172 MPa // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. P. 993.
34. MacKendrick R.F., Heck C.K., Barrick P.L. Liquid–Vapor Equilibria of the Helium–Carbon Dioxide System // J. Chem. Eng. Data. 1968. V. 13. № 3. P. 352.
35. Street W.B., Erickson A.L. Phase Equilibria in Gas Mixtures at High Pressures: Implication for Planetary Structures // Phys. Earth Planet. Interiors. 1972. V. 5. P. 357.
36. Street W.B., Erickson A.L., Hill J.L.E. Phase Equilibria in Fluid Mixtures at High Pressures: the $He-CH_4$ System // Phys. Earth Planet. Interiors. 1972. V. 6. P. 69.
37. Mills R.L., Liebenberg D.H., Bronson J.C. Equation of State and Melting Properties of 4He from Measurements to 20 kbar // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 11. P. 5137.