

**ВЛИЯНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ. НЕКЛАССИЧЕСКИЕ
КРОССОВЕРНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
(Обзор)**

И.М. Абдулагатов — Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН, г. Махачкала, Дагестан, Россия; Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Дагестан, Россия. ORCID: 0000-0002-6299-5280. Эл. почта: ilmutdina@gmail.com (для переписки)

И.Ш. Хабриев — Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-0327-0343. Эл. почта: termi0@yandex.ru

В.Ф. Хайрутдинов — Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-8137-6450. Эл. почта: kvener@yandex.ru

С.М. Расулов — Институт физики ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия. ORCID: 0000-0002-9512-6639. Эл. почта: suleimanv1@rambler.ru

© 2023 г. Поступила в редакцию 15.03.2023 г. Прошла рецензирование 30.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

На основе гипотезы масштабной инвариантности (скейлинга) в обзоре приведено описание основных положений современной неклассической теории критических явлений в чистых флюидах. Подробно изложены основные типы (параметрический и шестичленное или ренормализованное разложение Ландау) теоретически обоснованных, кроссоверных уравнений состояния (УС) чистых флюидов и их применение для описания аномального поведения термодинамических свойств в суб- и сверхкритических флюидах. Показано, что кроссоверная модель УС охватывает все характерные особенности скейлингового поведения термодинамических свойств чистых флюидов в асимптотической области критической точки (КТ) в виде простых степенных законов с универсальными критическими показателями и переходит в классическое УС (в частности, разложение Ландау) при удалении от критической (флуктуационной) области. Приведено подробное сравнение предсказаний кроссоверной модели УС с экспериментальными данными термодинамических свойств для представительного круга сверхкритических флюидов в широком диапазоне температур и давлений. Кроссоверные УС чистых флюидов использованы для количественной оценки границы области влияния критических флуктуаций на термодинамические свойства, т.е. для оценки вклада флуктуационной составляющей на экспериментально наблюдаемый аномальный рост термодинамических свойств сверхкритических флюидов. Дается интерпретация сверхкритических фазовых переходов (линий Видома) на основе концепции крупномасштабных критических флуктуаций и кроссоверной теории. Также рассмотрены динамические кроссоверные явления для описания влияния флуктуаций на критический рост транспортных свойств (теплопроводности, температуропроводности и вязкости) в суб- и в сверхкритических флюидах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: критическая точка, кроссоверная теория, сверхкритические флюиды, скейлинг, уравнение состояния, линии Видома.

ВВЕДЕНИЕ

Структурное поведение и глубокое понимание природы фазовых превращений в сверхкритических флюидах на молекулярном уровне играют важную фундаментальную и прикладную роль в области физики фазовых переходов в конденсированных средах, в науке о Земле и планетах для объяснения и предсказания различных природных явлений, в развитии нанотехнологий, в контроле окружающей среды и т.д. [1–5]. Ведущие отрасли современной индустрии также продолжают широко использовать заметные критические аномалии термодинамических и транспортных свойств в суб- и сверхкритических флюидах (СКФ) для повышения эффективности технологических процессов [6–12]. СКФ стали предметом растущего научного интереса ввиду их решающей роли в различных природных явлениях, а также из-за появления новых технологических методов для экологически безопасного уничтожения токсичных и опасных отходов [12–15]. Необычные критические аномалии СКФ делают их уникальными для использования в технологии.

Известно, что СКФ представляют фундаментальный интерес в различных областях науки, таких как геология (недра Земли, хранение CO_2 в подземных резервуарах, сверхкритическая CO_2 -секвестрация), минералогия (геотермальный синтез, рост кристаллов в сверхкритической среде, геотермальные источники на дне океанов вблизи вулканических извержений), в химии, нефтегазовой промышленности (повышение нефтеотдачи нефтяных резервуаров), получении наноструктурных материалов (сверхкритическое газовое осаждение тонких пленок), в астрономии (сверхкритические явления, происходящие в атмосфере других планет), а также для разработки новых технологий разделения, особенно, в СКФ-экстракции. Сверхкритические флюиды получили широкое применение как растворители и среда для химических реакций. Однако многие фундаментальные вопросы термодинамического поведения СКФ на молекулярном уровне до сих пор остаются не выясненными. Например, не вполне понятна физическая природа и механизм перехода системы из газоподобного в жидкоподобное состояние в СКФ, до сих пор нет научного определения этих понятий состояния флюида. Решение многих фундаментальных вопросов сверхкритического состояния флюидов позволит значительно повысить их эффективность для многих практических задач, связанных с применением СКФ, в частности, подобрать оптимальные параметры сверхкритических технологических процессов (например, T и P), и тем самым минимизировать энергетические потери и расход материалов. Понимание причин многих природных явлений, происходящих в экстремальных условиях, будет способствовать развитию фундаментальной науки.

Для более глубокого представления механизма процессов, происходящих с участием СКФ и их контроля, необходимо знание природы фазовых превращений и структурных изменений в суб- и в сверхкритических флюидах на микроскопическом уровне. Точное предсказание фазового поведения и критических свойств флюидов будет способствовать оптимальному конструированию и эффективной работе реакторов, работающих на СКФ. Ошибки в описании фазового поведения системы вблизи КТ могут привести к нарушению технологического процесса или к аварийной ситуации. Поэтому, фазовое равновесие и свойства флюидов вблизи КТ обеспечивают необходимую информацию для нормального функционирования технологических систем,

которые позволяют избежать проблем применения СКФ при переработке материалов. Точное определение положения КТ флюидов и его свойств важно и для точного предсказания и построения фазовой диаграммы, т.к. КТ является ключевой точкой в фазовой диаграмме и определяет положение верхней границы линии, разделяющей одно- и двухфазное состояние системы. Это особенно важно для бинарных систем, где положение КТ позволяет оценить границы ретроградной области и соответственно определить подходящие эксплуатационные условия (параметры) для сверхкритических технологических процессов (например, процессов вытеснения тяжелой нефти с помощью СКФ).

Бесконечно разбавленные бинарные системы, когда растворитель находится в критическом состоянии, проявляют уникальные свойства и полностью контролируются критическим поведением самого чистого растворителя и физико-химической природой взаимодействия молекул растворителя и растворимого вещества [16–20]. Например, парциальные молярные свойства растворимого вещества (\bar{V}_2^∞ , \bar{H}_2^∞ , \bar{C}_{p2}^∞) положительно или отрицательно расходятся в КТ чистого растворителя. Критические свойства чистого растворителя, обусловленные крупномасштабными флуктуациями, управляют термодинамическими свойствами бесконечно разбавленного раствора [21–25].

Цель обзора — рассмотрение современного состояния проблемы поведения в суб- и СКФ на основе флуктуационной теории критических явлений, в частности, проблемы кроссоверного описания критического поведения термодинамических и транспортных свойств СКФ, т.е. кроссоверного уравнения состояния (УС) и кроссоверных динамических явлений. Особое место в обзоре занимает интерпретация сверхкритических фазовых переходов с точки зрения кроссоверной теории критических явлений, влияния крупномасштабных флуктуаций на поведения термодинамических и транспортных свойств СКФ. В литературе имеется много обзоров и публикаций, посвященных проблеме кроссоверного УС СКФ в широкой окрестности КТ, в частности серия работ проф. Jan и Anneke Sengers и соав. [26–29], проф. Kiselev и соавт. [30–32], проф. Anisimov и соавт. [33–35] и других. Эти работы, в основном, предназначены для подготовленных специалистов, уже имеющих представление о критических явлениях и знакомых с проблемой скейлингового типа УС вблизи КТ. В обзоре в очень доступной форме (для неспециалистов в данной области), изложены основные идеи и физические основы скейлинговой теории критических явлений, кроссоверных УС и их практического применения для точного описания термодинамических свойств СКФ и успешного решения своих задач в смежных областях науки. Также кратко затронуты вопросы экспериментального исследования критических и сверхкритических явлений, сравнения их с предсказаниями кроссоверной теории для подтверждения правильности их физических (экспериментальных) и теоретических основ.

Принцип универсальности критических явлений

В конце 19 в. стало ясно, что критические показатели чистых веществ не согласуются с классическими представлениями о природе критических явлений. Например, кривая сосуществования жидкость—газ не является квадратичной, т.е. критический показатель β имеет явно кубический вид ($\beta \approx 0,3(t \propto \Delta\rho^3)$), а не $\beta = 0,5(t \propto \Delta\rho^2)$. Другой пример: показатель изотермической сжимаемости $\gamma = 1 \cdot (\bar{\chi}_T \propto \frac{1}{a_0} t^{-1})$, а не $\gamma = 1,24$; критическая изотерма имеет кубическое

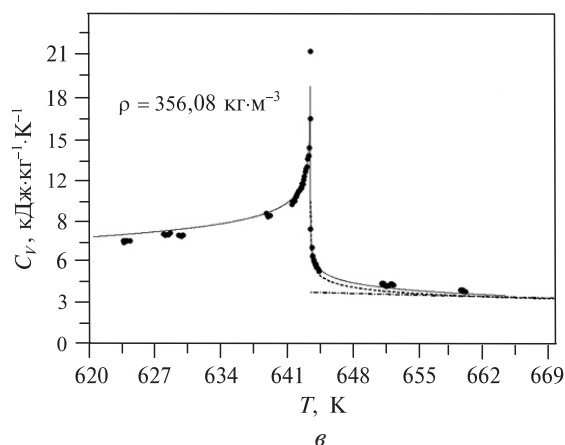
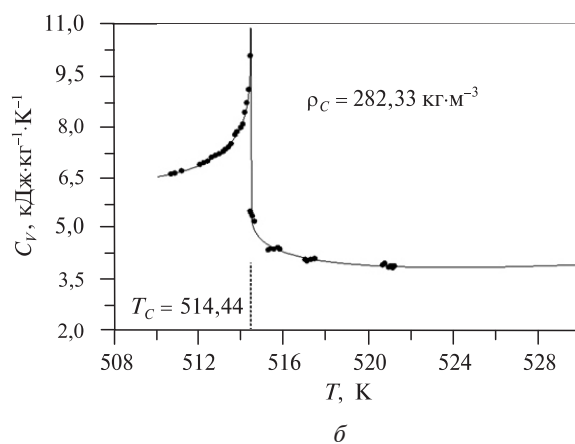
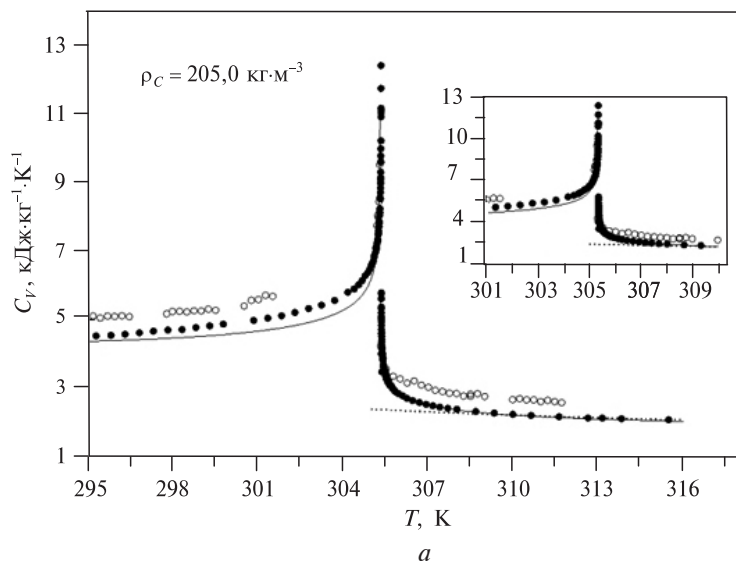


Рис. 1. Экспериментально наблюдаемые критические аномалии изохорной теплоемкости молекулярных жидкостей [64, 67, 100]:
a — этан; *б* — этанол; *в* — тяжелая вода

поведение $\delta = 3(\Delta P \propto (\frac{1}{3!})u_0 \Delta \rho^3 + \dots)$, хотя эксперимент показывает, что $\delta \approx 4,8$ даже при грубом приближении. Однако сильным толчком для неклассического описания критических явлений были уникальные эксперименты по измерению изохорной теплоемкости вблизи КТ, где впервые опытным путем была обнаружена сингулярность (слабая расходимость) в КТ со значением критического показателя порядка $\alpha \approx 0,11$, а не $\alpha \approx 0$ по классическим представлениям (рис. 1 и обзор [36]). Ключевая роль первых экспериментальных исследований C_V в КТ для формулировки основной идеи и положений современной флуктуационной теории критических явлений подробно изложена в работах [36, 37].

Полученные на основе флуктуационной (скейлинговой) теории критических явлений строгие результаты и их микроскопические обоснования позволяют описать критические явления на основе принципа универсальности, согласно которому для критического поведения вещества микроскопическая структура флюида и детали межмолекулярных взаимодействий становятся не существенными в окрестности критической точки [38–42]. Как известно, поведение всех термодинамических и транспортных свойства флюидов вблизи КТ определяются корреляционной длиной (ξ) крупномасштабных флуктуаций параметра порядка $\Delta \rho$, которая расходится в КТ как $\xi \propto (T - T_C)^{-\nu} \rightarrow \infty$, где $\nu = 0,67$ универсальный критический показатель. Соответственно, все термодинамические и транспортные свойства флюидов в КТ становятся бесконечными, так как все эти свойства пропорциональны степенной функции от корреляционного радиуса (ξ)

$$C_p \propto \xi^{2-z}, \alpha_p \propto \xi^{1/\nu}, C_p - C_V \propto \xi^{1/\nu}, \eta \propto \xi^z, \Delta c \lambda \propto \xi^{1-z-\eta} \rightarrow \infty,$$

или обращаются в ноль $\Delta c D \propto \xi^{-1-\eta}$ и $W \propto \xi^{-\nu/2\nu} \rightarrow 0$ [36]. Так как размеры флуктуаций параметра порядка становится намного больше, чем микроскопические масштабы, например, характерное расстояние межмолекулярных взаимодействий ($\xi \gg r_0$), следовательно, свойства флюидов вблизи КТ не зависят от деталей межмолекулярных взаимодействий и полностью определяются только пространственным распределением критических флуктуаций параметра порядка, т.е. корреляционным радиусом ξ . Это приводит к универсальности в поведении термодинамических свойств веществ вблизи КТ, т.е. к независимости критических показателей от природы флюида — жидкости, металлы, электролиты и т.д. Это делает неприменимыми классические методы описания критического поведения веществ на основе последовательного учета двух-, трех- и множественных взаимодействий между молекулами.

Когда флюид находится в околоскритической области (не строго в самой КТ), то $\xi \neq \infty$, но корреляционный радиус все еще достаточно большой по сравнению с характерным межмолекулярным расстоянием. Следовательно, вклад критических флуктуаций в аномальное увеличение термодинамических величин флюида все еще ощутимый в довольно широкой области вокруг КТ. Околоскритическая область по температуре и плотности довольно широкая [43, 44], так как изотермическая сжимаемость K_T , которая определяет значение корреляционного радиуса, $\xi \propto \rho K_T^{1/2}$ проявляет критическое возрастание термодинамических и транспортных свойств флюидов в довольно широкой области параметров состояния. Эта область называется расширенной, или глобальной, критической областью [33, 34, 45]. Следовательно, возникает принципиальная

возможность распространить принцип универсальности на всю глобальную критическую область. В работах [44, 46—49] впервые была выдвинута идея о модификации классических УС и объединения их с неклассическим (скейлинговым) поведением флюидов вблизи КТ. Такой подход позволяет трансформировать классическое УС, которое справедливо далеко от КТ, где проявляется регулярное поведение (влияние флуктуации пренебрежимо мало) термодинамических свойств, в УС, которое передает все сингулярные особенности критической области в виде скейлинговых степенных законов с универсальными критическими показателями.

Современные достижения в области неклассической (скейлинговой) теории критических явлений [50—57] и ее экспериментальное подтверждение [58—76] позволили принципиально по новому рассмотреть проблему скейлингового УС суб- и сверхкритических флюидов для точного и универсального описания всех экспериментально наблюдаемых критических аномалий термодинамических свойств флюидов [23, 26—28, 77—81] в широкой окрестности КТ, т.е., разработать глобальное УС флюидов в критической и сверхкритической областях. Важный вклад в экспериментальном исследовании и теоретическом описании неклассического поведения флюидов вблизи КТ внесли российские [33—35, 45, 46, 49, 77—79, 81, 82] и зарубежные ученые [17, 26—28, 39, 44, 80, 211]. Кроссоверный подход к решению проблемы УС в глобальной критической области позволяет описать термодинамическое поведение суб- и сверхкритических флюидов и точно передать все особенности изменения их структурных свойств. Однако, как было отмечено выше, до сих пор нет достаточно глубокого понимания на микроскопическом уровне природы сверхкритических фазовых превращений, которые вызывают необычное термодинамическое поведение.

Классическое (теория среднего поля) и неклассическое (скейлинговое) поведение термодинамических свойств чистых флюидов вблизи КТ

На основе сказанного на термодинамической поверхности чистых веществ можно выделить две области, где их свойства сильно отличаются:

1. Критическая область, где изотермическая сжимаемость высокая ($K_T \rightarrow \infty$ при приближении к КТ) или так называемая область с сильно развитой флуктуацией параметра порядка, $\langle (N - \bar{N}) \rangle \propto \rho K_T^{1/2} \gg r_0$, где $\Delta N = (N - \bar{N})$, N — число частиц в объеме V , \bar{N} — среднее число частиц в объеме V . При приближении к КТ $\langle (N - \bar{N})^2 \rangle \rightarrow \infty$, так как $\xi \propto \rho K_T^{1/2} \gg r_0$. Средний квадрат флуктуаций числа частиц в объеме V ,

$$\frac{\langle (N - \bar{N})^2 \rangle}{N} \propto Z^2 \left(\frac{N}{V} \right) K_T k_B T, \text{ т.к. } K_T \rightarrow \infty, \frac{\langle (N - \bar{N})^2 \rangle}{N} \propto \xi^{\gamma/\nu} \rightarrow \infty,$$

где ξ имеет степенную расходимость $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$. Очевидно, сингулярность корреляционного радиуса ξ в КТ и связанных с ним других термодинамических функций (см. выше), определяются с расходимостью изотермической сжимаемости, $K_T \rightarrow \infty$, т.е., критические явления возникают в системах с высокой изотермической сжимаемостью. Таким образом, в этой области корреляционный радиус (ξ) критических флуктуаций становится бесконечным ($\xi \rightarrow \infty$), т.е. он имеет дальнедействующий характер, и термодинамическое поведение

системы хорошо описывается не классической, не аналитической в КТ УС скейлинговой теорией.

2. Регулярная область, где изотермическая сжимаемость K_T низкая. Эта область хорошо описывается классическими УС типа разложения Ландау для свободной энергии:

$$\frac{A}{P_C V} = -P_0(T) + g_0(T)\Delta\rho + \frac{1}{2}a_0 t \Delta\rho^2 + \left(\frac{1}{4!}\right)u_0 \Delta\rho^4 + \dots, \quad (1)$$

или для давления

$$\Delta P = \alpha_0 t + a_0 t \Delta\rho + (1/3!)u_0 \Delta\rho^3 + \dots, \quad (2)$$

где $\alpha_0 = 4$; $a_0 = 6$; $u_0 = 9$; $t = \left(\frac{T - T_C}{T_C}\right)$ и $\Delta\rho = \left(\frac{\rho - \rho_C}{\rho_C}\right)$ — приведенные разности

температур и плотностей, соответственно; T_C и ρ_C — критическая температура и плотность, соответственно. Очевидно, что вдоль критической изотермы $t = 0$ дав-

ление $\Delta P \approx (1/3!)u_0 \Delta\rho^3 + \dots$ имеет кубический вид $\Delta\rho = \pm \left(\frac{6a_0}{u_0}\right)^{1/2} t^{1/2}$, $\bar{\chi}_T = \frac{1}{a_0} t^{-1}$

подобно модели Ван-дер-Ваальса (теория среднего поля [27]). Изохорная теплоемкость при этом остается конечной в критической точке $C_V \propto t^{-\alpha}$, где $\alpha = 0$. Существуют и другие типы теоретически обоснованных, аналитических в КТ УС, как например, вириальное разложение:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots, \quad (3)$$

где вириальные коэффициенты $B(T)$, $C(T)$ и $D(T)$ непосредственно связаны с потенциалом межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, классическая теория среднего поля предполагает, что УС флюидов остается аналитической в КТ. Очевидно, физически обоснованное УС, описывающее глобальную критическую область, должно охватить обе области — регулярную, вдали от флуктуационной области (КТ), и флуктуационную, вблизи КТ, т.е. учесть особенности термодинамического поведения флюида в обеих областях.

Следовательно, для описания термодинамических свойств флюидов в широком диапазоне температур и давлений вокруг КТ, необходимо кроссоверное УС (кроссоверная функция), которое плавно переходит из неклассической флуктуационной (критической, скейлинговой) области в регулярную (теорию среднего поля), т.е. кроссоверная функция переводит (трансформирует) классическое поведение флюида далеко от КТ в неклассическое вблизи КТ. Причем, при таком переходе скейлинговые части всех термодинамических и транспортных свойств должны удовлетворять асимптотическим степенным законам (см. уравнения 8—18), предсказываемым масштабной теорией критических явлений (скейлинга), а регулярная часть — в теоретически обоснованные УС классической теории (в разложение Ландау, уравнение 1 или 2) или вириальное разложение, уравнение 3, например). Кроссоверный подход к проблеме УС, основанный на флуктуационной теории фазовых переходов и критических явлений позволяет по-новому интерпретировать физические

основы сверхкритических фазовых превращений, а также термодинамические и структурные свойства СКФ.

Термодинамика фазовых переходов достаточно хорошо описывается классической теорией Ландау [83]. Согласно этой теории (теория среднего поля), УС представляет собой разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка приведенной разности плотностей ($\Delta\rho$) в случае чистых веществ (уравнение 2). Приближение Ландау справедливо лишь для системы с дальнедействующим потенциалом взаимодействия в области температур

$$1 \gg t \gg Gi = (\bar{r}/r_0)^6, \quad (4)$$

где \bar{r} — среднее расстояние между частицами, r_0 — радиус прямого межмолекулярного взаимодействия, Gi — число Гинзбурга (см. ниже), и t — приведенная разность температур. Теория Ландау не применима в области температур $t \ll Gi$, т. е. в области, где сильно развиты флуктуации параметра порядка $\Delta\rho$ (в критической области). В системах, где преобладают дальнедействующий потенциал взаимодействия, например Кулоновские (в ионных жидкостях, электролитах, некоторых металлах), $\varphi_C(r) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r}$, очевидно, реализуется класси-

ческое поведение термодинамических функций вблизи КТ. Сегодня нет сомнений в том, что системы с сильно развитой флуктуацией достаточно хорошо описываются масштабной гипотезой [53, 54], которая в дальнейшем получила строгое теоретическое обоснование [55–57] и подтверждена многочисленными экспериментами [58–76].

Основные положения флуктуационной (скейлинговой) теории критических явлений. Гипотеза масштабной инвариантности

Согласно теории скейлинга [41, 84], термодинамический потенциал h_3 (независимое «скейлинговое поле») становится обобщенной однородной функцией двух своих независимых скейлинговых полей h_1 и h_2 :

$$h_3 = |h_2|^{2-\alpha} f^\pm \left(\frac{h_1}{|h_2|^{2-\alpha-\beta}} \right), \quad (5)$$

где $h_1 = \Delta\mu$, $h_2 = \Delta T$ и $h_3 = \Delta P$. Скейлинговая функция $f(h_1, h_2)$ универсальна с двумя системно-зависимыми критическими амплитудами асимптотических степенных законов (см. уравнения 8–18).

Выражение (5) для свободной энергии имеет вид:

$$\frac{F(\rho, T)}{|\Delta T|^{2-\alpha}} = f_0 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta T^\beta} \right). \quad (6)$$

Из этого выражения вытекает следующее УС:

$$\frac{\Delta\bar{\mu}(\rho, T)}{D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}} = f \left(\frac{\Delta T}{\Delta\rho^{1/\beta}} \right), \quad (7)$$

где $f\left(\frac{\Delta T}{\Delta\rho^{1/\beta}}\right)$ — универсальная однородная функция от скейлинговой переменной $x = -\frac{\Delta T}{\Delta\rho^{1/\beta}}$, которая зависит от обеих термодинамических переменных (T и ρ). Очевидно, что для критической изотермы $x=0$, для критической изохоры $x=\infty$ и на кривой сосуществования жидкость—газ $f_0(x=-x_0)=0$, где $x=-x_0 = -B_0^{-1/\beta}$, и B_0 — асимптотическая критическая амплитуда кривой сосуществования жидкость—пар (см. уравнение 11).

Все остальные термодинамические функции могут быть выражены через функции $f(x)$ и $f_0(x)$. К сожалению, теория скейлинга не предсказывает явный вид функции $f(x)$, а дает лишь значения в асимптотической окрестности КТ вдоль выделенных линий на термодинамической поверхности (критической изохоры, критической изотермы и кривой сосуществования фаз). Имеются попытки эмпирически сформулировать вид этой функции [26, 39, 85, 86]. Фишер [87] сформулировал основные требования (свойства) этой функции $f(x)$, например $f(x=0)=1$, т.е. вдоль критической изотермы $\Delta\bar{\mu}(\rho, T)$ переходит в степенной закон скейлинговой теории (см. уравнение 16).

Согласно основным положениям масштабной (флуктуационной) теории критических явлений, в асимптотической близости от КТ все термодинамические и транспортные свойства флюидов описываются простыми степенными законами с универсальными критическими показателями [26, 29, 39, 88], а именно, иррациональными константами, $\alpha = 0,110$, $\beta = 0,326$, $\gamma = 1,239$, $\delta = 4,801$, $\nu = 0,63$ [88, 89] для неклассической теории и целочисленными значениями $\alpha = 0,0$, $\beta = 0,5$, $\gamma = 1,0$, $\delta = 3,0$, $\nu = 0,5$ для классической теории среднего поля, где $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta$ или $\beta(\delta - 1) = \gamma$, $\nu = (2 - \alpha)/3$ [26, 29]. В области, где справедливо соотношение $t \ll Gi$, неклассические критические показатели переходят в значения, соответствующие классической теории (т.е. теории среднего поля).

Асимптотическое поведение термодинамических свойств чистых веществ вблизи КТ. Степенные законы масштабной теории критических явлений

Согласно основной идее масштабной теории критических явлений, асимптотическое поведение термодинамических функций вдоль критической изохоры $\Delta\rho = 0$ и кривой сосуществования жидкость—газ $\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{схс}}$, как функции температуры, описывается простыми степенными функциями [26, 29, 33, 39, 45]:

$$\bar{\chi}_T = \Gamma_0^\pm t^{-\gamma}, \Delta\rho = 0, t \geq 0, \Delta\rho = \Delta\rho_{\text{схс}}, \quad (8)$$

где $\chi_T = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\mu}\right)_T = \rho\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T$ — восприимчивость,

$\bar{\chi}_T = \frac{RT_C}{\rho_C} \chi_T$, $\bar{C}_V = A_0^\pm t^{-\alpha}$ — изохорная теплоемкость,

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\rho C_V}{\rho_C R}\right), \quad (9)$$

$$\Delta\mu = D_0 t^{2-\alpha} \text{ — химический потенциал, } \Delta\mu = \mu/(RT_C), \quad (10)$$

$$\Delta\rho = B_0 t^\beta \text{ — плотность на кривой сосуществования жидкость—газ,} \quad (11)$$

$$\xi = \xi_0^\pm t^{-\nu} \text{ — корреляционный радиус флуктуаций плотности,} \quad (12)$$

$$W = W_0^\pm t^{\alpha/2} \text{ — скорость распространения звука.} \quad (13)$$

А вдоль критической изотермы ($\Delta T = 0$), как функции плотности, асимптотические степенные законы имеют вид:

$$C_V = A_0^\pm |\Delta\rho|^{-\alpha/\beta}, \quad (14)$$

$$\bar{\chi}_T = \Gamma_0^\pm |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta}, \quad (15)$$

$$\Delta\bar{\mu} = D_0^\pm \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1}, \quad (16)$$

$$\xi = \xi_0^\pm |\Delta\rho|^{-\nu/\beta}, \quad (17)$$

$$W = W_0^\pm |\Delta\rho|^{\alpha/2\beta}, \quad (18)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu$ — универсальные критические показатели и $A_0^\pm, \Gamma_0^\pm, D_0, B_0, \xi_0^\pm, W_0^\pm$ — неуниверсальные критические амплитуды соответствующих свойств, которые определяются из экспериментальных данных.

Однако, существует ряд универсальных соотношений между критическими показателями $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta$ или $\gamma = \beta(\delta - 1)$, $\nu = (2 - \alpha)/3$ и критическими амплитудами. Только две величины из этих критических показателей и амплитуд независимы. Остальные могут быть предсказаны, используя эти универсальные соотношения (см. также ниже уравнения 24—27).

Современная теория критических явлений не только точно предсказывает значения универсальных критических показателей $\alpha = 0,110$, $\beta = 0,326$, $\gamma = 1,239$, $\delta = 4,801$ и $\nu = 0,63$ [88, 89] и асимптотическое поведение термодинамических величин уравнения (8—18), но и позволяет сформулировать УС масштабной теории, которая при выполнении условий (4) переходит в УС теории среднего поля.

Неасимптотические поправки к асимптотическим степенным законам.

Разложение Вегнера

Асимптотические степенные законы масштабной теории (8—18) применимы в очень узком интервале температур и плотностей (примерно в пределах $t < 10^{-2}$, или приблизительно 3—5 К от КТ), поэтому они не практичны, т.е. не могут быть использованы для описания экспериментальных данных. К сожалению, теория не может предсказать точно область применимости асимптотических законов (8—18). Более того, область вокруг критической точки (3—5 К), где эти асимптотические законы применимы, очень сложна для исследований из-за ряда экспериментальных трудностей. Например, влияние гравитации ввиду высокой сжимаемости (неоднородность плотности по высоте образца), очень долгие времена релаксации (время жизни флуктуаций) системы в КТ, $\tau_C = \xi^2/D = (6\pi\eta\xi^2)/kT \propto t^{-(3\nu+\phi)}$, влияние малых примесей и ряд других технических затруднений. Это неизбежно приводит к большим погрешностям измеряемых величин в области непосредственно вблизи КТ и

соответственно к большой неопределенности в определении асимптотических критических амплитуд ($A_0^\pm, \Gamma_0^\pm, D_0, B_0, W_0^\pm$). Поэтому, для сравнения с реальным экспериментом очень важно учесть неасимптотические поправки к степенным законам (8—18), где могут быть получены надежные экспериментальные данные для определения физически (теоретически) важных критических амплитуд. На самом деле влияние критических флуктуаций на поведение термодинамических свойств проявляется в довольно широком диапазоне температур и плотностей. Вегнеровские [90—93] поправки позволяют значительно расширить область применимости асимптотических законов (8—18). Например, для теплоемкости, изотермической сжимаемости и плотности на кривой сосуществования фаз жидкость—газ разложение Вегнера имеет вид:

$$\frac{C_V T_C}{VP_C} = \frac{A_0^+}{\alpha} t^{-\alpha} [1 + A_1^+ t^\Delta + A_2^+ t^{2\Delta} + \dots] - B_{Cr}, \quad \text{для } \rho = \rho_C, \quad (19)$$

$$\frac{C_V T_C}{VP_C} = \frac{A_0^+}{\alpha} |\Delta\rho|^{-\alpha/\beta} [1 + A_1^+ |\Delta\rho|^{\Delta/\beta} + A_2^+ |\Delta\rho|^{2\Delta/\beta} + \dots] \quad \text{для } T = T_C, \quad (20)$$

$$\frac{K_T T_C}{VP_C} = \frac{\Gamma_0^+}{\gamma} t^{-\gamma} [1 + \Gamma_1^+ t^\Delta + \Gamma_2^+ t^{2\Delta} + \dots] \quad \text{для } \rho = \rho_C, \quad (21)$$

$$\frac{K_T T_C}{VP_C} = \Gamma_0^+ |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} [1 + \Gamma_1^+ |\Delta\rho|^{\Delta/\beta} + \Gamma_2^+ |\Delta\rho|^{2\Delta/\beta} + \dots] \quad \text{для } T = T_C, \quad (22)$$

$$\Delta\rho = B_0 t^\beta (1 + B_1 t^\Delta + B_2 t^{2\Delta} + \dots) \quad \text{для кривой сосуществования жидкость—пар}, \quad (23)$$

где универсальный не асимптотический критический показатель Вегнера равен $\Delta = 0,51$.

Универсальные соотношения между асимптотическими критическими амплитудами

Хотя сами асимптотические критические амплитуды ($A_0^\pm, \Gamma_0^\pm, D_0, B_0$) степенных законов (8—18) не универсальны (т.е. индивидуальные характеристики флюида), но существует ряд комплексов (комбинаций) между ними, которые являются общими с точностью универсальности самих критических показателей ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu$). Благодаря таким соотношениям, любые две из этих критических амплитуд независимы, а остальные легко выражаются через них. Эти универсальные соотношения между критическими амплитудами точно предсказываются теорией и хорошо подтверждены экспериментом [36]). Например, отношение критических амплитуд изохорной теплоемкости A_0^+ вдоль критической изохоры со стороны однофазной области ($T > T_C$) и A_0^- для двухфазной области ($T < T_C$) есть величина универсальная, и она определяется через критические показатели как:

$$\frac{A_0^-}{A_0^+} = \left[\frac{(1 - 2\beta)}{\gamma - 1} \right]^2 (b^2 - 1)^\alpha, \quad (24)$$

где $b^2 = \left[\frac{(\gamma - 2\beta)}{\gamma(1 - 2\beta)} \right]$ — универсальный параметр, определяемый через общие

критические показатели. Аналогично, отношение критических амплитуд изотермической сжимаемости в однофазной области ($T > T_C$) и вдоль линии насыщения ($T < T_C$) определяется как:

$$\frac{\Gamma_0^+}{\Gamma_0^-} = \frac{2}{(b^2 - 1)^{\gamma-1} [1 - b^2(1 - 2\beta)]}. \quad (25)$$

Из соотношений (24) и (25) следует, что, зная значения критических амплитуд A_0^- и Γ_0^- в области $T < T_C$, легко и точно можно рассчитать значения A_0^+ и Γ_0^+ в сверхкритической однофазной области ($T > T_C$), т.е. рассчитать значения C_V и K_T в однофазной области вдоль критической изоохоры $\rho = \rho_C$ как функцию температуры. Существует и ряд других универсальных комбинаций между разнородными критическими амплитудами других термодинамических функций, так, например:

$$D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = \frac{b^{\delta-3}}{(b^2 - 1)^{\gamma-1}}, \quad (26)$$

$$\frac{A_0^+ \Gamma_0^+}{B_0^2} = \left(\frac{\gamma - 2\beta - b^2 \alpha \gamma}{2b^2 \alpha} \right) (b^2 - 1)^{2\beta}, \quad (27)$$

$$\xi_0 \left(\frac{\alpha A_0^+}{v_C} \right)^{1/3} = 0,266, \quad (28)$$

где $v_C = N\rho_C$ молярный объем в критической точке и N — число Авогадро.

Универсальные комбинации (соотношения) между критическими амплитудами не зависят от природы вещества (жидкости, магнитные материалы и т.д.). Предсказываемое теорией ϵ -разложения [94, 95] значения критических амплитуд равны $A_0^+/A_0^- = 0,520$, $A_0^+ \Gamma_0^+ B_0^{-2} = 0,048$ и $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1,67$, в модели Изинга [96]: $A_0^+/A_0^- = 0,523$ и $A_0^+ \Gamma_0^+ B_0^{-2} = 0,058$.

Теория [140, 141, 211] предсказывает значение $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1,66$ и $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1,70$, соответственно. Для пропанола экспериментальное значение равно $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1,75$, в то время как кроссоверное УС предполагает значение $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1,71$ [30]. Величины этих универсальных соотношений, полученные из прямых экспериментальных данных [63, 78—81, 97—99], равны $A_0^+/A_0^- = 0,520$, $A_0^+ \Gamma_0^+ B_0^{-2} = 0,052$, $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1,64$, что хорошо согласуется с предпосылками теории [43, 94, 95, 177, 211]. Это еще раз подтверждает справедливость и достоверность основных положений скейлинговой теории и ее физических основ. Эти универсальные комплексы критических амплитуд не только позволяют точно предсказать значения термодинамических функций в асимптотической окрестности КТ на основе минимума экспериментальных данных, но и оценить взаимную согласованность независимых измерений различного рода термодинамических свойств (теплоемкости, PVT , плотности на кривой сосуществования жидкость—газ). Значения универсальных комбинаций критических амплитуд, предполагаемых классической теорией среднего поля, равны $D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = 1$, $\Gamma_0^+/\Gamma_0^- = 2$ и

$A_0^+ \Gamma_0^+ B_0^{-2} = 0,5$, и они сильно отличаются от выводов теории скейлинга (неклассических моделей) и эксперимента.

Ниже приведено сопоставление предсказанных значений универсальных соотношений между асимптотическими критическими амплитудами различных теоретических моделей и экспериментом для бензола [178].

Модели	$\alpha A_0^+ \Gamma_0^+ B_0^{-2}$	$D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1}$	A_0^+/A_0	Γ_0^+/Γ_0
Кроссоверная модель [43]	0,052	1,64	0,524	4,96
ϵ -Разложения	0,048 [94]	1,67	$0,520 \pm 0,01$ [177]	4,90 [94]
$d=3$ полявая теория [177]	$0,0594 \pm 0,001$	—	$0,541 \pm 0,014$	$4,77 \pm 0,30$
3d-Модель Изинга [95]	$0,058 \pm 0,001$	—	$0,523 \pm 0,009$	$4,95 \pm 0,15$
Эксперимент [178]	0,058	1,69	0,524	—

Кривая сосуществования жидкость—газ.

Неасимптотические и асимметричные поправки

Неасимптотические поправки к кривой сосуществования жидкость—газ имеют свои особенности, и они связаны с асимметрией кривой сосуществования при удалении от КТ. Эти особенности детально описаны в обзоре [36]. Диаметр кривой сосуществования $\rho_d = (\rho_d + \rho_G)/2$ согласно классической теории, имеет линейный характер, так называемый закон «прямолинейного диаметра» (рис. 2):

$$\rho_d = 1 + B_3 t. \quad (29)$$

Однако эксперимент показывает, что реальные флюиды отклоняются от закона «прямолинейного диаметра» (Widom [101]). Согласно неклассической теории критических явлений (незавершенный скейлинг), кривая сосуществования имеет несимметричную поправку и сингулярный диаметр, т.е.

$$\Delta \rho = \pm B_0 t^\beta \pm B_1 t^{\beta+\Delta} + B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t, \quad (30)$$

где диаметр кривой сосуществования определяется как

$$\rho_d = 1 + (B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t), \quad (31)$$

где производная $(d\rho_d/dT) \propto B_2 t^{-\alpha}$ расходится в КТ, как и изохорная теплоемкость (уравнение 9). Как видно на рис. 2 (см. цв. вкладку), флуктуации снижают критическую температуру (T_C), т.е. классическая критическая температура выше, чем флуктуационная T_C .

Последние исследования критических явлений (теория «завершенного» скейлинга [102—107] показали, что диаметр кривой сосуществования имеет более сильную расходимость, чем предсказывает теория «незавершенного» скейлинга, а именно 2β -расходимость, т.е.

$$\Delta \rho = \pm B_0 t^\beta \pm B_1 t^{\beta+\Delta} + B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t + B_4 t^{2\beta}, \quad (32)$$

$$\rho_d = 1 + (B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t + B_4 t^{2\beta}), \quad (33)$$

$$(d\rho_d/dT) \propto (B_2 t^{-\alpha} + B_4 t^{2\beta-1}), \quad (34)$$

где $2\beta - 1 = -0,352$, а $\alpha = 0,106$.

Вкладка к статье И.М. Абдулагатова, И.Ш. Хабриева,
В.Ф. Хайрутдинова, С.М. Расулова «Влияние критических флуктуаций на
термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов.
Неклассические кроссоверные уравнения состояния (Обзор)»

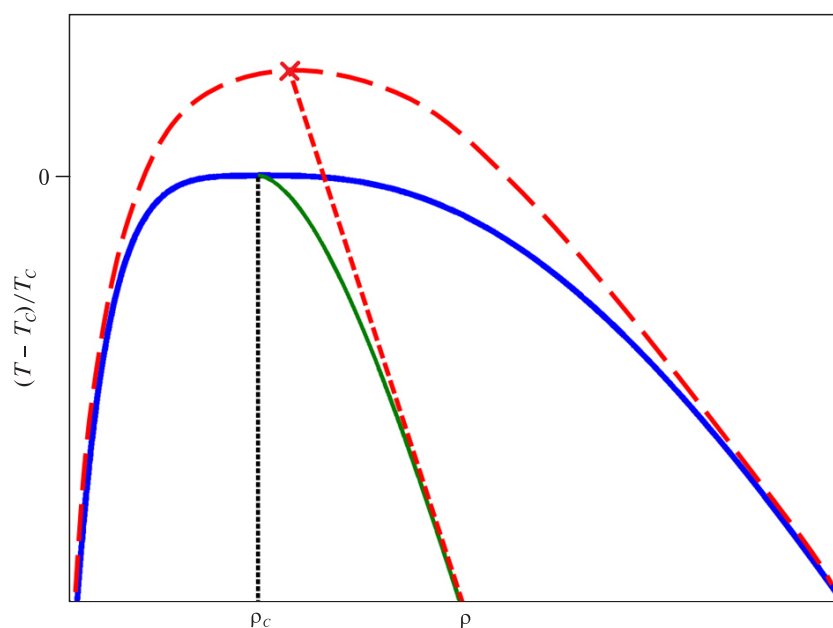


Рис. 2. Влияние критических флуктуаций на поведение кривой сосуществования жидкость—газ вблизи КТ. Прямолинейный (классический — пунктирная линия) и сингулярный (неклассический — сплошная кривая) диаметр кривой сосуществования

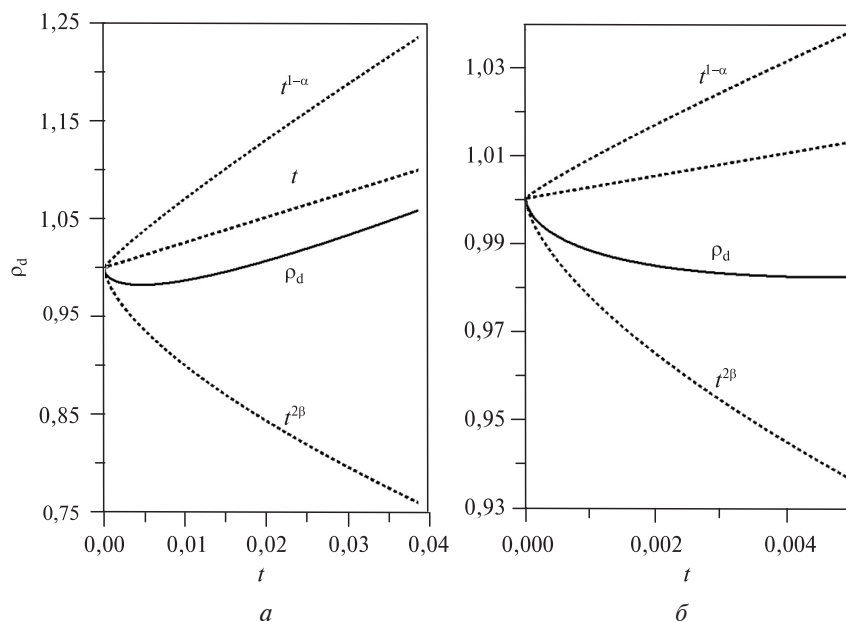


Рис. 3. Поведение диаметра кривой сосуществования жидкость–газ вблизи КТ и вклад асимметричных членов «завершенного» ($t^{2\beta}$) и «незавершенного» ($t^{1-\alpha}$) скейлингов для бензола (а) и толуола (б) [178]

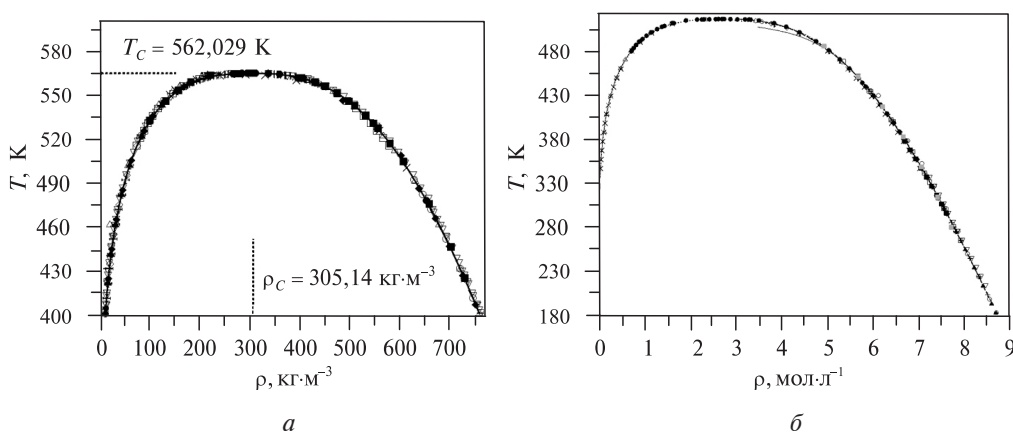


Рис. 4. Зависимость температуры от плотности насыщенной жидкости и пара вблизи КТ для углеводородов, полученная экспериментально (символы) и рассчитанная по уравнению (32) (слошные кривые):
а – для бензола [178]; б – для *n*-гексана [119]

Основные положения и предсказания теории «завершенного» скейлинга были экспериментально подтверждены в ряде публикаций [72, 108–111]. Нами были приведены расчеты (рис. 3 и 4) поведения диаметра кривой сосуществования бензола вблизи КТ на основе теории «незавершенного» скейлинга и сопоставления с экспериментом [178]. На рис. 4 приведены плотности и температуры насыщенной жидкости и пара вблизи КТ, полученные нами по экспериментальным данным скачков S_V при пересечении кривой сосуществования

жидкость—пар вдоль различных изохор, вместе с данными других авторов, для бензола и *n*-гексана. На самом деле значения критических амплитуд B_i в уравнении (32) зависят от критической амплитуды теплоемкости (A_0^-) и асимметричных параметров a_3 и b_2 в теории «незавершенного» скейлинга [36], т.е. поведение двухфазной изохорной теплоемкости определяет природу асимметрии кривой сосуществования жидкость—газ.

Скейлинговые уравнения состояния вблизи критической точки

Как было отмечено выше, экспериментально наблюдаемые значения всех термодинамических функций можно разделить на критическую (флуктуационную) ($\Delta_c X$) и регулярную (X_b) составляющие, т.е. их можно представить в виде $X = \Delta_c X + X_b$. Критические или флуктуационные составляющие $\Delta_c X$ всех термодинамических функций (а также и транспортных свойств) чистых веществ должны удовлетворять скейлинговым законам (уравнения (8–13)), а регулярные члены должны переходить в классические УС (в разложение Ландау или разложение в ряд Тейлора). Ниже приведен краткий анализ основных скейлинговых моделей УС, используемых для описания критических аномалий термодинамических свойств чистых (однокомпонентных) веществ вблизи КТ, обусловленных крупномасштабными флуктуациями параметра порядка.

Расширенная модель параметрического скейлингового уравнения состояния (УС)

Расширенное параметрическое УС, удовлетворяющее всем требованиям скейлинговой теории, имеет вид [112]:

$$\Delta\mu = ar^{\beta\delta}\theta(1-\theta)^2 + cr^{\beta\delta+\Delta\theta}, \quad (35)$$

где $\Delta\mu = \mu - \mu_0(T)$; μ — химический потенциал; $\mu_0(T)$ — аналитическая (регулярная) составляющая химического потенциала; a и c — системно-зависимые параметры; β , δ и Δ — универсальные критические показатели кривой сосуществования жидкость—газ, критической изотермы P — ρ и неасимптотической поправки Вегнера; r и θ — параметрические переменные.

УС (35) получено Берестовым [112] на основе ϵ -разложения с точностью ϵ^2 . Трансформация термодинамических переменных (T и ρ) в параметрические (r и θ) осуществляется путем решения системы трансцендентных уравнений:

$$t = r(1 - b^2\theta^2) \text{ и } \Delta\rho = kr^{\beta}\theta, \quad (36)$$

где $b^2 = \frac{\gamma - 2\beta}{\gamma(1 - 2\beta)}$ — универсальный параметр линейной модели параметрического

УС, определяемый через универсальные критические индексы, и $k = (b^2 - 1)/x_0$, где x_0 — значение скейлингового параметра $x = t/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ на кривой сосуществования жидкость—газ.

Соотношения (35) и (36) определяют УС флюидов в приближении симметричной модели решеточного газа с учетом неасимптотических членов. Уравнение состояния (36) через давление записывается в виде:

$$\Delta P = (1 + \Delta\rho)\Delta\mu - \Phi(r, \theta) - \Phi_0(T), \quad (37)$$

где

$$\Phi(r, \theta) = \frac{ak}{2b^4} r^{2-\alpha} \left[\frac{2\beta(b^2-1)}{2-\alpha} + \frac{2\beta(2\gamma-1)}{\gamma(1-\alpha)} (1-b^2\theta^2) + \frac{(2\beta-1)}{\alpha} (1-b^2\theta^2)^2 \right] - \frac{kc}{2b^2} \frac{r^{2-\alpha+\Delta}}{(1-\alpha+\Delta)} \left[(1-2\beta)b^2\theta^2 - \frac{\gamma+\Delta}{2-\alpha+\Delta} \right]$$

и аналитическая функция температуры $\Phi_0(T)$ имеет вид:

$$\Phi_0(T) = a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3. \quad (38)$$

Скейлинговое поведение изохорной теплоемкости, рассчитанное из УС (37), имеет вид:

$$\frac{\rho C_V}{T} = \frac{P_C}{T_C^2} \left[\frac{ak}{2\alpha b^2} \gamma(\gamma-1) r^{-\alpha} - \frac{kc}{2b^2} (\gamma+\Delta) \frac{r^{-\alpha+\Delta}}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} - \mu''(\rho_C, T) \Delta\rho + f_0(T) \right], \quad (39)$$

где $f_0(T) = f_1 + f_2 t$ и $\mu''(\rho_C, T) = m_1 + m_2 t$ — аналитические в КТ функции приведенной температуры, а изобарная теплоемкость имеет вид

$$\frac{\rho C_P}{T} = \frac{P_C}{T_C^2} \left[\frac{ak}{2\alpha b^2} \gamma(\gamma-1) r^{-\alpha} - \frac{kc}{2b^2} (\gamma+\Delta) \frac{r^{-\alpha+\Delta}}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} + (1+kr^\beta\theta)^{-2} \cdot L \right], \quad (40)$$

где $L = \left\{ akr^{1-\alpha}(s_0(\theta) + \gamma\theta^2) + ar^{\beta\delta-1}\gamma\theta + cr^{\beta\delta-1+\Delta} \frac{(\gamma+\Delta)\theta}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} + F \right\}^2 \Psi,$

$$F = ckr^{1-\alpha+\Delta} \left[\frac{(\gamma+\Delta)\theta^2}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} - \frac{(\gamma+\Delta)}{2b^2(1-\alpha+\Delta)} \right] - f'(t),$$

$$\Psi = kr^{-\gamma} \left\{ a \left(1 + \frac{2\beta\delta-3}{1-2\beta} \theta^2 \right) + cr^\Delta \left[1 + \frac{2(\gamma+\Delta)b^2\theta^2}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} \right] \right\}^{-1} - (1+kr^\beta\theta)\mu''(\rho_C, t) - f''(t)$$

где $s_0(\theta) = s_{00} + s_{02}\theta^2$, s_{00} и s_{02} — универсальные постоянные, определяемые критическими показателями.

Данное УС успешно применялось многими авторами [113–117] для описания термодинамических свойств широкого класса флюидов (Ar, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *n*-C₅H₁₂, –C₆H₁₄ и др.) в сверхкритической области в интервале $|\Delta\rho| \leq 0,3$ и $-0,002 \leq t \leq 0,1$. Как видно из соотношения (34), при $\theta = 0$, $r = t$ и $\Delta\rho = 0$, т.е. имеется критическая изохора. Тогда все сингулярные члены соотношений (37), (38) и (40) переходят в известные асимптотические степенные законы масштабной теории (уравнения (8–13)). А при $\theta^2 = b^{-2}$, $t = 0$, имеется критическая изотерма и $r = \Delta\rho^{1/\beta}(b/k)^{1/\beta}$. Очевидно, в этом случае все термодинамические функции переходят в асимптотические степенные зависимости, описываемые скейлинговой теорией (уравнения (14–18)). Аналогичные скейлинговые соотношения можно получить и для описания термодинамических функций вдоль кривой сосуществования жидкость–газ. Это УС

также хорошо предсказывает и универсальные соотношения между критическими амплитудами.

Параметрическое кроссоверное уравнение состояния чистых веществ

Описанная выше параметрическая модель УС (35)–(37) хорошо описывает все характерные скейлинговые особенности чистых флюидов в довольно широкой окрестности КТ. Однако, это УС при удалении от КТ не переходит в известные теоретически обоснованные классические УС типа разложение Ландау или вириальное разложение. Как было отмечено выше, эта проблема решается на основе теории кроссоверных явлений [26–35]. Согласно кроссоверной модели параметрического УС, безразмерная свободная энергия Гельмгольца может быть записана в виде [97] (см. также [30–32, 118, 119, 127]):

$$\bar{\rho}\bar{A}(T, \rho) = \Delta\bar{A}(t, \Delta\rho) + \rho\bar{\mu}_0(T) + \bar{A}_0(T), \quad (41)$$

где $\Delta\bar{A}$ описывает вклад критических флуктуаций на свободную энергию Гельмгольца, в то время как $\bar{\mu}_0(T)$ и $\bar{A}_0(T)$ — аналитические (регулярные составляющие) функции температуры, которые можно представить в виде обрезанных разложений Тейлора:

$$\bar{\mu}_0(T) = m_0 + \sum_{j=1} m_j t^j, \quad \bar{A}_0(T) = -1 + \sum_{j=1} A_j t^j \quad (42)$$

В уравнениях (41) и (42) A свободная энергия Гельмгольца на 1 моль и безразмерном виде $\bar{A} = \rho_c A / P_c$, ρ — плотность, T — температура. Флуктуационная (скейлинговая) часть свободной энергии Гельмгольца $\Delta\bar{A}$, которая учитывает влияние действующих критических флуктуаций, имеет вид [30–32, 97, 118, 119, 127]:

$$\Delta\bar{A}(r, \theta) = kr^{2-\alpha} R^\alpha(q) \left[a\Psi_0(\theta) + \sum_{i=1}^4 c_i r^{\Delta_i} R^{-\Delta_i}(q) \Psi_i(\theta) \right], \quad (43)$$

где $\Psi_i(\theta) = \sum_{j=0}^5 \alpha_j \theta^j$ ($j = 0, 1, \dots, 5$).

Параметрические переменные r и θ определяются из решения системы transcendентных уравнений:

$$t = r(1 - b^2\theta), \quad (44)$$

$$\Delta\rho = kr^\beta R^{-\beta+1/2}(q)\theta + d_1 t, \quad (45)$$

где α и β — универсальные критические показатели асимптотических степенных законов изохорной теплоемкости и кривой сосуществования жидкость—газ (уравнения (9) и (11)), Δ_i — комбинация универсальных критических показателей (табл. 1), d_i и c_i — системно-зависимые параметры, определяемые из эксперимента, $R(q)$ — кроссоверная функция и $\Psi(\theta)$ — универсальные скейлинговые функции, которые не зависят от природы вещества (табл. 1).

Кроссоверная функция $R(q)$ в УС (43) определяется в виде

$$R(q) = \left(1 + \frac{q^2}{1+q} \right)^2, \quad (46)$$

Таблица 1

Универсальные скейлинговые функции [30–32, 97, 118, 119]

$\Psi_0(\vartheta) = \frac{1}{2b^4} \left[\frac{2\beta(b^2 - 1)}{2 - \alpha} + \frac{2\beta(2\gamma - 1)}{\gamma(1 - \alpha)}(1 - b^2\vartheta^2) - \frac{(1 - 2\beta)}{\alpha}(1 - b^2\vartheta^2)^2 \right]$
$\Psi_1(\vartheta) = \frac{1}{2b^2(1 - \alpha + \Delta_1)} \left[\frac{\gamma + \Delta_1}{2 - \alpha + \Delta_1} - (1 - 2\beta)b^2\vartheta^2 \right]$
$\Psi_2(\vartheta) = \frac{1}{2b^2(1 - \alpha + \Delta_2)} \left[\frac{\gamma + \Delta_2}{2 - \alpha + \Delta_2} - (1 - 2\beta)b^2\vartheta^2 \right]$
$\Psi_3(\vartheta) = \vartheta - \frac{2}{3}(e_0 - \beta)b^2\vartheta^3 + \frac{e_1(1 - 2\beta)}{(5 - 2e_0)}b^4\vartheta^5$
$\Psi_4(\vartheta) = \frac{1}{3}b^2\vartheta^3 - \frac{e_1(1 - 2\beta)}{(5 - 2e_0)}b^4\vartheta^5$
$\Psi_5(\vartheta) = \frac{1}{3}b^2\vartheta^3 - \frac{e_4(1 - 2\beta)}{(2e_3 - 5)}b^4\vartheta^5$

Универсальные константы

$\alpha = 0,110$	$\tilde{\Delta}_3 = \tilde{\Delta}_4 = \Delta_3 - 0,5 = 0,065$
$\beta = 0,325$	$\tilde{\Delta}_5 = \Delta_5 - 0,5 = 0,69$
$\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1,24$	$e_0 = 2\gamma + 3\beta - 1 = 2,455$
$b^2 = (\lambda - 2\beta)/\gamma(1 - 2\beta) \cong 1,359$	$e_1 = (5 - 2e_0)(e_0 - \beta)(2e_0 - 3)/3(e_0 - 5\beta) \cong 0,147$
$\Delta_1 = \tilde{\Delta}_1 = 0,51$	$e_2 = (5 - 2e_0)(e_0 - 3\beta)/3(e_0 - 5\beta) \cong 5,35 \cdot 10^{-2}$
$\Delta_2 = \tilde{\Delta}_2 = 2\Delta_1 = 1,02$	$e_3 = 2 - \alpha - \Delta_5 = 3,08$
$\Delta_3 = \Delta_4 = \gamma + \beta - 1 = 0,565$	$e_4 = (2e_3 - 5)(e_0 - 3\beta)/3(e_3 - 5\beta) \cong 0,559$
$\Delta_5 = 1,19$	$\Delta_0 = 0,5$

где кроссоверный параметр q связан с параметрическим переменным r , который определяет расстояние от КТ по T и ρ , и имеет вид

$$q = (rg)^{1/2}. \tag{47}$$

Системно-зависящий параметр g обратно пропорционален числу Гинзбурга Gi , которое определяется как [33]:

$$Gi = \frac{a_0^2}{64\pi^2 u_0^4} \left(\frac{V_0}{\xi_0^3} \right)^2, \tag{48}$$

где a_0 и u_0 — коэффициенты во втором (линейный, $t\Delta\rho$) и третьем (кубический, $\Delta\rho^3$) членах разложения Ландау (уравнение (2)). Для ван-дер-ваальсового газа $a_0 = 6$ и $u_0 = 3/2$; V_0 — характерный объем молекул; $4\pi\xi_0^3$ — «корреляционный» или «флуктуационный» объем. Как было отмечено выше, классическая теория Ландау (теория среднего поля) справедлива при температурах $1 \gg |t| \gg Gi$, т.е. Gi определяет границу применимости теории Ландау. При $|t| \ll Gi$ применима скейлинговая теория (флуктуационная область). Следовательно, в критической области, где влияние флуктуаций на термодинамическое поведение флюида высокое, $rg \ll 1$ (или $|t| \ll Gi$ вдоль критической изоохоры и кривой сосуществования жидкость—газ), $R(q) = 1$ и уравнение (43) переходит в разложение Вегнера (19—23) для трехмерной модели Изинга [90, 91]:

$$\Delta\bar{A}(t, \Delta\rho) = kr^{2-\alpha} \left[\bar{a}f_0 \left(\Delta\rho/|t|^\beta \right) + \sum_{i=1}^4 \bar{c}_i t^{\Delta_i} f_i \left(\Delta\rho/|t|^\beta \right) \right]. \quad (49)$$

Для больших значений кроссоверного параметра q при $rg \gg 1$ ($|t| \gg Gi$, вдоль критической изоохоры, параметр $r = t$ (уравнения (44) и (45)), кроссоверная функция $R(q)$ преобразовывает каждый член в уравнении (49) так, чтобы все они становятся аналитическими в КТ, и уравнение (49) трансформируется в расширенное разложение Ландау:

$$\Delta\bar{A}(t, \Delta\rho) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=1}^5 \bar{\alpha}_{ij} t^i \Delta\rho^j, \quad (50)$$

которое соответствует теории среднего поля (классической теории). В области, где $r \approx g$ ($|t| \approx Gi$), имеет место кроссовер от сингулярного (неклассического, скейлингового) поведения к аналитическому (классическому) поведению.

Описанное выше параметрическое кроссоверное УС скейлингового типа было успешно применено для многих, экспериментально хорошо изученных чистых флюидов, таких как обычная и тяжелая вода [64, 78, 120], углекислый газ [127], углеводороды (ароматические и n -алканы) [31, 119, 127, 180], спирты [30, 32, 118, 127] и фреоны [199], которые представляют интерес для сверхкритических флюидных технологий [97, 119—122]. Все системно-зависимые коэффициенты УС (41) для чистых веществ могут быть определены по экспериментальным данным ($P\rho T$ и $C_{p\rho} T$). Данная модель параметрического кроссоверного УС, описывающая экспериментально наблюдаемые критические аномалии термодинамических свойств чистых веществ в довольно широкой области параметров состояния, ограничена условием:

$$t = 0,625(\Delta\rho)^2 \leq 0,25, \quad T \geq 0,995 T_c.$$

Для H_2O и CO_2 , например, эта область охватывает интервал температур до $T = 808$ К и $T = 380$ К, соответственно, вдоль критической изоохоры и плотностей в интервале

$$120 \text{ кг/м}^3 \leq \rho \leq 525 \text{ кг/м}^3 \text{ (для } \text{H}_2\text{O)} \text{ и } 171 \text{ кг/м}^3 \leq \rho \leq 764 \text{ кг/м}^3 \text{ (для } \text{CO}_2)$$

по критической изотерме. В этой области кроссоверная модель воспроизводит все характерные особенности критических аномалий термодинамических свойств вещества с точностью в пределах ошибки эксперимента (табл. 3). Значения системно-зависимых параметров кроссоверного УС (41) для воды и n -гексана приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты параметрического кроссоверного уравнения состояния для H₂O и *n*-гексан [119]

Параметры	Вода	<i>n</i> -Гексан
Критические амплитуды		
k	$1,41380 \cdot 10^0$	$1,13977 \cdot 10^0$
d_1	$-7,13319 \cdot 10^{-1}$	$-9,22176 \cdot 10^{-1}$
a	$2,25383 \cdot 10^1$	$2,643562 \cdot 10^1$
c_1	$-6,83712 \cdot 10^0$	$-2,58869 \cdot 10^1$
c_2	$1,33215 \cdot 10^1$	$5,87390 \cdot 10^1$
c_3	$-1,16219 \cdot 10^1$	$-1,34410 \cdot 10^1$
c_4	$7,83568 \cdot 10^0$	$1,35784 \cdot 10^1$
Кроссоверный параметр		
g	$1,80152 \cdot 10^{-5}$	$2,08137 \cdot 10^0$
Коэффициенты регулярной части		
A_1	$-7,81074 \cdot 10^0$	$-7,60374 \cdot 10^0$
A_2	$1,81122 \cdot 10^1$	$2,33107 \cdot 10^1$
A_3	$2,72022 \cdot 10^0$	$2,38793 \cdot 10^1$
m_1	0,0	$-1,7911 \cdot 10^0$
m_2	$-1,14168 \cdot 10^1$	$-5,36400 \cdot 10^1$
m_3	$6,23749 \cdot 10^0$	$8,63509 \cdot 10^0$
m_4	$-6,41886 \cdot 10^0$	0,0

Таблица 3

Статистика отклонений термодинамических свойств *n*-гексана между экспериментальными данными и рассчитанными из кроссоверного УС (1)

Отклонения	<i>PVT</i> -данные [123]	<i>PVT</i> -данные [126]	<i>C_V</i> -данные, [124]	<i>C_p</i> -данные, [125]
AAD	0,22	0,45	0,52	1,30
BIAS	0,01	0,31	-0,13	-0,72
SDV	0,34	0,47	0,73	1,29
RMS	0,02	0,11	0,04	0,16
MAXDEV	1,25	1,36	3,5	3,80
N	300	30	300	100

Графическое сравнение значений термодинамических функций (плотность, изохорная и изобарная теплоемкость, скорость звука и энтальпия) между рассчитанными из кроссовой модели УС (41) и экспериментальными данными для суб- и сверхкритических флюидов приведено на рис. 5–17.

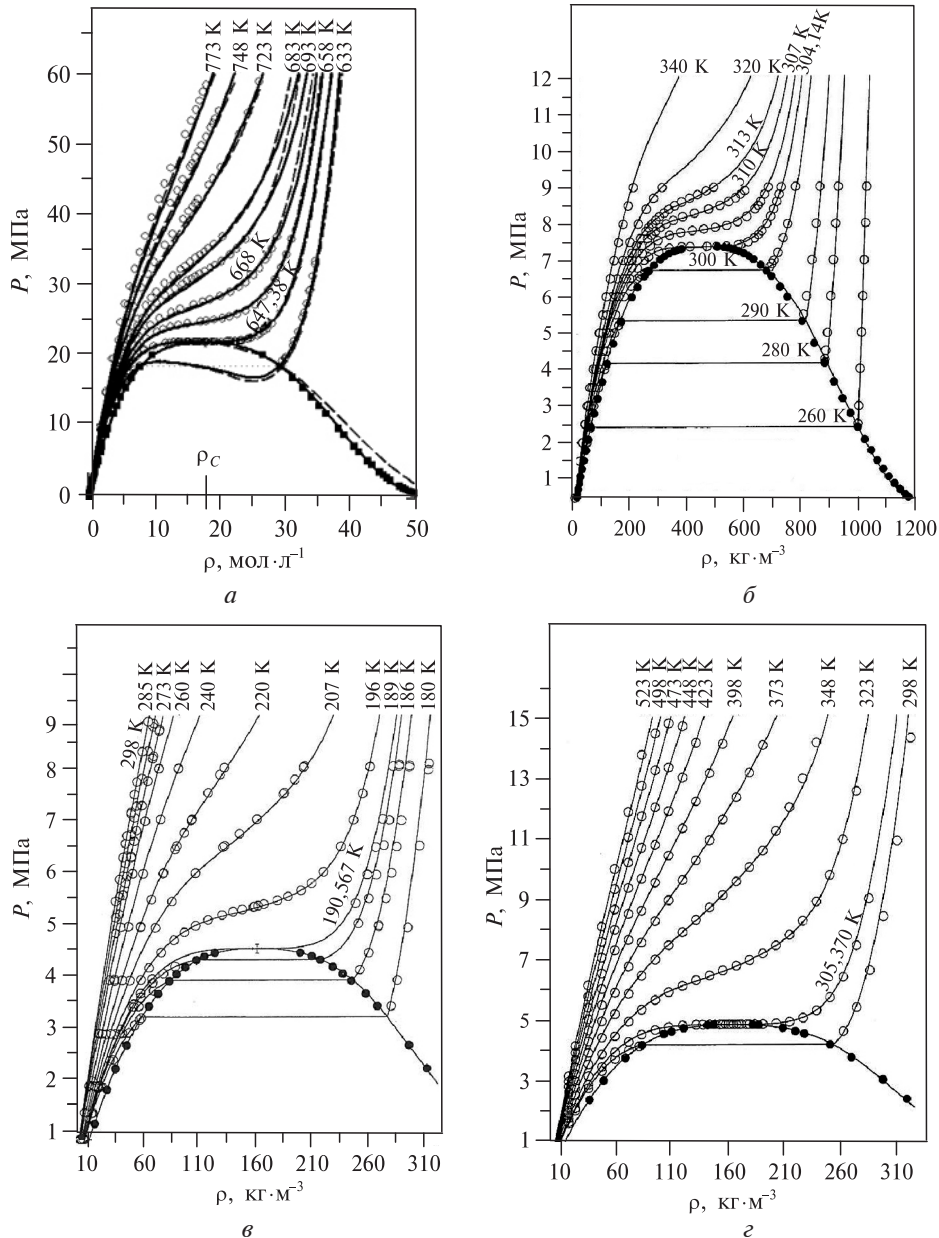


Рис. 5. Зависимости давления от плотности вдоль суб- и сверхкритических изотерм различных веществ, рассчитанные на основе параметрического кроссоверного УС [46, 127] (сплошные кривые) и многопараметрического стандартного УС (пунктирные линии, НИСТ, REFPROP [128]) вместе с наиболее надежными экспериментальными данными (символы):

a — диоксид углерода; *б* — вода; *в* — метан; *з* — этан

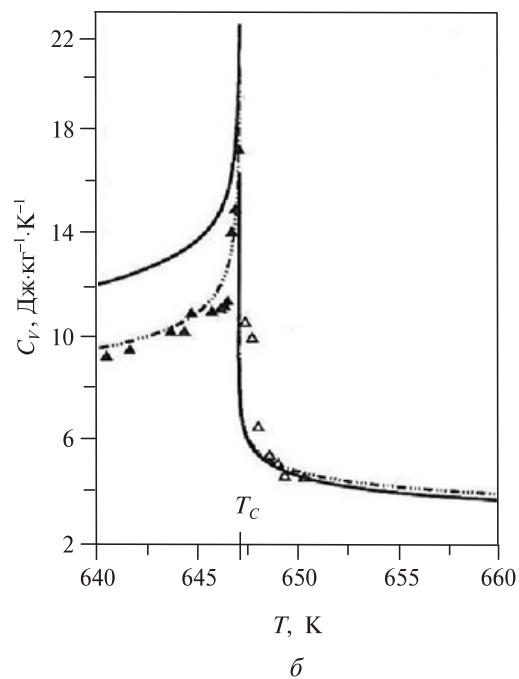
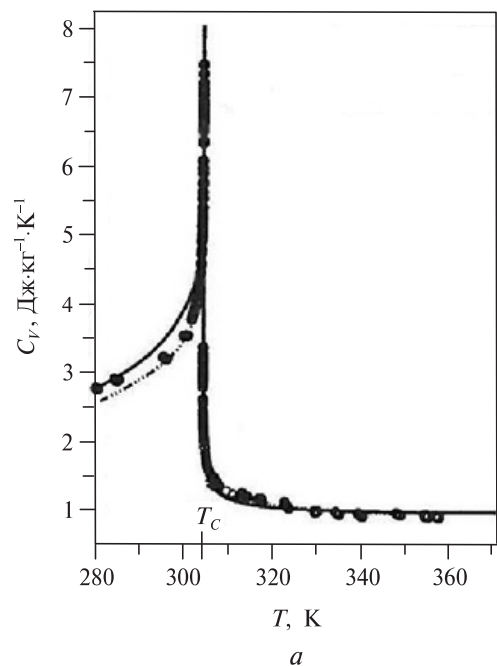
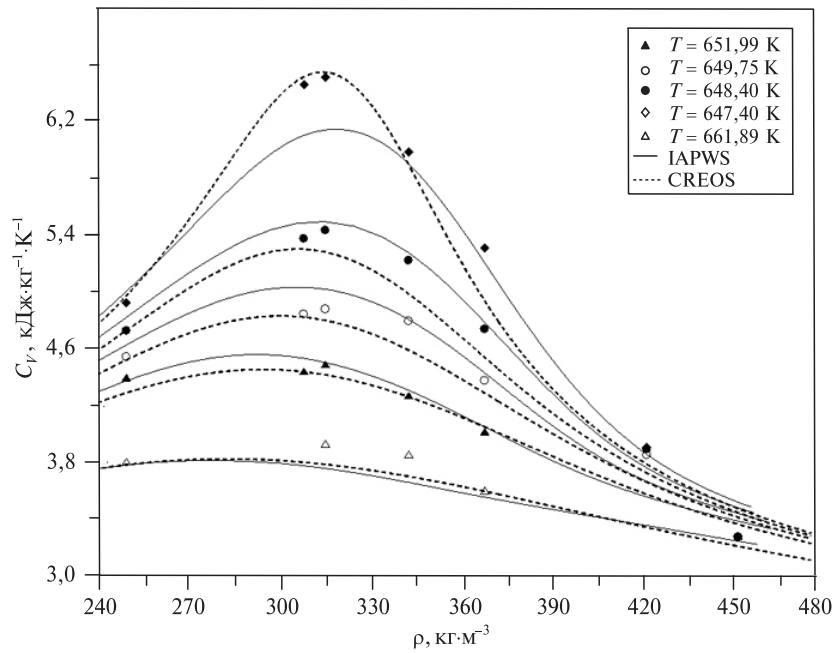
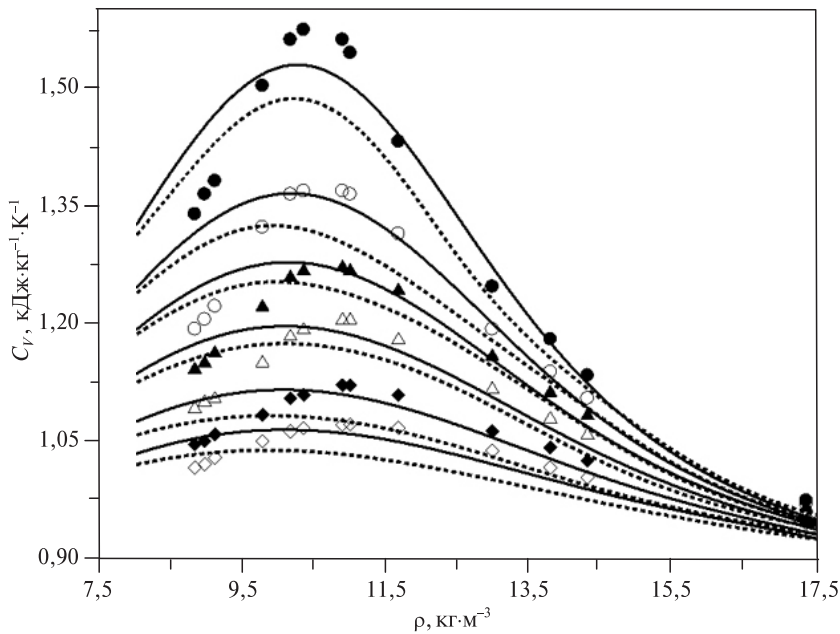


Рис. 6. Зависимости изохорной теплоемкости от температуры различных веществ вблизи КТ, полученные экспериментально [63, 65, 181] (символы) и рассчитанные по фундаментальному уравнению состояния IAPWS [182] (сплошные линии) и по параметрическому кроссоверному УС [127] (пунктир):

a — диоксид углерода; b — вода



а



б

Рис. 7. Значения изохорной теплоемкости как функции плотности в сверхкритической области для различных веществ, полученные экспериментально [63, 65, 181] (символы) и рассчитанные по фундаментальному уравнению состояния IAPWS [182] (сплошные линии) и по параметрическому кроссоверному уравнению состояния [127] (пунктир):

а — вода; б — диоксид углерода

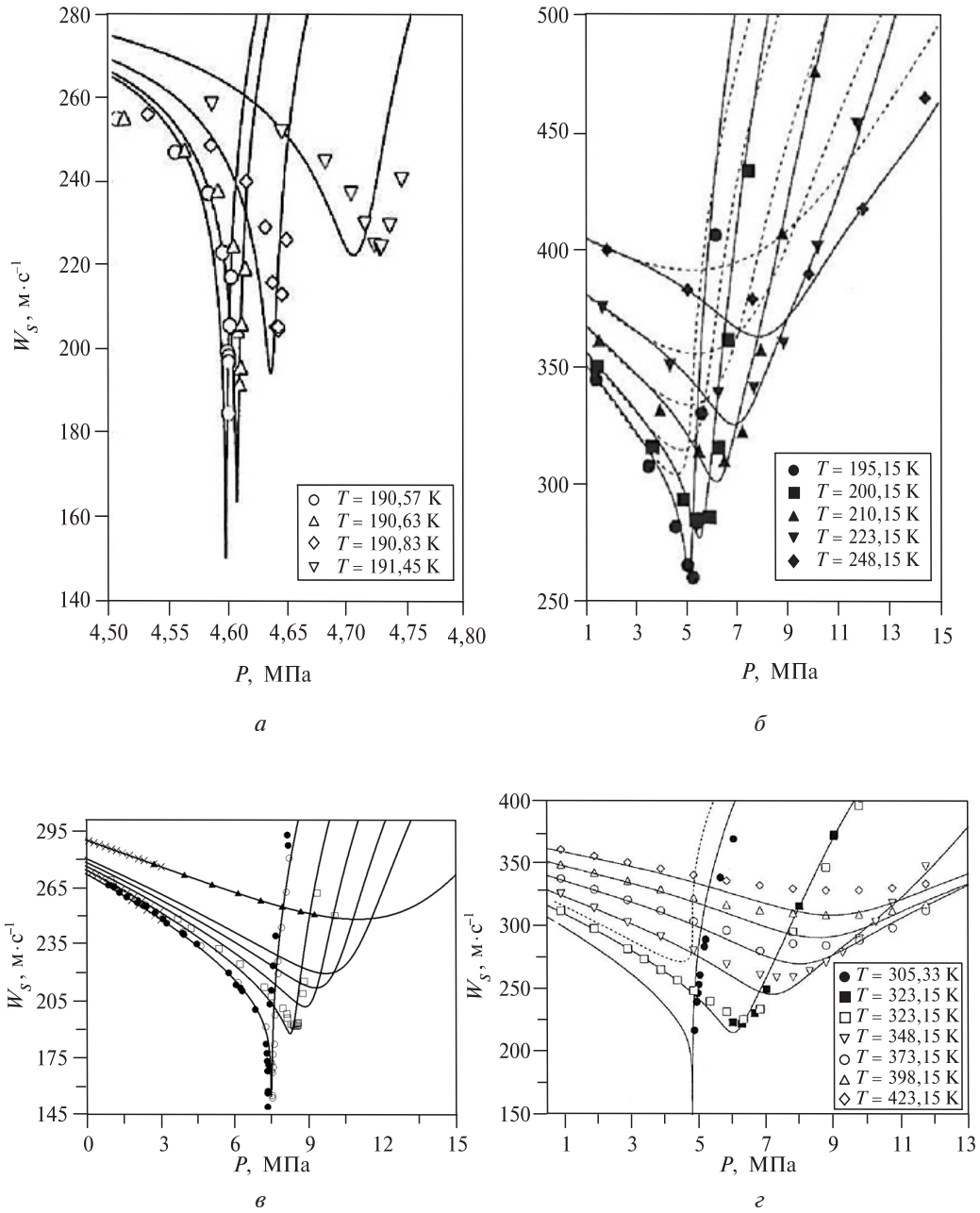


Рис. 8. Значения скорости звука как функция давления вдоль сверхкритических изотерм для различных веществ, полученные экспериментально [183–185] (символы) и рассчитанные по кроссоверной модели УС (сплошные линии) и по классическому УС (пунктир):

a и *б* — метан (разные области давлений); *в* — диоксид углерода; *г* — этан

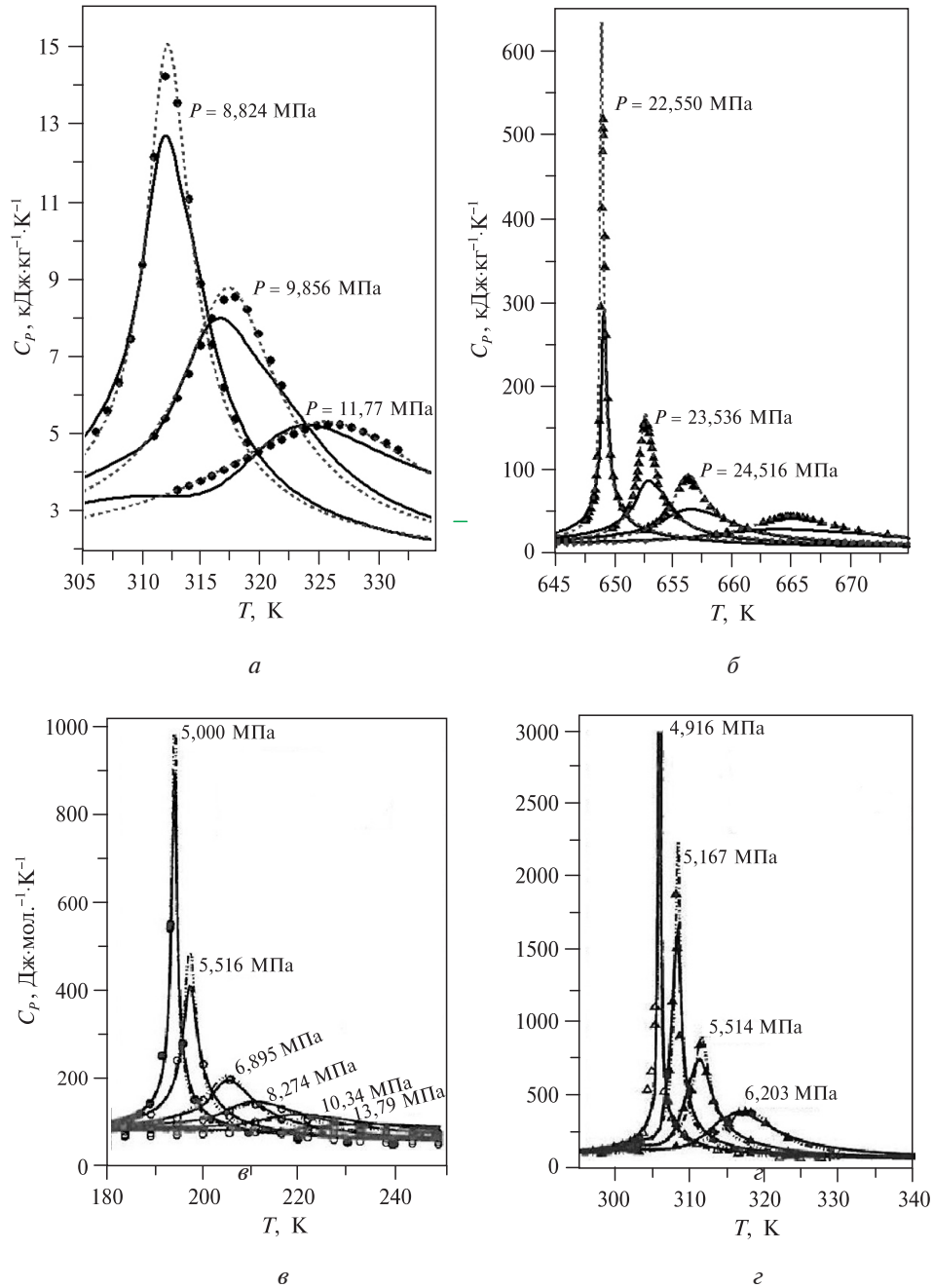


Рис. 9. Зависимости изобарной теплоемкости от температуры вдоль суб- и сверхкритических изобар различных соединений, полученные экспериментально (символы) и рассчитанные на основе параметрического кроссоверного УС [127] (пунктир) и многопараметрического стандартного УС (сплошные кривые, НИСТ, REFPROP [128]):

a — диоксид углерода; *б* — вода; *в* — метан; *г* — этан

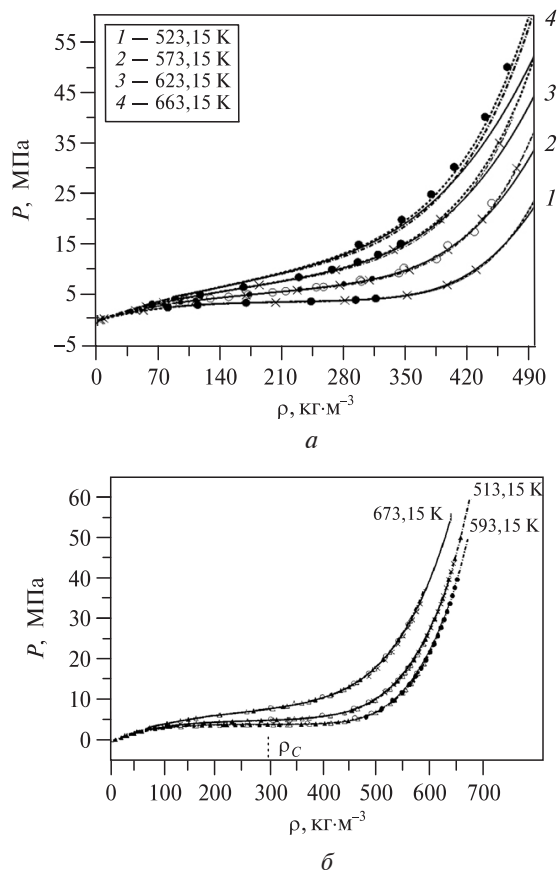


Рис. 10. Значения давления углеводородов как функция плотности вдоль сверхкритических изотерм, полученные экспериментально [31] (символы) и рассчитанные из параметрической кроссоверной модели УС [119] (пунктир) и многопараметрической УС (REFPROP [128] — сплошные линии):

a — *n*-гексан; *б* — толуол

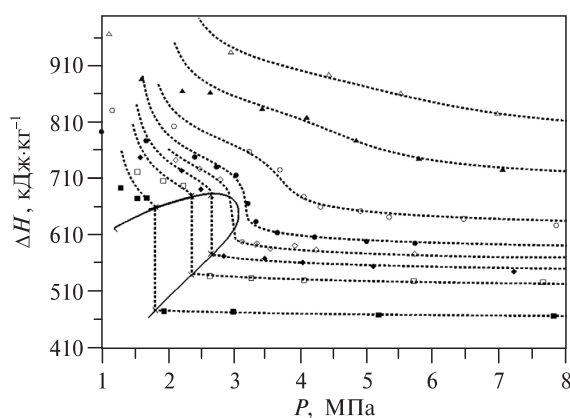


Рис. 11. Значения энтальпии *n*-гексана как функции давления вдоль различных суб- и сверхкритических изотерм, полученные экспериментально (символ) и рассчитанные из параметрической кроссоверной модели [119] (пунктир). Сплошная линия — кривая сосуществования жидкость—пар

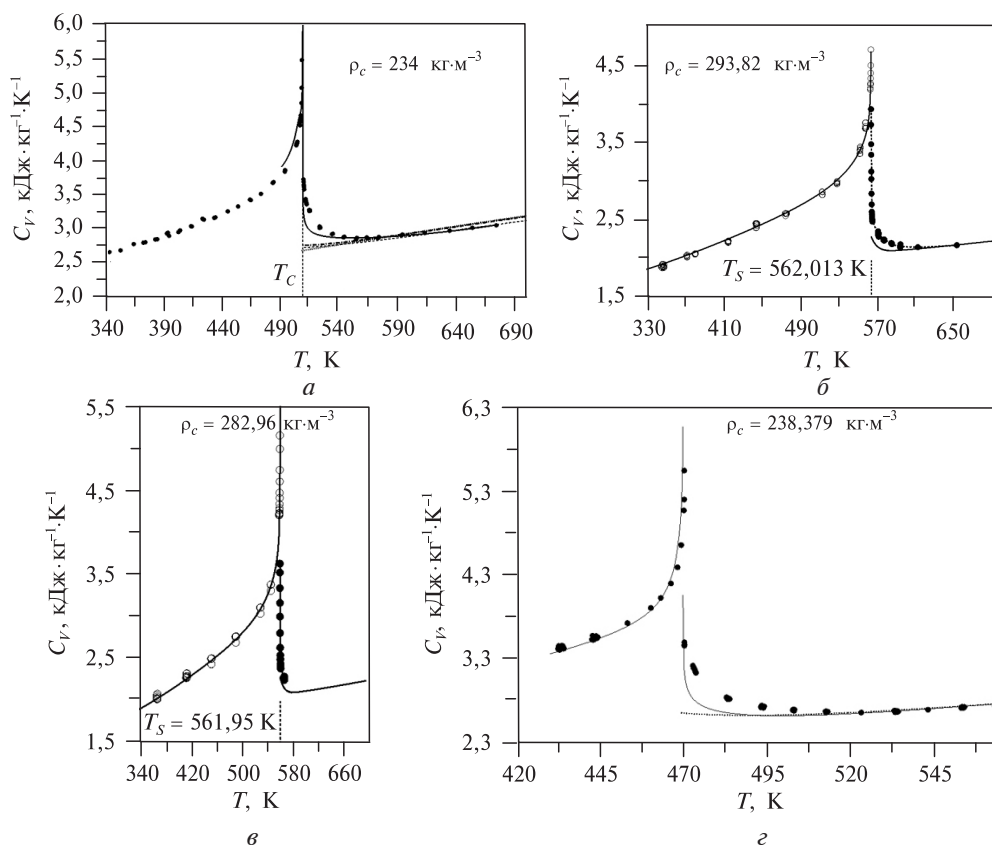


Рис. 12. Значения изохорной теплоемкости различных углеводородов вдоль субкритических изохор, полученные экспериментально [124, 178] (символы) и рассчитанные из многопараметрического неаналитического в КТ УС REFPROP [128] (пунктир); сплошная кривая — параметрическая кроссоверная модель [119]:

a — *n*-гексан; *б* и *в* — бензол (в различных условиях); *г* — пентан

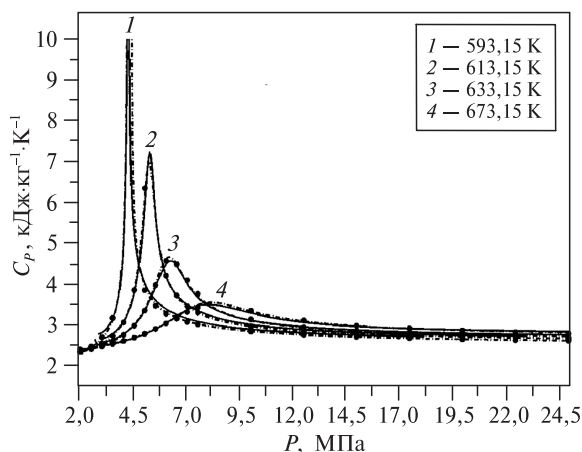


Рис. 13. Зависимость изобарной теплоемкости толуола от давления вдоль суб- и сверхкритических изотерм, полученная экспериментально (символы) и рассчитанная на основе параметрического кроссоверного УС [31] (пунктир) и многопараметрического стандартного УС, НИСТ, REFPROP [128] (сплошные кривые) для различных температур, К:

1 — 593; 2 — 613; 3 — 633; 4 — 673

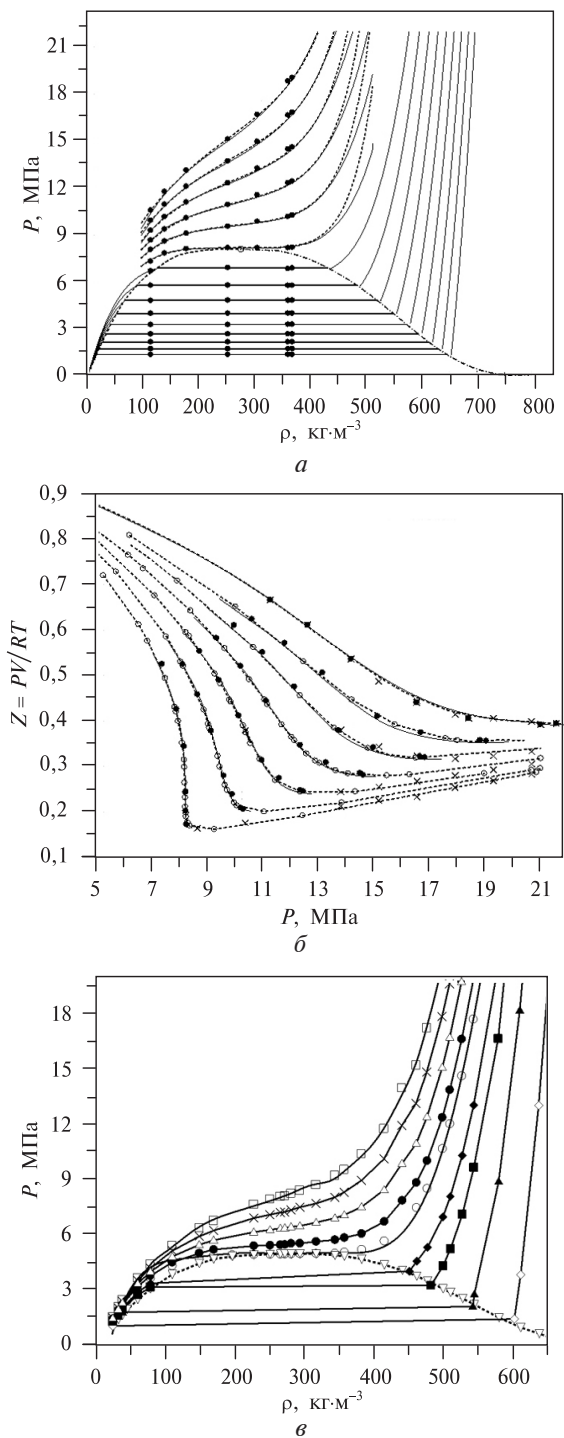


Рис. 14. Значения давления и фактора сжимаемости различных спиртов как функции плотности ($a, в$) и давления ($б$) вдоль суб- и сверхкритических изотерм, полученных экспериментально (символы) и рассчитанные из многопараметрического фундаментального УС IUPAC [186] (пунктир) и по кроссоверной модели [30, 118] (сплошные линии): $a, б$ — метанол; $в$ — пропанол

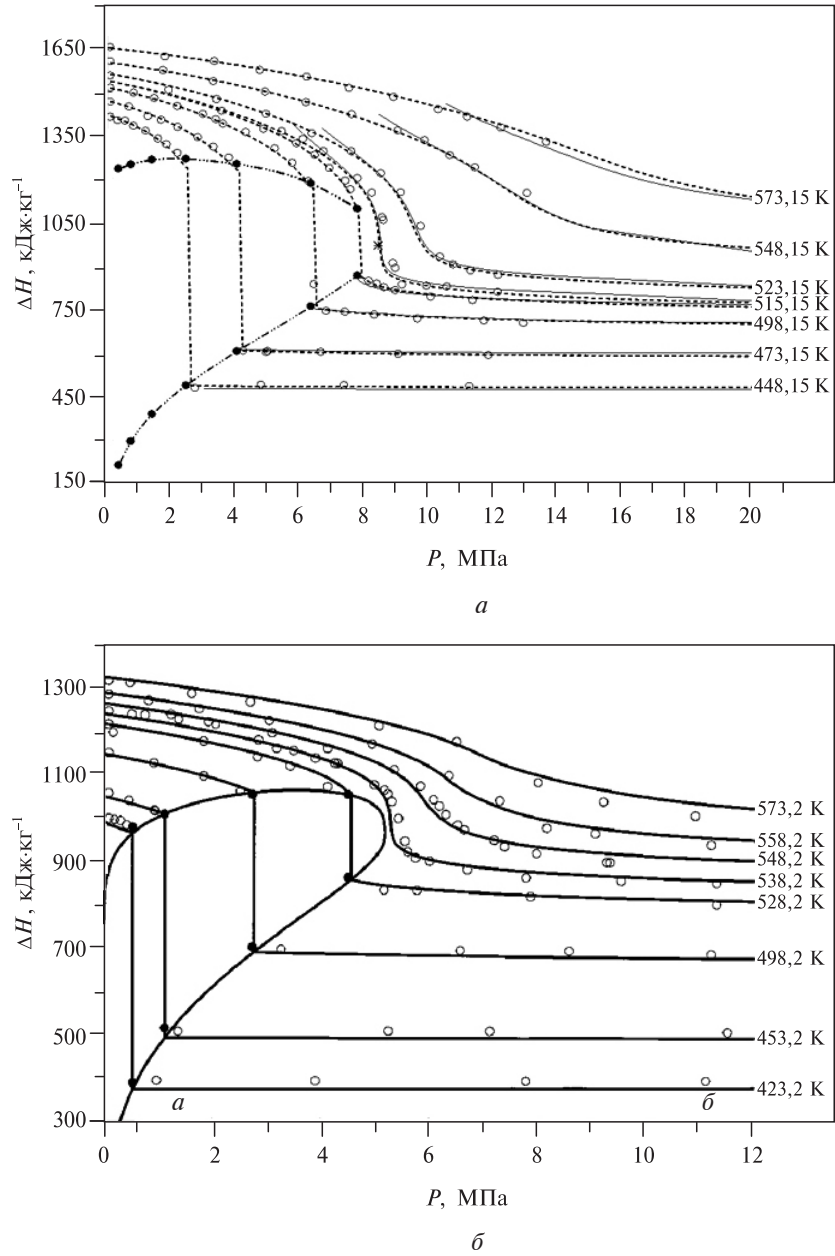


Рис. 15. Значения энтальпии как функции давления вдоль суб- и сверхкритических изотерм, полученные экспериментально (символы) и рассчитанные из параметрической кроссоверной модели [30] (сплошные линии) и из многопараметрического фундаментального УС IUPAC [186] (пунктир):
a — метанол; *б* — пропанол

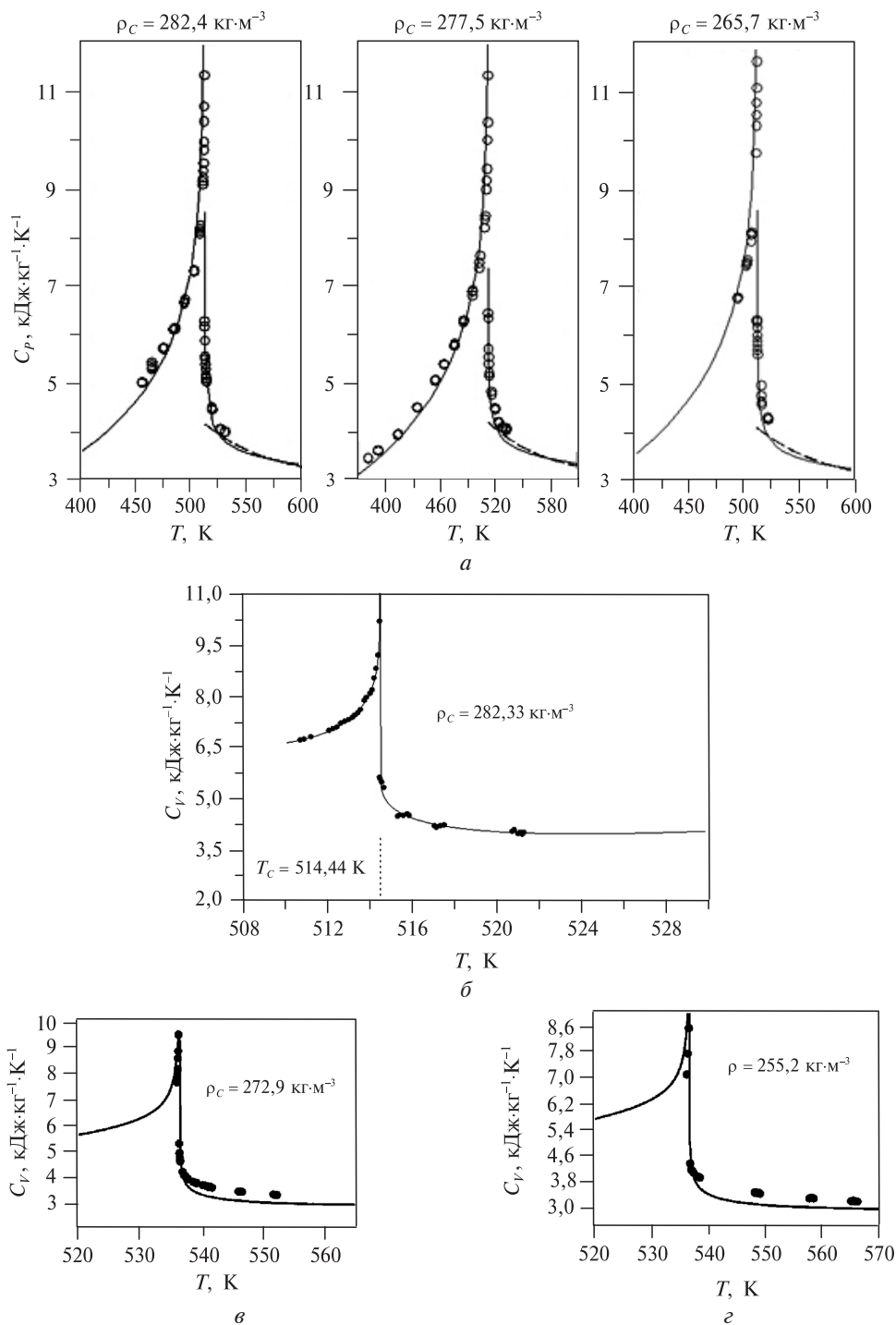


Рис. 16. Значения изохорной теплоемкости спиртов вдоль различных субкритических изохор, полученные экспериментально [100, 118] (символы) и рассчитанные из параметрической кроссоверной модели [30] (сплошные линии) и из многопараметрического фундаментального УС IUPAC [186] (пунктир):

a — метанол; *б* — этанол; *в* и *г* — пропанол для двух субкритических изохор

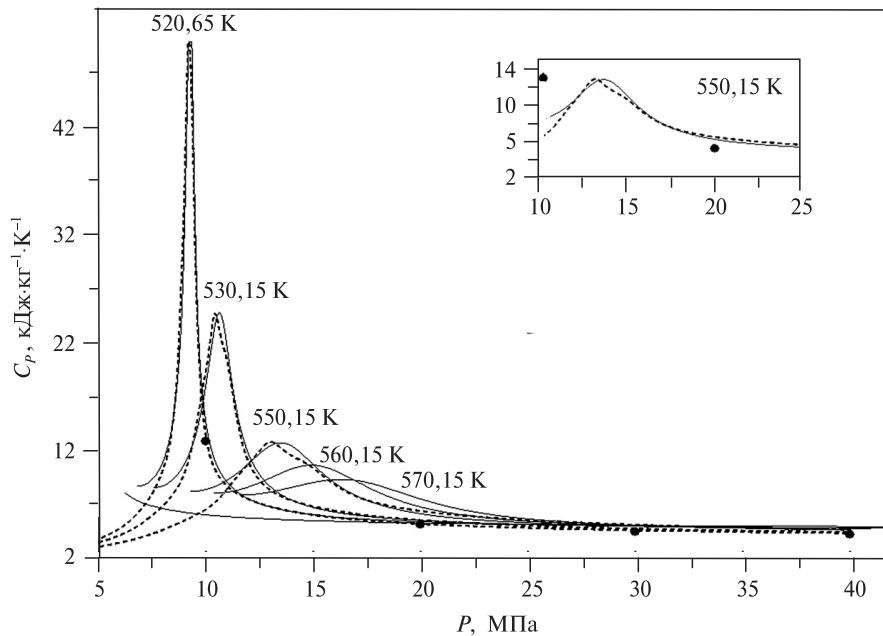


Рис. 17. Зависимость изobarной теплоемкости метанола от давления вдоль суб- и сверхкритических изотерм, полученная экспериментально вдали от КТ (символы) и рассчитанная на основе параметрического кроссоверного УС [30] (сплошные линии) и из многопараметрического фундаментального УС IUPAC [186] (пунктир) для различных температур, К

Шестичленное кроссоверное (реномализованное) разложение Ландау для свободной энергии Гельмгольца для чистых флюидов вблизи КТ

Существует и другой альтернативный подход к решению кроссоверного описания термодинамических свойств чистых веществ в широкой окрестности КТ жидкость—газ, который правильно передает все характерные особенности скейлингового поведения в асимптотической окрестности КТ и плавно переходит в хорошо известное разложение Ландау в классической области регулярного поведения вещества [47, 130, 134]. Энергия Гельмгольца определяется, как и в случае параметрического скейлинга (уравнение (41)), уравнением:

$$\bar{A}(T, \rho) = \Delta\bar{A} + \bar{\mu}_0(\Delta T) + \bar{A}_0(\Delta T), \quad (51)$$

где $\bar{\mu}_0(\Delta T)$ и $\bar{A}_0(\Delta T)$ — аналитические функции, которые имеют вид обрванного разложения Тейлора [131, 132]:

$$\bar{A}_0(\Delta T) = -1 + \sum_{k=1}^4 \bar{A}_k(\Delta T)^k, \quad \bar{\mu}_0(\Delta T) = \sum_{k=0}^3 \bar{\mu}_k(\Delta T)^k. \quad (52)$$

Скейлинговый член $\Delta\bar{A}$ энергии Гельмгольца, обусловленный крупномасштабными критическими флуктуациями, может быть получен путем преобразования выражения для классического (средне-полевого) разложения Ландау для $\Delta\bar{A}$ на основе выражения [28, 134]:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{A}_x = & \frac{1}{2} t M^2 \Gamma D + \frac{u^* \bar{u} \Lambda}{4!} M^4 D^2 U + \frac{1}{5!} a_{05} M^5 D^{5/2} V U + \frac{1}{6!} a_{06} M^6 D^3 U^{3/2} + \\ & + \frac{1}{4!} a_{14} t M^4 \Gamma D^2 U^{1/2} + \frac{1}{2! 2!} a_{22} t^2 M^2 \Gamma^2 D U^{-1/2} - \frac{1}{2} t^2 K, \end{aligned} \quad (53)$$

где Γ , D , U , V , и K — перемасштабируемые (ренормализируемые) функции, которые определяются через кроссоверную функцию в виде [131]:

$$\Gamma = Y^{(2\nu-1)/\Delta_s}, \quad D = Y^{-\eta\nu/\Delta_s}, \quad U = Y^{\nu/\Delta_s}, \quad V = Y^{(\Delta_A-1/2)/\Delta_s}, \quad K = \frac{\nu}{\alpha \bar{u} \Lambda} (Y^{-\alpha/\Delta_s} - 1). \quad (54)$$

В уравнении (53) $u^* = 0,472$ универсальный «fixed-point», постоянная связи, $\eta = 0,033$, $\nu = 0,63$, и $\alpha = 2 - 3\nu = 0,11$ — универсальные критические показатели для асимптотических степенных законов (уравнения (8–13)), описывающие поведение вязкости, корреляционного радиуса и изохорной теплоемкости; $\Delta_s = 0,51$ и $\Delta_A = 1,32$ — универсальные критические показатели для главных симметричных и асимметричных поправок к асимптотическим членам (неасимптотические поправки) [35]; \bar{u} и Λ — кроссоверные параметры, которые контролируют влияние флуктуаций на термодинамические свойства флюида. Эти два кроссоверные параметра (\bar{u} и Λ) управляют кроссоверным поведением термодинамических свойств от асимптотического сингулярного поведения к асимптотическому классическому поведению [135], т.е. играют такую же роль, как и параметр $g \propto Gi^{-1}$, обратно пропорциональный числу Гинзбурга Gi в модели параметрического кроссоверного УС (см. выше). Таким образом, \bar{u} и Λ , а также Gi контролируют поведение флюидов в критической и сверхкритической областях, где существенно влияние флуктуаций параметра порядка, т.е. количественно определяют вклад флуктуаций на критический рост термодинамических свойств сверхкритических флюидов.

Кроссоверная функция Y в уравнении (54) определяется решением трансцендентного уравнения [28, 34, 131]:

$$1 - (1 - \bar{u}) Y = \bar{u} Y^{\nu/\Delta_s} \left[1 + \left(\frac{\Lambda}{k} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (55)$$

где

$$\begin{aligned} k^2 = & t \Gamma + \frac{u^* \bar{u} \Lambda}{2} M^2 D U + \frac{1}{3!} a_{05} M^3 D^{3/2} V U + \frac{1}{4!} a_{06} M^4 D^2 U^{3/2} + \\ & + \frac{1}{2} a_{14} t M^2 \Gamma D U^{1/2} + \frac{1}{2} a_{22} t^2 \Gamma^2 U^{-1/2} \end{aligned} \quad (56)$$

Для расчета значений термодинамических функций на основе данного УС (53) следует численно решать трансцендентное уравнение (55) для каждой заданной T и P . Это недостаток данной модели кроссоверного УС при его практическом использовании. Функция k в соответствии с уравнением (56) выполняет определение расстояния от КТ по плотности и температуре по аналогии с параметром r в параметрическом кроссоверном УС (уравнения (44) и (45)). Сингулярное асимптотическое поведение термодинамических функций следует из этой модели при условии $Y \rightarrow 0$ и $\Lambda/k \rightarrow \infty$, а классическое разложение Ландау (уравнение 1) для энергии Гельмгольца вытекает из этого УС при условии $Y \rightarrow 1$ и $\Lambda/k \rightarrow 0$. Переменные Ландау t и M связаны с

реальными термодинамическими переменными (Δt и Δp) следующими соотношениями [131,133]:

$$t = C_t \Delta T + C \left(\frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial M} \right)_t \quad \text{и} \quad M = C_p (\Delta p - d_1 \Delta T) + C \left(\frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial t} \right)_M, \quad (57)$$

где C_t , C_p , C и d_1 — системно-зависимые параметры (скейлинговые поля). Соответствующее выражение для $\Delta \bar{A}$ в уравнении (51) определяется соотношением [131, 133]:

$$\Delta \bar{A} = \Delta \bar{A}_x - C \left(\frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial M} \right)_t \left(\frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial t} \right)_M. \quad (58)$$

Коэффициенты C_t и C_p определяют амплитуды асимптотических степенных законов (уравнения (8–13)), а коэффициенты C и d_1 — поправки к асимптотическим степенным законам Изинга-подобному критическому поведению. В кроссоверном УС \bar{u} , Λ , C_t , C_p , C и d_1 — системно-зависимые параметры сингулярной части УС, a_{ij} — коэффициенты членов разложения Ландау высокого порядка и $A_k (k \geq 1)$ — эмпирические коэффициенты в классической (регулярной) составляющей энергии Гельмгольца \bar{A} . Все эти параметры определяются путем подгонки кроссоверного УС к экспериментальным данным. Коэффициенты $\mu_k (k \geq 2)$ в выражении для $\mu_0(\Delta T)$ определяют классический вклад к теплоемкости (регулярный член).

Кроссоверное УС (51) было успешно применено для описания термодинамических свойств многих технологически важных веществ, таких как легкая и тяжелая вода, CO_2 , углеводороды, фреоны, аммиак и др. [130, 131, 133, 136–139, 189, 200] в субкритической и в сверхкритической областях. На рис. 18 и 19

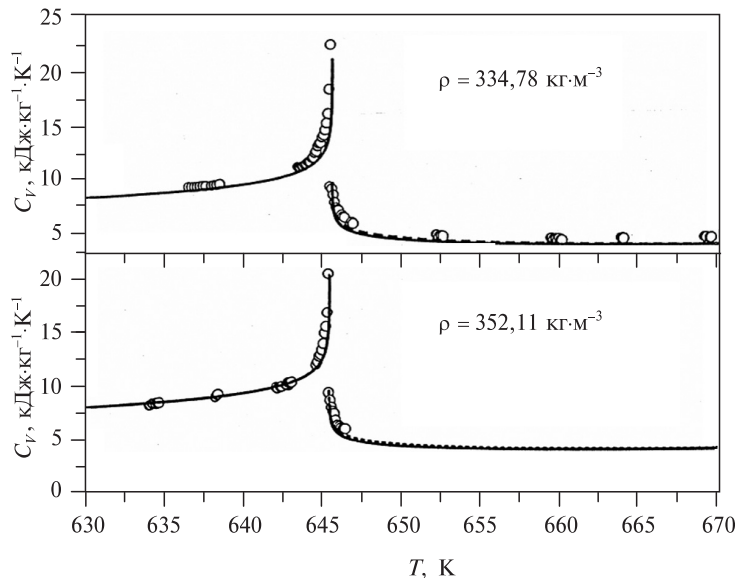


Рис. 18. Изохорная теплоемкость легкой воды как функция температуры вдоль субкритических изохор, полученная экспериментально [70] (символы) и рассчитанная по параметрической модели кроссоверного УС (43) (сплошные кривые) и по шестичленной модели кроссоверного УС (53) (пунктир)

приведено сопоставление экспериментальных величин изохорной теплоемкости обычной (легкой) и тяжелой воды [64, 70, 71]) со значениями, рассчитанными из кроссоверных моделей.

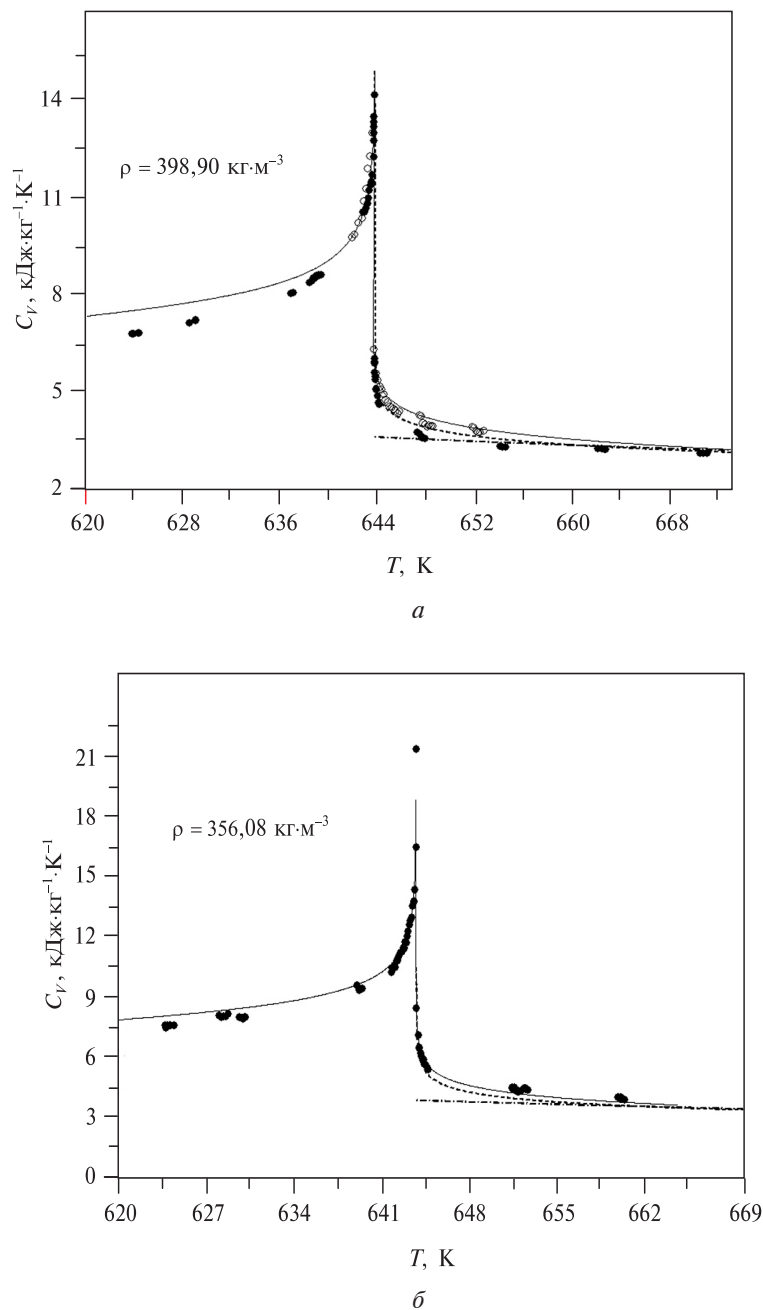


Рис. 19. Изохорная теплоемкость тяжелой воды как функция температуры вдоль субкритических изохор, полученная экспериментально [64, 70, 71] (символы) и рассчитанная по параметрической модели кроссоверного УС (43) [78] (сплошная кривая) и по шестичленной модели кроссоверного УС (53) [130] (пунктир)

Динамические кроссоверные явления. Кроссоверное описание транспортных свойств сверхкритических флюидов

Изложенный выше кроссоверный подход к описанию термодинамических свойств суб- и сверхкритических флюидов был успешно применен и для описания критических аномалий транспортных свойств (теплопроводность, вязкость и температуропроводность). По аналогии с термодинамическими свойствами, транспортные свойства можно представить в виде суммы двух составляющих (уравнения (62), (63), (66)), а именно сингулярной, обусловленной крупномасштабными флуктуациями (неклассической, скейлинговой) и регулярной (классической). Согласно неклассической теории динамического скейлинга [145,146], асимптотическое поведение транспортных свойств (λ , η , D) сверхкритических флюидов выражается через корреляционный радиус ξ флуктуаций и определяется простыми степенными законами [28, 29, 145, 146, 150]:

$$\Delta_C \lambda \propto \xi^{1-z-\eta}, \Delta_C \lambda \propto t^{-\gamma+\nu(1+z)} \propto t^{-0,63} \rightarrow \infty, \quad (59)$$

$$\eta \approx \eta_b (Q\xi)^z, \text{ или } \Delta_C \eta \propto \xi^z, \Delta_C \eta \propto t^{-\nu z} \propto t^{-0,04} \rightarrow \infty, \quad (60)$$

$$\Delta_C D \propto \xi^{-1-\eta}, \Delta_C D \propto t^{\nu(1+\eta)} \rightarrow 0, \quad (61)$$

где $z = 8/15\pi^2 = 0,054$ [147] — универсальный динамический критический показатель. В настоящее время общепринятым является значение $z = 0,068$ [148, 149].

Как известно, скорость распада критических флуктуаций вблизи КТ определяется через температуропроводность $D = \lambda/\rho C_p$, где ρ — плотность и C_p — изобарная теплоемкость. Очевидно, в КТ $\Delta_C D$ и D_b оба обращаются в ноль (уравнение (61)). Этот процесс в теории критических явлений получил название критического замедления флуктуации. Классический вклад в критическое замедление D_b означает, что температуропроводность исчезает в КТ пропорционально к C_p^{-1} , т.е. время релаксации системы становится бесконечным как

$$\tau_c = \frac{\xi^2}{D} = \frac{6\pi\eta\xi^2}{kT} \propto t^{-(3\nu+\phi)} \rightarrow \infty.$$

Разделение теплопроводности на критическую и регулярную составляющие предполагает разделением соответствующим образом температуропроводности D в критический вклад $\Delta_C D = \Delta_C \lambda/\rho C_p$ и регулярную составляющую, $D_b = \lambda_b/\rho C_p$ [151], т.е.

$$D = \Delta_C D + D_b. \quad (62)$$

Динамическая вязкость η также содержит флуктуационную $\Delta_C \eta$ и регулярную составляющую η_b

$$\eta = \Delta_C \eta + \eta_b. \quad (63)$$

В отличие от флуктуационной составляющей теплопроводности, которая расходится в КТ как $\Delta_C \lambda \propto t^{-0,63}$ [29], критическая часть вязкости $\Delta_C \eta \propto t^{-0,04}$ проявляет слабую сингулярность и в очень узкой области температур вокруг критической точки [152]. Согласно теории связанных мод динамических критических явлений [145, 146], вклад флуктуационной составляющей температуропроводности и динамической вязкости определяется системой связанных интегральных уравнений (подробнее в [153]).

Термодинамические и транспортные свойства вблизи КТ зависят не только от температуры и плотности, но и от волнового числа (k) и частоты (ω) флуктуаций. Из-за дальнедействующего характера критических флуктуаций необходимо учитывать зависимость критических частей $\Delta_c D(k)$ и $\Delta_c \eta(k)$ от волнового вектора k флуктуаций. Для транспортных свойств в критической области интерес представляют длинноволновые ($k \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow 0$) пределы, т.е. решение системы интегральных уравнений в этом гидродинамическом пределе [145, 146, 153]. Поскольку флуктуационная составляющая динамической вязкости $\Delta_c \eta$ имеет слабую сингулярность, то замена на регулярную составляющую ($\Delta_c \eta \approx \eta_b$) качественно не влияет на результат. Тогда критическую часть температуропроводности можно представить в упрощенном виде:

$$\Delta_c D = \frac{\Delta_c \lambda}{\rho C_P} = \frac{R_D k_B T}{(2\pi)^3 \eta_b} \int_0^{q_D} dk \left[\frac{C_P(k)}{C_P(0)} \right] \frac{k^{-2} \sin^2 \theta}{1 + \rho D(k)/\eta_b}, \quad (64)$$

где q_D — волновой вектор, соответствующий масштабу длины и отделяющий дальнедействующие критические флуктуации, где справедлива теория связанных мод [145, 146], от короткодействующих флуктуаций (классическая теория). В асимптотической области вблизи КТ $\Delta_c D$ переходит в известное соотношение Сиокса—Эйнштейна

$$\Delta_c D = \Delta_c D(0) \approx \frac{R_D k_B T}{6\pi\eta\xi}, \quad (65)$$

где R_D — универсальное динамическое отношение амплитуд [154, 155]. Это соотношение (65) справедливо в очень узкой области вокруг КТ [147]. По разным оценкам [145, 146, 154—158], параметр R_D меняется в пределах от 1,0 до 1,065. Для описания реальных, экспериментально наблюдаемых, критических аномалий теплопроводности в широком диапазоне вокруг КТ необходимо учитывать неасимптотическое решение интегральных уравнений для $\Delta_c D(k)$ и $\Delta_c \eta(k)$ [145, 146]. Упрощенное, неасимптотическое решение интегрального уравнения (64), было получено Olchowy и Sengers [159]. Альтернативное решение также получили Kiselev и Kulikov [142, 143]. Неасимптотическое решение интегральных уравнений, полученное Olchowy и др. [147, 160], было успешно использовано для описания критического поведения теплопроводности CO_2 [147, 162] и этана [147, 161,].

Таким образом, окончательное кроссоверное уравнение теплопроводности с учетом критической составляющей для температуропроводности $\Delta_c D(k)$ может быть представлено в виде:

$$\lambda(T, \rho) = \lambda_b(T, \rho) + \Delta_c \lambda(T, \rho), \quad (66)$$

$$\lambda_b(T, \rho) = \lambda_0(T) + \Delta \lambda(T, \rho), \quad (67)$$

$$\Delta_c \lambda(T, \rho) = \rho C_P \Delta_c D = \frac{\rho C_P R_D k_B T}{6\pi\eta\xi} Y(q_D \xi), \quad (68)$$

$$\Delta \lambda_b(\rho, T) = \sum_{i=1}^3 \left(b_{i1} + b_{i2} \frac{T}{T_c} \right) \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^i, \quad (69)$$

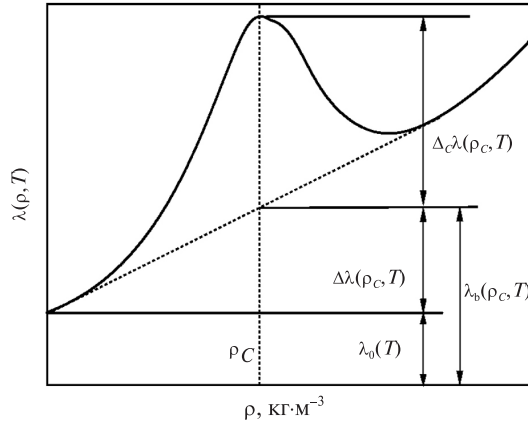


Рис. 20. Схематическое изображение разложения теплопроводности на регулярную $\lambda_b(T, \rho_C) = \lambda_0(T) + \Delta\lambda(T, \rho_C)$ и критическую $\Delta_c\lambda(T, \rho_C)$ составляющие вдоль критической изохоры $\rho = \rho_C$

где $y = q_D \xi$ — кроссоверный параметр, $Y(q_D \xi)$ — кроссоверная функция, которая плавно переводит флуктуационную составляющую теплопроводности в критической области $\Delta_c\lambda(T, \rho)$ в классическое регулярное поведение $\lambda_b(T, \rho)$, имеет вид [29, 159] (рис. 20):

$$Y(y) \equiv \frac{2}{\pi} \left\{ \left[(1 - \kappa^{-1}) \arctan(y) + \kappa^{-1} y \right] - \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{y^{-1} + y^2 \rho_c^2 / 3\rho^2} \right) \right] \right\}, \quad (70)$$

где $k = C_P / C_V$, $y = q_D \xi = q_D \xi_0 \left(\frac{\Delta\bar{\chi}}{\Gamma_0} \right)^{\nu/\gamma}$, $\Delta\bar{\chi} = \bar{\rho} \left[\zeta(\bar{T}, \bar{\rho}) - \zeta(\bar{T}_R, \bar{\rho}) \frac{\bar{T}_R}{\bar{T}} \right]$, $\zeta = \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial P} \right)_{\bar{T}}$,

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_C}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_C} \quad \text{и} \quad \bar{\chi} = \frac{RT_C}{\rho_C} \chi.$$

Поведение динамической кроссоверной функции $Y(q_D \xi)$ для воды вдоль сверхкритических изотерм приведено на рис. 21.

При $y = q_D \xi \rightarrow \infty$ уравнение (68) переходит в неклассическое асимптотическое критическое поведение теплопроводности (закон Стокса—Эйнштейна), уравнение (65). Вдали от КТ, при $y \rightarrow 0$, критическая часть уравнения (70) исчезает:

$$\Delta_c\lambda(T, \rho) = \frac{\rho C_P R_D k_B T q_D}{6\pi\eta} Y(y) \rightarrow 0 \quad (71)$$

и уравнение (68) для теплопроводности переходит в регулярный вид. Как можно заметить, выражение для критической части теплопроводности, кроссоверная функция (70), зависит от C_P , C_V (т.е. от типа уравнения состояния), вязкости η , корреляционной длины ξ , и системно-зависимого параметра q_D , который определяет границу влияния флуктуаций на транспортные свойства суб- и сверхкритических флюидов. Применение вышеуказанного кроссоверного подхода к расчету теплопроводности сверхкритических флюидов показано на рис. 22, где приведены экспериментальные данные теплопроводности воды [164] и изобутана [165] как функции плотности вдоль сверхкритических

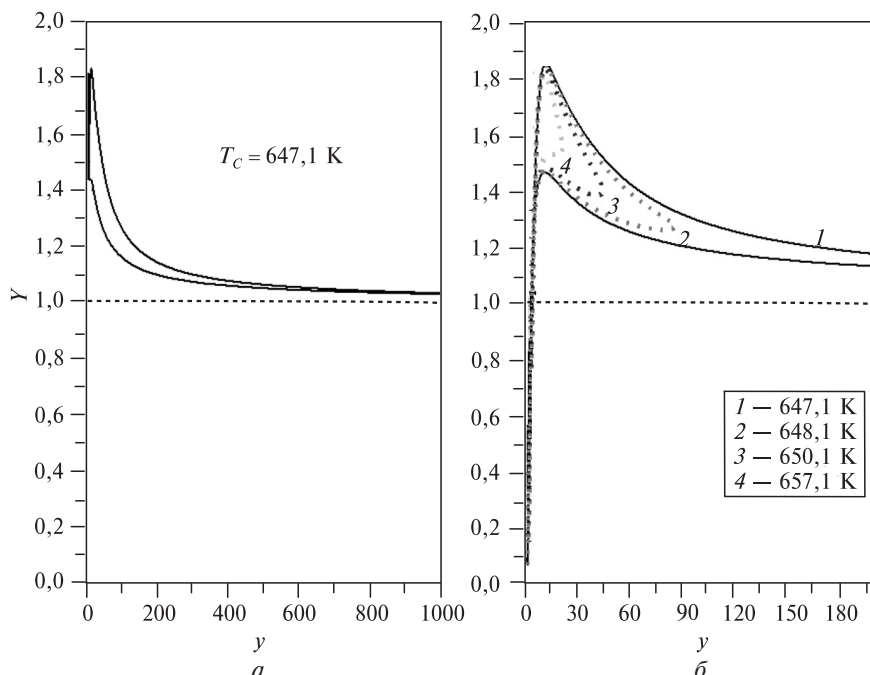


Рис. 21. Зависимость кроссовой функции $Y(q_D)$ от кроссового параметра $y = q_D \xi$ для воды вдоль сверхкритических изотерм при различных температурах

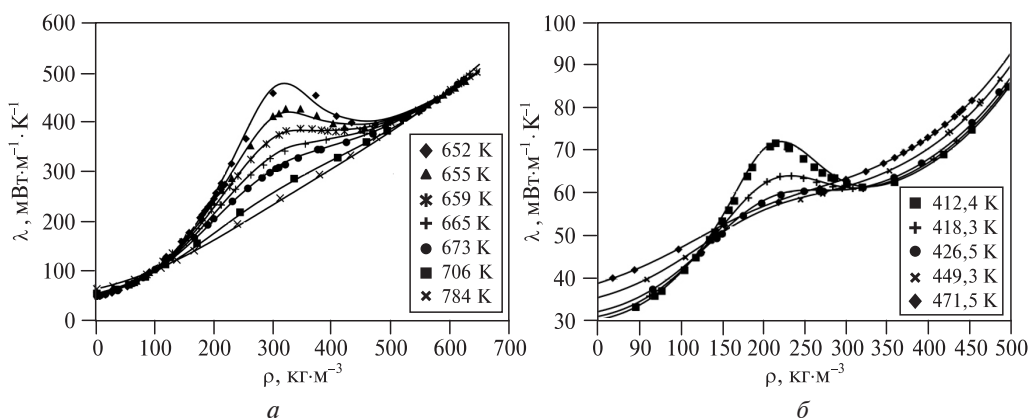


Рис. 22. Значения теплопроводности различных веществ как функция плотности вдоль сверхкритических изотерм, полученные экспериментально (символы) и рассчитанные по кроссовой модели (уравнения (66)–(70)) (сплошные кривые) для различных веществ: a – вода [164]; b – изобутан [165]

изотерм вместе со значениями, рассчитанными из кроссовых уравнений (64)–(68). На рис. 23 приведены также значения теплопроводности H_2O (a), CO_2 (b) и толуола (c) как функции давления вдоль критических изотерм, на основе кроссовой модели (уравнения (66)–(70)). Зависимость теплопроводности воды от плотности вдоль сверхкритических изотерм, предсказанных кроссовой моделью (уравнения (66)–(70)), приведены на рис. 24.

Несколько иной, но эквивалентный кроссовый подход к описанию транспортных свойств СКФ был разработан в работах Kiselev и Kulikov [32,

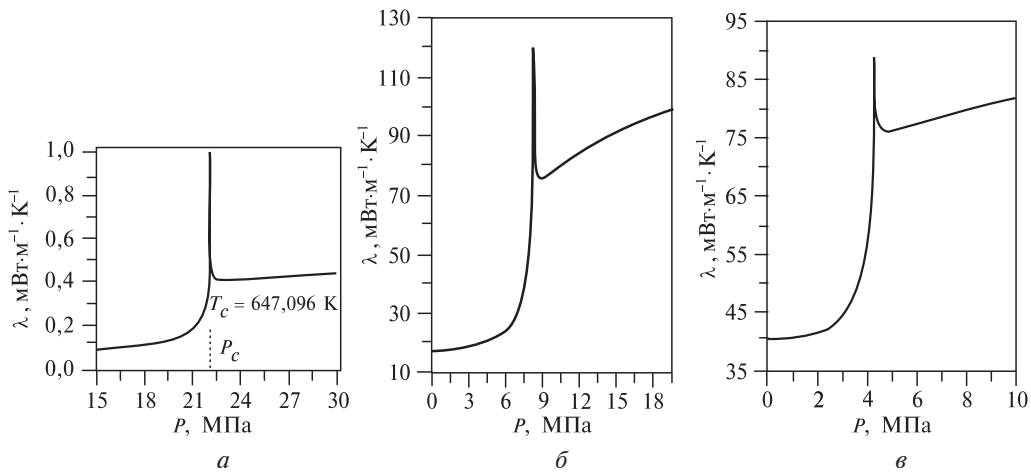


Рис. 23. Поведение теплопроводности различных веществ как функции давления вдоль критических изотерм, предсказанного на основе кроссоверной модели (уравнения 66—70):

a — вода; *б* — диоксид углерода; *в* — толуол

142—144]. В них была получена другая динамическая кроссоверная функция для описания поведения теплопроводности СКФ. Метод основан на теории не связанных мод для транспортных свойств [142,143]. Согласно этой теории, кроссоверное уравнение для теплопроводности имеет вид [142—144], аналогичный уравнениям (66) и (68):

$$\lambda(T, \rho) = \frac{\rho C_p R_D k_B T}{6\pi\eta_b \xi} \Omega(y) + \lambda_b, \quad (72)$$

$$\lambda_b(T, \rho) = \lambda_0(T) + \lambda_r(T, \rho). \quad (73)$$

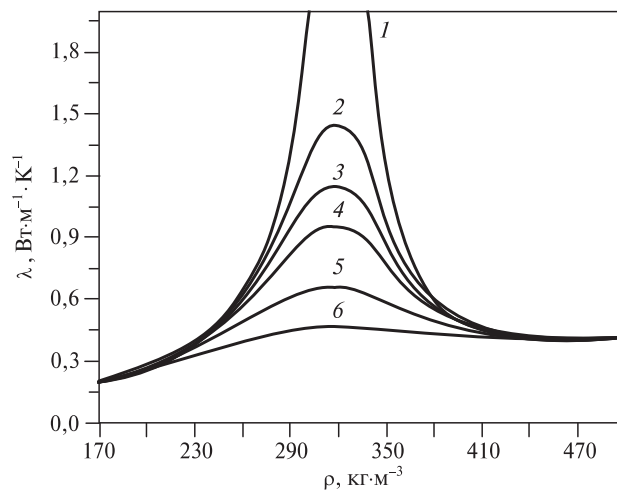


Рис. 24. Поведение теплопроводности воды как функции плотности вдоль сверхкритических изотерм, предсказанное на основе кроссоверной модели (уравнения (66)—(70)), К:

1 — 647,15; 2 — 647,35; 3 — 647,55; 4 — 647,85; 5 — 648,15; 6 — 653,15

В данном подходе кроссоверная функция $\Omega(q_D \xi)$ определяется как:

$$\Omega(y) = \frac{2}{\pi} \left[\tan^{-1}(y) - \frac{1}{\sqrt{1+z_{1D}y}} \tan^{-1} \left(\frac{y}{\sqrt{1+z_{1D}y}} \right) \right], \quad (74)$$

где $z_{1D} = \frac{6\pi\eta_b^2}{k_B T \rho q_D (\phi_1 + z_1^{-1})}$ и $z_1 = \frac{k_B T \rho C_P}{6\pi\eta_b^2 \xi \lambda_b}$.

Ренормализованная корреляционная длина определяется как:

$$\xi = \xi_{0,y} \exp \left(-\frac{1}{q_D \xi_{0,y}} \right), \quad (75)$$

где $\xi_{0,y} = \xi_0 \sqrt{\chi_T / \Gamma_0}$ — соответствующая корреляционная длина в приближении Орнштейна—Цернике [83] (в классическом приближении), и

$$\phi_1 = \phi(k_{1D} \xi) = \phi(y) = \frac{3[1 + y^2 + (y^3 - y^{-1}) \tan^{-1}(y)]}{4y^2(1 + y^2)} \quad (76)$$

есть динамическая скейлинговая функция, рассчитанная при постоянном значении волнового вектора $k_{1D} = 0,1q_D$. В асимптотической области вблизи КТ $q_D \xi \gg 1$ и $z_1 \gg 1$, следовательно, кроссоверная функция $\Omega(y) \rightarrow 1$, и теплопроводность вдоль критической изохоры при $t \rightarrow 0$ расходится по степенному закону $\lambda \propto t^{-\gamma/2} \approx t^{-0,62}$, что хорошо согласуется с $\Delta_C \lambda \propto t^{-\nu} \approx t^{-0,63}$ [29] и $\Delta_C \lambda \propto t^{\gamma-\nu(1+z)} \approx t^{-0,60}$ [28]. Как это видно из (72)—(74), вдали от КТ, где $q_D \xi \ll 1$, кроссоверная функция $\Omega(y) \rightarrow 0$ и теплопроводность определяется только регулярным членом λ_b . Данный подход был применен нами [32] для описания критических аномалий теплопроводности спиртов. Для этого использовали следующие значения обрезанного волнового вектора $q_D^{-1} = 3\xi_0$, где значение $\xi_0 = 0,114$ нм (для метанола), $\xi_0 = 0,111$ нм (для этанола) и $\xi_0 = 0,124$ нм (для пропанола). Регулярный член теплопроводности в выражении (73) при этом имеет классический вид в виде полинома:

$$\lambda_r(T, \rho) = \sum_{i=1}^3 \left(b_{i1} + b_{i2} \frac{T}{T_C} \right) \left(\frac{\rho}{\rho_C} \right)^i. \quad (77)$$

Результаты расчетов и сопоставление с экспериментальными данными для метанола, CO_2 и этана приведены на рис. 25 и 26 (а и б), как функция температуры вдоль различных сверхкритических изобар.

При разработке кроссоверного уравнения для теплопроводности метанола (рис. 25) экспериментальные данные в критической области не были известны. Однако, как видно из рис. 25, критическая часть теплопроводности точно предсказывается данной кроссоверной моделью и хорошо согласуется с экспериментальными значениями в регулярной области далеко от КТ. Это свидетельствует о том, что флуктуационная (критическая) часть точно предсказывает эксперимент без подгоночных параметров, как показывает также рис. 26 (б), где приведены значения теплопроводности этанола как функции давления вдоль сверхкритических изотерм, предсказанные кроссоверной моделью (уравнения (72)—(74)).

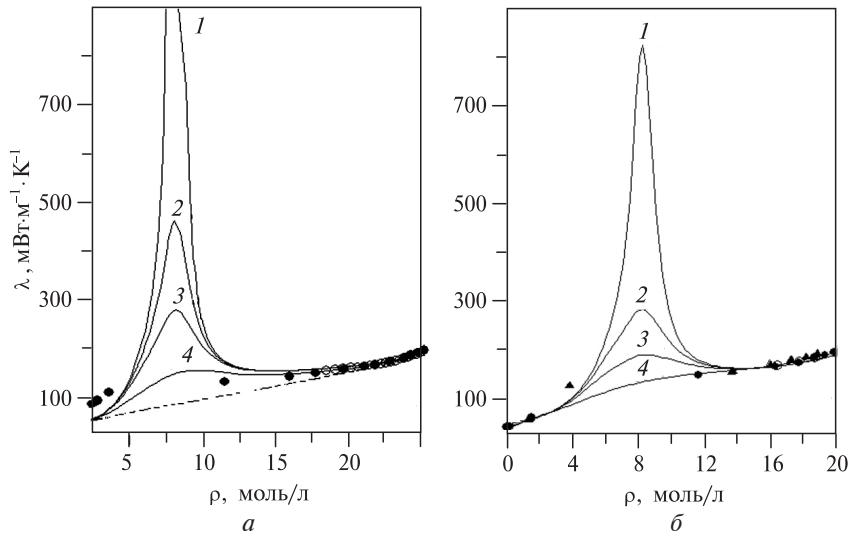


Рис. 25. Теплопроводность сверхкритического метанола как функция плотности вдоль сверхкритических изотерм для различных давлений (а), МПа и температур (б) К, полученная экспериментально в регулярной области (символы) и рассчитанная по кроссоверной модели (уравнения (72)–(74)) [32] (кривые):

а: 1 – 8,2; 2 – 8,3; 3 – 8,5; 4 – 10; б: 1 – 513; 2 – 515; 3 – 520; 4 – 550

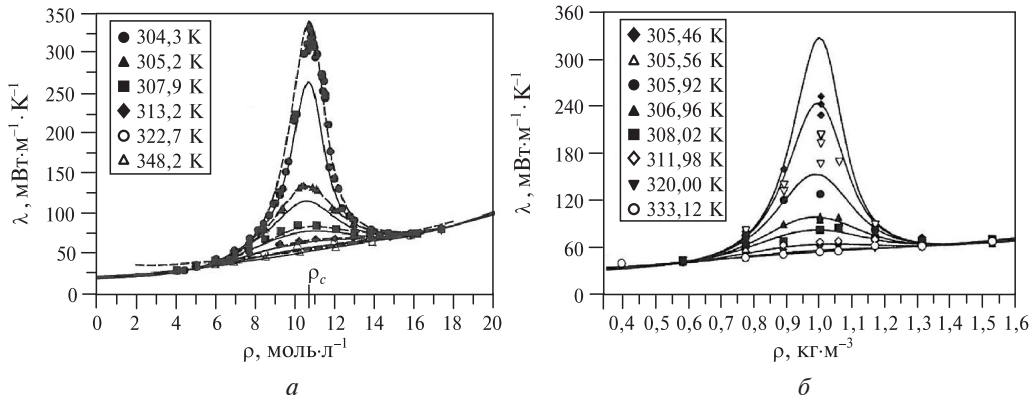


Рис. 26. Теплопроводность сверхкритических флюидов как функция плотности вдоль сверхкритических изотерм для различных температур, полученная экспериментально [161, 190] в регулярной области (символы) и рассчитанная по кроссоверной модели (уравнения (72)–(74)) (сплошные кривые):

а – диоксид углерода; б – этан

Подробное сравнение предсказаний теплопроводности и температуропроводности этой кроссоверной модели (уравнения (72)–(74)) с экспериментальными данными для CO_2 приведены на рис. 27 и 28.

Таким образом, как демонстрируют рис. 22–28, динамическая кроссоверная модель корректно описывает характерные критические аномалии транспортных свойств (теплопроводности, температуропроводности и вязкости) СКФ с точностью, близкой к экспериментальной, включая регулярную (классическую) область, и могут быть рекомендованы для проведения научных и практических исследований.

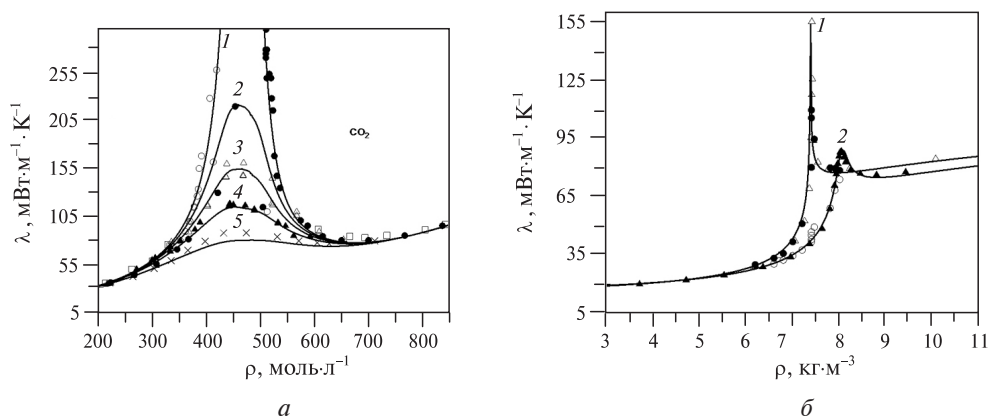


Рис. 27. Зависимость теплопроводности CO_2 от плотности (а) и давления (б), рассчитанных из кроссоверной модели (уравнения 72–74) вдоль различных сверхкритических изотерм вместе с опубликованными экспериментальными данными (символы):

а: 1 — 304,15 К; 2 — 304,36 К; 3 — 305,25 К; 4 — 307,0 К; 5 — 308,0 К; б: 1 — 304,13 К; 2 — 305,13 К

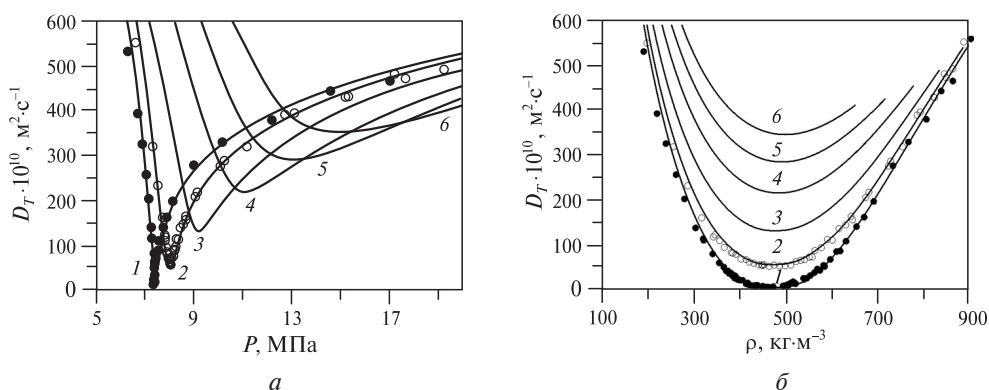


Рис. 28. Зависимость температуропроводности CO_2 от давления (а) и плотности (б) вдоль сверхкритических изотерм, рассчитанных из кроссоверной модели (уравнения (72)–(74)) и используя параметрическую кроссоверную модель УС (уравнения (41)–(45)) вместе с опубликованными данными (символы):

а: 1 — 304,35 К; 2 — 307,97 К; 3 — 315,0 К; 4 — 325,0 К; 5 — 335,0 К; 6 — 345,0 К; б: 1 — 304,35 К; 2 — 307,97 К; 3 — 315,0 К; 4 — 325,0 К; 5 — 335,0 К; 6 — 345,0 К

Кроссовер от жидкоподобного к газоподобному поведению в сверхкритических флюидах. Линии Видома, Френкеля и Фишера—Видома

Как было показано, в настоящее время физика фазовых переходов и критических явлений в жидких системах достигла больших успехов. Термодинамические свойства и поведение фазовой диаграммы чистых веществ ниже КТ достаточно хорошо известны и довольно точно описываются классической теорией. Современная кроссоверная теория критических явлений позволяет, в основном, правильно описать все основные характерные особенности критического поведения веществ с точностью, близкой к эксперименту, в широком

диапазоне температур и давлений, включая регулярную область, где применима классическая теория. Как хорошо известно, для чистых флюидов линия кипения прерывается в КТ. За пределами этой кривой, выше КТ, появляются несколько линий, при пересечении которых может иметь место переход от жидкоподобного к газоподобному состояниям: это линии Видома [101, 212—218], Френкеля [166—172, 219—223] и Фишера—Видома [224—229]. Могут быть и другие подобные характеристические [173—175] линии, например «Nishikawa line» or «ridge» [230—234], которые связаны со сверхкритическими аномалиями различных термодинамических и транспортных свойств флюидов, подробно описанным выше. Многие авторы связывают эти характеристические линии со сверхкритическим кроссовером от жидкоподобного к газоподобному поведению флюида [166, 167, 169, 172, 179, 202—210].

Линии Видома: чтобы отличить жидкоподобную область от газоподобной в сверхкритических флюидах Видом [101] впервые предложил использовать критические аномалии (максимумы или минимумы) различных термодинамических и транспортных свойств (изотермическую сжимаемость или корреляционный радиус крупномасштабных флуктуаций, теплоемкость, теплопроводность и т.д.) СКФ. Таким образом Видом условно разделил фазовую диаграмму состояния СКФ на жидкоподобную и газоподобную, т.е. ввел некоторую линию, описывающую максимумы термодинамических или транспортных свойств СКФ. Многие авторы [166—175, 179] стали определять линию Видома [101] как некую кривую, описывающую границу между жидкоподобными и газоподобными состояниями в сверхкритической области (в гомогенной системе), хотя сам Видом не рассматривал положение максимумов термодинамических или транспортных свойств СКФ как строгую границу (линию) фазового перехода от жидкоподобного к газоподобному состоянию. Скорее всего, линии Видома — линии, которые косвенно свидетельствуют о начале и конце непрерывного процесса перехода флюида из жидкоподобного в газоподобное состояние или наоборот.

Однако в T – ρ - и P – T -плоскостях линии максимумов или минимумов различных термодинамических и транспортных свойств СКФ имеют качественно разное поведение и размеры по T и P . Очевидно, что это зависит от характера поведения критических аномалий конкретного свойства (вернее, чувствительности того или иного свойства от влияния критических флуктуаций), предсказываемого скейлинговой теорией, а именно, от критического показателя расходимости в асимптотических степенных законах (уравнения (8)–(13)).

В зависимости от значения критического показателя все термодинамические функции и транспортные свойства можно разделить на слабо расходящиеся, связанные с критическим индексом, в частности, изохорная теплоемкость $\alpha = 0,106$, скорость звука $W = (T - T_C)^{\alpha/2}$ или вязкость $\eta = (T - T_C)^{-z\nu}$, где $z\nu = 0,04$ и др. и сильно расходящиеся с критическим индексом $\gamma = 1,24$, например, изобарная теплоемкость $C_p \propto (T - T_C)^{-\gamma}$, изотермическая сжимаемость $K_T \propto (T - T_C)^{-\gamma}$ или теплопроводность $\lambda \approx (T - T_C)^{-\gamma + \nu(1+z)} \propto (T - T_C)^{-0,63}$ и др. Очевидно, сильно расходящиеся в КТ свойства более чувствительны к влиянию флуктуаций даже вдали от КТ, и они проявляют критические аномалии в более широкой области параметров состояния, чем слабо расходящиеся свойства. Например, вязкость имеет критический показатель расходимости $z\nu = 0,04$ и, следовательно, аномалия вязкости сверхкритических флюидов проявляется

в очень узкой области параметров (P и T), в то время как изотермическая сжимаемость и изобарная теплоемкость или теплопроводность имеют сильную расходимость с критическим показателем $\gamma=1,24$. Поэтому эти свойства более чувствительны к критическим флуктуациям и проявляют аномалию в более широкой области параметров, чем другие (например, C_V , W и т.д.). Многие авторы даже не смогли экспериментально обнаружить аномалию вязкости в СКФ и утверждали, что вязкость ее не имеет [191]. Поэтому однозначно сжидкопоказать, какое термодинамическое свойство может быть использовано для точного разделения жидкоподобного состояния от газоподобного, достаточно затруднительно. Следовательно, точное определение границы перехода СКФ от жидкоподобного к газоподобному состоянию по поведению какого-то конкретного свойства невозможно. Согласно определению линий Видома, в сверхкритической области имеется множество линий, соответствующих различным свойствам, которые по-разному отражают происходящие в СКФ структурные изменения и связанные с ними критические аномалии. Хотя качественно эти линии для различных флюидов ведут себя одинаково, но количественно они сильно отличаются друг от друга. Поэтому линии Видома не могут служить точным критерием оценки строгой границы области перехода от жидкоподобного к газоподобному состоянию в сверхкритических флюидах.

Линии Френкеля: более фундаментальное микроскопическое описание сверхкритических переходов от жидкоподобного к газоподобному состоянию вдали от флуктуационной области приведено в работах Бражкина с соавт. [166—172, 219—223]. В них на основе анализа автокорреляционной функции скорости частиц (АКФС), где в газах наблюдается монотонно спадающая функция, а в жидкостях и в твердых телах она имеет колебательно-затухающий вид, описана линия Френкеля, при пересечении которой СКФ переходит из жидкоподобной в газоподобную фазу [169]. Линии Видома имеют место вблизи КТ, где влияние флуктуаций параметра порядка на термодинамическое поведение флюида существенно, линии Френкеля разделяют жидкоподобные состояния от газоподобных в области высоких давлений, далекой от КТ. При пересечении линии Френкеля качественно меняется динамика движения частиц в системе от колебаний вблизи локальных положений равновесия к чисто диффузному движению подобно газам. Таким образом, линия Френкеля разделяет область присутствия и отсутствия осцилляций АКФС. Это означает, что плавный переход от жидкоподобного к газоподобному поведению при пересечении линии Френкеля сопровождается кроссовером структурных переустройств, т.е. качественным изменением динамического структурного фактора в сверхкритических флюидах.

Линии Фишера—Видома: Фишер и Видом [224] впервые выдвинули идею об использовании осцилляционного или монотонного затухания парной корреляционной функции, как индикатора (маркера) для отличия жидкоподобного состояния от газоподобного в сверхкритической области. Согласно определению самих авторов [224], линия Фишера—Видома разделяет фазовую диаграмму СКФ на область с чисто монотонным распадом (газоподобная) и с осциллирующей (жидкоподобной) парной корреляционной функцией (переход от экспоненциальных к колебательным затуханиям). Геометрическое место точек фазовой диаграммы, где происходит переход от экспоненциального к колебательному затуханию, определяет линию Фишера—Видома, т.е. где асимптотическое поведение $h(r)$ меняется с экспоненциального на

затухающие колебания. Это означает, что при приближении к линии Фишера—Видома происходит кроссовер от монотонного поведения к затухающему колебательному распаду $h(r)$. Линия Фишера—Видома [224] разделяет плотные жидкие состояния (жидкоподобные) с асимптотическими колебаниями парной корреляционной функции $g(r)$ от менее плотного состояния (газоподобного) с монотонным экспоненциальным затуханием. Таким образом, при пересечении линии Фишера—Видома качественно меняется поведение парной корреляционной функции $g(r)$ от колебательного (характерного жидкостям) к монотонному (характерного газам). Линия Фишера—Видома — граница между монотонным и колебательным асимптотиками парной корреляционной функции. Стоппер и др. [227] определили линию Фишера—Видома, как состояние, где изотермическая сжимаемость K_T приближается к идеально газовому, $K_T = K_T^{\text{id}}$. Этот критерий можно представить как $K_T/K_T^{\text{id}} = 1 + \rho G$, где

$G = 4\pi \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 dr$ интеграл Кирквуда—Буффа. Следовательно, критерий

Стоппера сводится к тому, что на линии Фишера—Видома, интеграл Кирквуда—Буффа обращается в ноль, $G = 4\pi \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 dr = 0$.

По своему термодинамическому определению, изохорная теплоемкость — один из чувствительных параметров (свойств) флюидов, который непосредственно

связан с внутренней энергией, как $C_V(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, где $U(V, T) - U_0(V \rightarrow \infty, T) = \int g(r) \phi(r) dr$ — внутренняя энергия, как функция температуры и объема; $\phi(r)$ — межмолекулярный потенциал взаимодействия и $g(r)$ — парная корреляционная функция.

Для короткодействующих межмолекулярных потенциалов $\phi(r)$ падает до нуля на расстоянии r , где появляется критический «хвост» функции распределения; следовательно, $U^r(V, T)$ определяется короткодействующей частью радиальной функции распределения $g(r)$. Критические явления, в первую очередь, имеют дело с дальнедействующим поведением полной корреляционной функции: $h(r) = g(r) - 1$. В классической теории внутренняя энергия отражает короткодействующее поведение $h(r)$ и не имеет аномалий. Это означает, что вдоль критической изохоры C_V проявляет конечный скачок при пересечении критической температуры $C_V = z_c(3a_0^2/u_0)R$, где $z_c = P_c/(RT_c\rho_c)$, $u_0 = 9$ и $a_0 = 6$. В неклассической теории происходит какой-то тонкий эффект с короткодействующим поведением $h(r)$, что приводит к слабой аномалии теплоемкости ($C_V \propto t^{-\alpha}$). Следовательно, короткодействующее поведение $g(r)$ и $h(r)$ должны быть такими, что первая производная внутренней энергии приводит к слабой аномалии теплоемкости (рис. 1, 6, 12 и 16). Скейлинговое поведение внутренней энергии вдоль критической изохоры имеет вид $U(\rho_c, T) \propto t^{1-\alpha}$, т.е. она конечна в критической точке, а первая производная слабо расходится, как и

теплоемкость, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \propto t^{-\alpha}$. Таким образом, эти тонкие физические эффекты,

связанные с крупномасштабными флуктуациями параметра порядка вблизи КТ, вызывают аномальный рост теплоемкости C_V . Поэтому поведение $C_V(T, V)$

в сверхкритической области дает очень ценную информацию о структурных изменениях, происходящих в системе, в частности, о кроссоверном переходе из жидкоподобного в газоподобное состояние. Очевидно, $C_V(T, V)$, в отличие от других термодинамических свойств (например, изобарной теплоемкости $C_P(T, P)$, которая, в основном, используется для инженерных расчетов), имеет важное значение для фундаментальных научных исследований [36]), в том числе при исследовании сверхкритических переходов от жидкоподобного в газоподобное состояние.

В предыдущих работах [37, 110, 176] нами были исследованы линии максимумов $C_V(T, V)$ сверхкритических флюидов вдоль различных изолиний термодинамической поверхности [92—98]. Открытие неклассической теории критических явлений (скейлинга) тесно связано с первыми экспериментальными исследованиями сингулярного поведения $C_V(T, V)$ в КТ [36]. Как известно, двухфазная изохорная теплоемкость всегда больше (рис. 1, 6, 12 и 16), чем однофазная. Это хорошо известно и доказано экспериментально и теоретически. Например, скейлинговая теория предсказывает универсальное отношения критических амплитуд степенных законов C_V в виде $C_V = A_0^+ t^{-\alpha}$ (однофазная область, $T > T_C$) и $C_V = A_0^- t^{-\alpha}$ (двухфазная область, $T < T_C$) вдоль критической изохоры $\rho = \rho_C$ (рис. 1, 6, 12 и 16), где универсальное отношения критических амплитуд $A_0^+/A_0^- = 0,520$ (трехмерная модель Изинга [95, 96]) и $A_0^+/A_0^- = 0,523$ (ϵ -разложение [94, 177]). Это хорошо подтверждается также многочисленными экспериментами [63, 78—81, 97—99, 178]. Следовательно, двухфазная теплоемкость вблизи КТ почти в два раза больше, чем однофазная. Физически это очевидно, так как в двухфазной области чтобы нагреть единицу массы двухфазной системы на 1 К при постоянном объеме требуется больше энергии, чем того же количества массы однофазной системы, так как в первом случае требуется дополнительная энергия для перехода молекул из жидкости в пар и обратно. Аналогичная ситуация имеет место и в сверхкритической области, а именно, в этом состоянии существует квазидвухфазная область, состоящая из жидкоподобных и газоподобных кластеров (флуктуация плотности — рис. 29), где C_V имеет

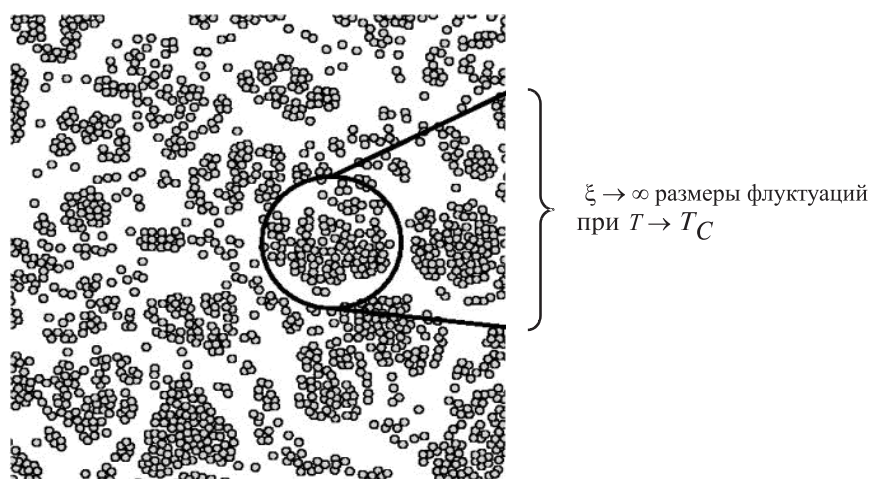


Рис. 29. Схематическое изображение квазидвухфазного состояния (равновесие жидкоподобного и газоподобного состояний кластерной структуры) СКФ

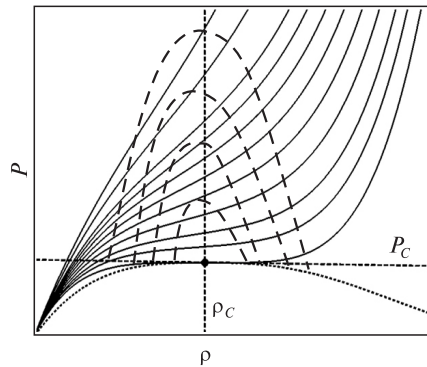


Рис. 30. Кривые фазовых переходов высокого порядка в сверхкритических флюидах

ярко выраженный максимум (рис. 7) за счет дополнительной энергии, расходуемой на образование (формирование) и распад этих кластеров (флуктуаций).

Схематически квазидвухфазная область в СКФ на фазовой диаграмме изображена на рис. 30. Некоторые авторы [187,188] называют эту область фазовым переходом высокого порядка, представляющим собой расширение кривой сосуществования жидкость—газ ниже КТ (фазовый переход первого рода) в сверхкритическую область (фазовый переход второго рода). Эксперименты по рассеиванию рентгеновских лучей в сверхкритическом CO_2 и CF_3H позволили авторам [187, 188] выделить эту область, где происходят структурные изменения в СКФ в области аномального поведения термодинамических и транспортных свойств. Область развитых флуктуаций плотности в сверхкритических состояниях образует гребень вдоль продолжения кривой сосуществования жидкость—газ [187, 188] ниже КТ, которая напоминает линии Видома.

Контурные линии соответствуют фазовому переходу высокого порядка в сверхкритической области.

Пока не существует строгое термодинамическое определение границы квазидвухфазной области, т.е. области между жидкоподобным и газоподобным состояниями. Ниже КТ положение кривой сосуществования жидкость—пар определяется термодинамически точно, где можно визуально отчетливо наблюдать границу раздела фаз, но это невозможно точно установить для сверхкритической области, где сосуществуют жидкоподобные и газоподобные состояния. Возможно, на термодинамической поверхности (PVT) СКФ граница квазидвухфазной области определяется как точки перегиба изохор, где $(\partial^2 P / \partial T^2)_V = 0$, что совпадает с линиями максимума C_V , т.е. $(\partial C_V / \partial \rho)_T = 0$, согласно хорошо известному термодинамическому соотношению

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\rho = - \frac{\rho^2}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial \rho} \right)_T = 0. \quad (78)$$

Точки перегиба изохор в P — T -диаграмме для CO_2 и H_2O приведены на рис. 31. Область внутри этой кривой можно отнести к «квазидвухфазной» области, где влияние флуктуаций на поведение теплоемкости существенно.

На этом рисунке CA — линия максимумов C_V ; AB — линия минимумов C_V вдоль сверхкритических изотерм, где $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ или где вторая производная

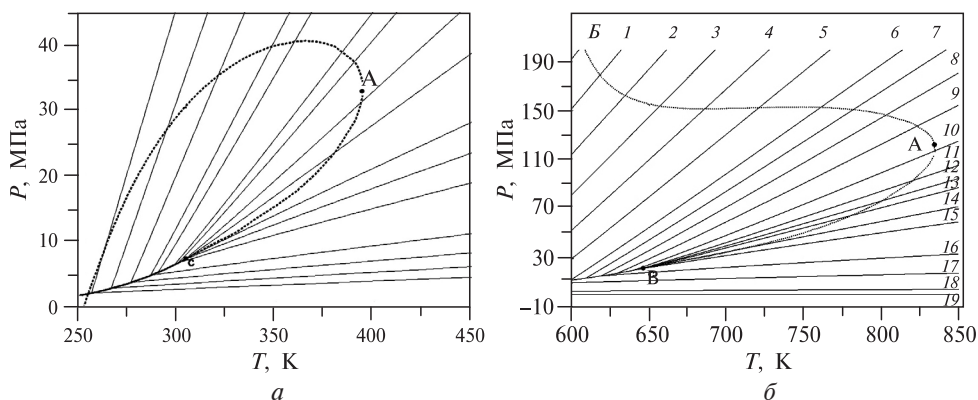


Рис. 31. P – T -диаграмма различных флюидов, рассчитанная на основе кроссоверного УС:
 а — диоксид углерода; б — вода

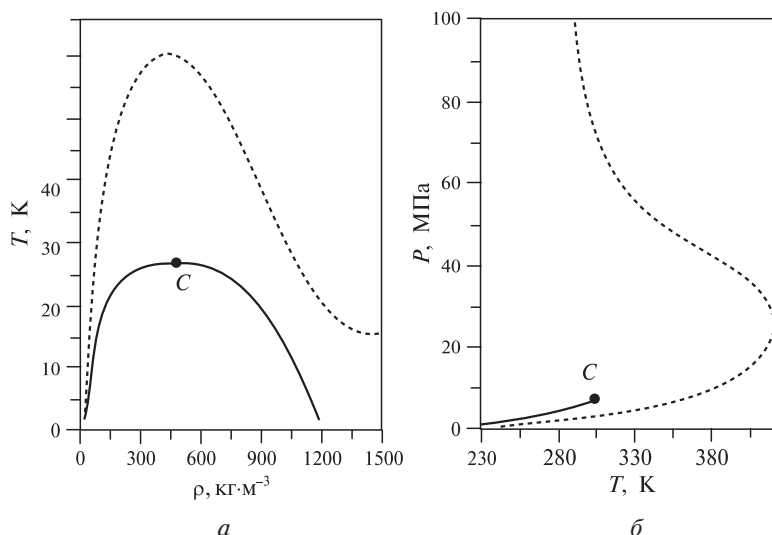


Рис. 32. T – ρ - и P – T -диаграммы CO_2 , рассчитанные на основе фундаментальных кроссоверных УС. Сплошные линии — кривая сосуществования жидкость–газ (а) и кривая давления насыщенных паров (б). C — критическая точка; пунктирные кривые — линии экстремумов C_V вдоль изохор $(\partial C_V/\partial T)_V=0$ в сверхкритической области

давления по температуре вдоль изохор обращается в нуль, $(\partial^2 P/\partial T^2)_V=0$, т.е. точки перегибов изохор в сверхкритической области.

На рис. 32 приведены линии экстремумов C_V вдоль изохор, где $(\partial C_V/\partial T)_V=0$, в сверхкритической области для CO_2 . Как видно из этого рисунка (слева), для паровых изохор линия изохорных максимумов C_V приближается к кривой сосуществования жидкость–газ, в то время как для жидких изохор сначала приближается, а затем удаляется от жидкой ветви линии насыщения. Эта же кривая в P – T плоскости приведена на рис. 32 (справа).

Внутри квазидвухфазной области, в отличие от двухфазной области при фазовых переходах первого рода (ниже критической точки), происходит непрерывное изменение свойств флюида (фазовый переход второго рода) от

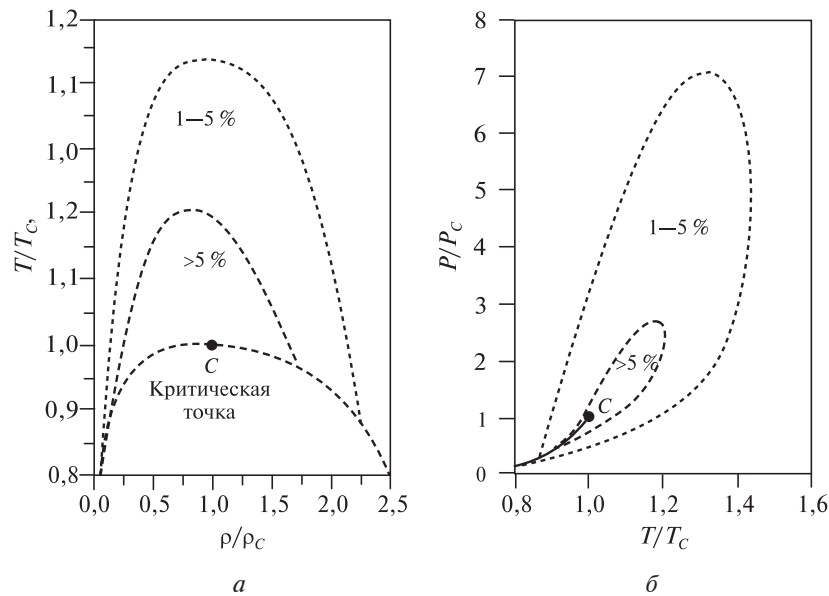


Рис. 33. Границы областей значений плотности (ρ), температуры (T) и давления (P) в приведенных, относительно критических ρ_c , T_c , P_c параметрах, где вклад флуктуационной части теплопроводности составляет более 1 % для H_2O . Критический рост теплопроводности выше 5 % находится в области между пунктирной кривой 5 % и кривой насыщения (сплошная кривая)

значений, характерных для жидкости (жидкоподобное состояние) к значениям, свойственным только газу (газоподобное состояние). В квазидвухфазной области вдоль изотерм плотность также меняется резко, но непрерывно, в отличие от критических изотерм в двухфазной области, где плотность меняется скачком. Это позволяет визуально наблюдать границу раздела фаз, что невозможно сделать в сверхкритических переходах. Поэтому, экспериментально обнаружить строгую границу (линию) перехода от жидкоподобного состояния к газоподобному пока невозможно, это является трудоемкой задачей. Линии Видома, качественно напоминают кривую (рис. 33), определяющую вклад флуктуационной составляющей теплопроводности, теплоемкости и других термодинамических функций в их экспериментально наблюдаемые значения, предсказываемые кроссоверным УС. Кроссоверная теория сверхкритических явлений, в отличие от линий Видома, позволяет количественно оценить вклад флуктуационной составляющей в экспериментально наблюдаемые значения термодинамических функций, $\Delta_c A(T, \rho)$, $\Delta_c C_V(T, \rho)$, $\Delta_c C_p(T, \rho)$ и транспортных свойств, $\Delta_c \lambda(T, \rho)$, $\Delta_c D(T, \rho)$, $\Delta_c \eta(T, \rho)$ СКФ (рис. 33). Очевидно, область, где вклад флуктуаций на данное свойство составляет, например, 5 %, по своим размерам для каждого свойства разное, более того, для каждого флюида свое, так как флуктуационные составляющие зависят от системно-зависимых параметров, имеющих определенный физический смысл. Например, параметр Гинзбурга G_i или предельная длина крупномасштабных флуктуаций параметра порядка q_D , определяют границу влияния флуктуаций на свойства СКФ. На рис. 33 приведены границы областей в T – ρ - и P – T -плоскостях, где вклад критических флуктуаций в экспериментально наблюдаемое значение теплопроводности, т.е. $\Delta_c \lambda / \lambda^{\text{экс}}$, составляет от 1 до 5 % и более 5 % для H_2O . Аналогичные расчеты на

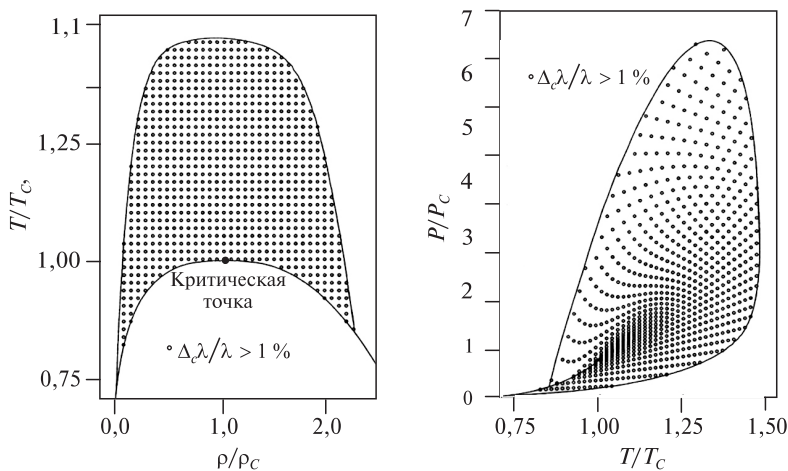


Рис. 34. Границы областей значений приведенной плотности, температуры и давления где вклад флуктуационной составляющей $\Delta_C\lambda$ теплопроводности составляет более 1 %, т.е. отношение $\Delta_C\lambda/\lambda^{кк} > 1\%$ для CO_2 [28] в T – ρ - и P – T -координатах

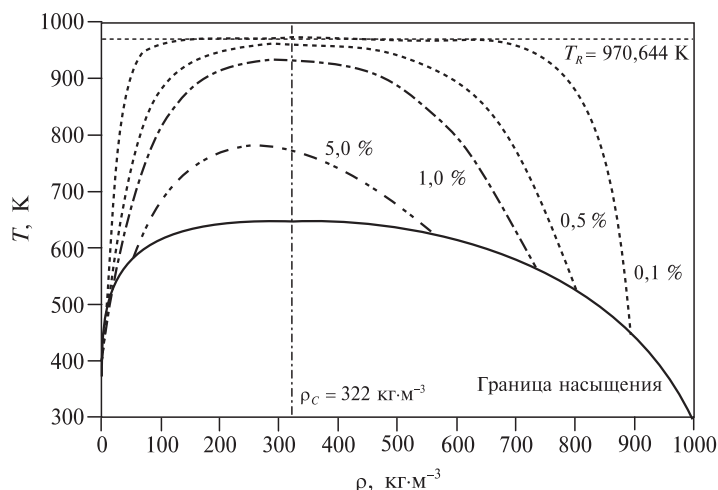


Рис. 35. Вклад критических флуктуаций на экспериментально наблюдаемые значения теплопроводности воды, рассчитанный по кроссоверной модели [201]

основе кроссоверной модели приведены также на рис. 34 и 35 для теплопроводности сверхкритического CO_2 и H_2O , соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кроссоверный подход к описанию влияния крупномасштабных флуктуаций на критические аномалии термодинамических и транспортных свойств позволяет наиболее точно передать как особенности их скейлингового поведения вблизи КТ и в сверхкритической области, так и классическое регулярное поведение за пределами критической области. Сегодня нет сомнений в том,

что кроссоверная теория полностью отражает все характерные особенности экспериментально наблюдаемых критических аномалий суб- и сверхкритических флюидов с точностью, близкой к экспериментальной. Очевидно, что критическое поведение флюидов и количественный вклад флуктуаций на экспериментально наблюдаемые значения на термодинамические и транспортные свойства СКФ контролируются кроссоверными параметрами (параметром Гинзбурга и предельным волновым вектором), которые имеют определенный физический смысл. Соответствующая кроссоверная функция плавно трансформирует критическое поведение термодинамических и транспортных свойств СКФ в классическое регулярное поведение. В целом, кроссоверное поведение термодинамических и транспортных свойств определяется двумя параметрами, имеющими размерность длины — волновой вектор и корреляционный радиус крупномасштабных флуктуаций параметра порядка. Такой подход позволяет довольно наглядно количественно описать (выделить) область в фазовой диаграмме (суб- и сверхкритическая области), которая подвержена влиянию критических флуктуаций на термодинамические и транспортные свойства флюидов. Очевидно, невозможно четко определить границы области сверхкритических переходов системы из жидкоподобного к газоподобному состоянию, т.е. пока нет строгого критерия, который определяет такую границу, потому что этот процесс непрерывный по своей физической природе и попытка к дискретизации этого непрерывного процесса приводит к неконтролируемым ошибкам и неверному истолкованию самой природы этого процесса. С микроскопической точки зрения это означает, что по количеству молекул в кластере невозможно определить, что это: жидкость или газ, хотя экспериментально очевидно, что изменение числа молекул в кластере в конечном итоге приводит к переходу газа в жидкость или наоборот, или система начинает проявлять свойства, присущие жидкости или газу. Нужны дополнительные экспериментальные и теоретические исследования в этой области для глубокого понимания на микроскопическом уровне природы сверхкритических переходов и их механизмов. Кроссоверный подход к описанию критических аномалий термодинамических и транспортных свойств СКФ может быть рекомендован для научных и практических приложений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках финансовой поддержки в виде гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10129, <https://rscf.ru/project/22-79-10129/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McMillan P.F.* // Science. 2005. Vol. 310. P. 1125.
2. *Sanloup C., Schmidt B.C., Perez E.M.Ch., Jambon A., Gregoryanz E., Mezouar M.* // Science. 2005. Vol. 310. P. 1174.
3. *Johnston K.P., Shah P.S.* // Science. 2004. Vol. 303. P. 482.
4. *De Simone J.M.* // Science. 2002. Vol. 296. P. 799.
5. *Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., De Simone J.M.* // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 543.
6. *Belinsky M.R. (ed.).* Supercritical Fluids. NOVA Science Publications. Inc. NY, 2010. 790 p.

7. *Khabriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khuzakhanov R.M., Garipov R.M., Abdulagatov I.M.* // J. Mol. Liquids. 2021. Vol. 337. 116371.
8. *Khudaïda K.J., Das D.B.* // Chem. Engineering Research and Design. 2014. Vol. 186. P.14.
9. *Middleton R.S., Carey J.W., Currier R.P., Hyman J.D., Kang Q., Karra S.* // Appl Energy. 2015. Vol. 147. P. 500.
10. *Frerichs J., Rakoczy J., Ostertag-Henning C., Krüger M.* // Environ Sci. Technol. 2014. Vol. 48. P. 1306.
11. *Sim S., Cole I.S., Bocher F., Corrigan P., Gamage R.P., Ukwattage N.* // Int. J. Greenh Gas Control. 2013. Vol. 17. P. 534.
12. *Brunner G.* // Ann. Rev. Chem. Biol. Eng. 2010. Vol. 1. P. 321.
13. *Barner H.E., Huang C.Y., Johnson T., Jacobs G., Martch M.A.* // J. Hazardous Materials. 1992. Vol. 32. P. 1.
14. *Shaw R.V., Brill N.B., Clifford A.A., Eckert C.A., Franck E.U.* // Chem. Eng. News 1991. Vol. 69. P. 36.
15. *Pitzer K.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1993. Vol. 25. P. 7.
16. *Levelt-Sengers J.M.H.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. Vol. 4. P. 215.
17. *Levelt-Sengers J.M.H.* Supercrit. Fluid Technology / Eds. J.F. Ely, T.J. Bruno, Boca Raton. FL: CRC Press. 1991.
18. *Chang R.F., Levelt-Sengers J.M.H.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 5921.
19. *Chialvo A.A., Crisalle O.D.* // Fluid Phase Equilib. 2023. Vol. 565. I. 113651.
20. *Chialvo A.A.* // Fluid Phase Equilib. 2020. Vol. 513. P. 826.
21. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* // AIChE J. 1994. Vol. 40. P.1558.
22. *Chialvo A.A., Crisalle O.D.* // Liquids. 2022. Vol. 2. P. 106.
23. *Levelt-Sengers J.M.H.* // Fluid Phase Equilib. 1986. Vol. 30. P. 31.
24. *Krichevskii I.R.* // Russ. J. Phys. Chem. 1967. Vol. 41. P.1332.
25. *Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhabbarov T.A., Osmanova B.K., Abdulagatov I.M.* // Mol. Liquids, 379 (2023) 12154353.
26. *Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. Vol. 37. P. 189.
27. *Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H.* Critical Phenomena in Classical Fluids. In: Progress in Liquid Physics. C.A. Croxton. New York: Ed. Wiley, 1978. P. 103.
28. *Sengers J.V., Kiran E., Levelt-Sengers J.M.H.* In: Supercritical Fluids / Eds. Kluwer, Dordrecht. 1994. P. 231.
29. *Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulagatov I.M., Huber M.L.* // Int. J. Thermophys. 2013. Vol. 34. P. 191.
30. *Kiselev S.B., Ely J., Abdulagatov I.M., Magee J.W.* // Int. J. Thermophys. 2000. Vol. 21. P. 1373.
31. *Kiselev S.B., Ely J., Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Magee J.W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 1000.
32. *Kiselev S.B., Ely J.F., Abdulagatov I.M., Huber M.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 6916.
33. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* In: Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures / Eds. J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. IUPAC: Elsevier. 2000, P. 381.
34. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* Supercritical fluids and applications / Eds. By E. Kiran, P.G. Debenedetti, C.J. Peters. Kluwer: Dordrecht, 2000. 89 p.
35. *Anisimov M.A., Kiselev S.B., Sengers J.V., Tang, S.* // Physica. 1992. A188. P. 487.
36. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Том 15. № 1. С. 34.
37. *Abdulagatov I.M., Magee J.W., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G.* // Royal Soc. Of Chemistry. 2017. Chapter 15. P. 380.
38. *Fisher M.E.* In: Critical Phenomena. Lectures Notes in Physics. Ed. F.J.W. Hahne. Berlin: Springer, 1982. Vol. 186. P. 1.
39. *Levelt Sengers J.M.H., Hocken R.J., Sengers J.V.* // Physics Today. 1977. Vol. 30. P. 42.
40. Phase transitions and critical phenomena. Eds C. Domb, M.S Green. New York: Academic Press, 1976. Vol. 6.
41. *Fisher M.E.* // Phys. Rev. 1968. Vol. 176. P. 237.
42. *Fisher M.E.* // Scaling, universality, and renormalization group theory. In: Critical Phenomena, F.J.W. Hahne (ed.). Lectures Notes in Physics. Berlin: Springer, 1988. Vol. 186. P. 1.

43. Kiselev S.B., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1993. Vol. 14. P. 1.
44. Van Pelt A., Sengers J.V. // J. Supercritical Fluids. 1995. Vol. 8. P. 81.
45. Anisimov M.A., Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H. Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions. Eds. D.A. Palmer, R. Fernández-Prini and A.H. Harvey. New York: Elsevier, 2004. P. 29.
46. Kiselev S.B., Friend D.G. // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 162. P. 51.
47. Wyczalkowska A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 523. P. 158.
48. Edison T.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 429. P. 150.
49. Kiselev S.B. // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 147. P. 7.
50. Fisher M.E. // Rep. Prog. Phys. 1967. Vol. 30. P. 615.
51. Wilson K., Kogut J. The Renormalization Group and e-Expansion. New York: Wiley, 1974.
52. Ma S. Modern Theory of Critical Phenomena. Benjamin. Mass. 1976. 591 p.
53. Kadanoff L.P. // Physica. 1966. Vol. 2. P. 263.
54. Potashinskii A.Z., Pokrovskii V.L. // Sov. Phys. JETP. 1966. Vol. 50. P. 439.
55. Migdal A.A. // JETP. 1968. Vol. 55. P. 1964.
56. Polyakov A.M. // JETP. 1968. Vol. 55. P. 1026.
57. Wilson K.G. // Phys. Rev. 1971. Vol. 4. 31743183.
58. Chashkin Yu.R., Smirnov V.A., Voronel A.V. // Thermophysical properties of substances and materials. 1970. № 2. P. 139.
59. Chashkin Ya.R., Voronel A.V., Smirnov V.A., Gorbunova V.G. // JETP. 1967. Vol. 52. P. 112.
60. Voronel A.V. Phase Transitions and Critical Phenomena. Eds. Domb C., Green M.S. London: Academic Press, 1976. Vol. 5A. Chap. 5.
61. Voronel A.V., Gorbunova V.G., Chashkin Ya.R., Shekochikhina V.V. // Sov. Phys. JETP. 1966. Vol. 50. P. 897.
62. Voronel A.V., Chashkin Yu.R., Popov V.A., Simpkin V.G. // Sov. Phys. JETP. 1964. Vol. 18. P. 568.
63. Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G. // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 1031.
64. Mursalov B.A., Abdulagatov I.M., Dvoryanchikov V.I., Kamalov A.N., Kiselev S.B. // Int. J. Thermophys. 1999. Vol. 20. P. 1497.
65. Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 1068.
66. Abdulagatov I.M., Levina L.N., Zakaryaev Z.R., Mamchenkova O.N. // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 1385.
67. Abdulagatov I.M., Kiselev S.B., Levina L.N., Zakaryaev Z.R., Mamchenkova O.N. // Int. J. Thermophys. 1996. Vol. 17. P. 423.
68. Abdulagatov I.M., Levina L.N., Zakaryaev Z.R., Mamchenkova O.N. // Fluid Phase Equilib. 1997. Vol. 127. P. 205.
69. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Batyrova R.G. // J. Chem. Eng. Data. 2001. Vol. 46. P. 1064.
70. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V. // Int. J. Thermophys. 2001. Vol. 22. P.189.
71. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V. // Int. J. Thermophys. 2002. Vol. 23. P. 745.
72. Radzhabova L.M., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Shakhbanov K.A. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 63. P. 115.
73. Rasulov S.M., Radzhabova L.M., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V. // Fluid Phase Equilib. 2013. Vol. 337. P. 323.
74. Voronel A.V., Snigirev V.G., Chashkin Yu.R. // Sov. Phys. JETP. 1965. Vol. 21. P. 653.
75. Amirkhanov Kh.I., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G. // Teploenergetika. 1971. Vol. 17. P. 70 (in Russ.).
76. Amirkhanov Kh.I., Polikhronidi N.G., Alibekov B.G., Batyrova R.G. // Teploenergetika. 1971. Vol. 18. P. 59 (in Russ.).
77. Anisimov M.A. Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals / Eds. Gordon and Breach. Philadelphia. 1991. 431 p.
78. Kiselev S.B., Abdulagatov I.M., Harvey A.H. // Int. J. Thermophys. 1999. 20. P. 563.
79. Anisimov M.A., Povodyrev A.A., Roseli J.P., Sengers J.V., Kiselev S.B., Friend D.G. In: Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry.

- Proc. 13th Int. Con. Prop. Water and Steam / Eds. P.R. Tremaine, P.G. Hill, D.E. Irish, P.V. Balakrishnan. Ottawa: NRC Press, 2000. P. 339.
80. *Levelt-Sengers J.M.H., Kamgar-Parsi B., Balfour F.W., Sengers J.V.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. Vol. 12. P. 1.
81. *Kiselev S.B., Kostukova I.G. J.* // Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 6455.
82. *Kiselev S.B., Ely J.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 4993.
83. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд., испр. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. 584 с.
84. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов и критических явлений. 2-е издание, переработанное. М.: Наука, 1982. 381 с.
85. *Рыков В.А.* // Дисс ... д.т.н. СПб: СПбГУНиПТ, 2000. 456 с.
86. *Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // Теплофизика и Аэромеханика. 2012. Т. 19. С. 679.
87. *Фишер М.Е.* Теория сингулярности в критической точке. В кн.: Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 245.
88. *Sengers J.V., Shanks J.G.* // J. Stat. Phys. 2009. Vol. 137. P. 857.
89. *Pelissetto A., Vicari E.* // Phys. Rep. 2002. Vol. 368. P. 549.
90. *Wegner F.J.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4529.
91. *Ley-Koo M., Green M.S.* // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 23. P. 2650.
92. *Saul D.M., Wortis M., Jasnow D.* // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 2571.
93. *Camp W.J., Van Dyke J.P.* // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 2579.
94. *Nicoll F., Albright P.C.* // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. P. 4576.
95. *Bervillier C.* // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P. 8141.
96. *Liu A.J., Fisher M.E.* // Physica A. 1989. Vol. 156. P. 35.
97. *Kiselev S.B., Friend D.G.* // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 155. P. 33.
98. *Polikhronidi N.G., Batoryova R.G., Magee J.W., Abdulagatov I.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 2019. Vol. 135. P. 155.
99. *Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г., Абдулагатов И.М.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 73.
100. *Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V., Batoryova R.G.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 43. P. 1.
101. *Widom B.* Proceeding Robert A. Welch Foundation Conference on Chemical Research XVI. Theoretical Chemistry. Houston, Texas, 1972. Ch. V. P.161.
102. *Fisher M.E., Orkoulas G.* // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 696.
103. *Orkoulas G., Fisher M.E., Ustun C.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 7530.
104. *Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G.* // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 67. 061506.
105. *Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z.* // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 63. 051507.
106. *Wang J., Anisimov M.A.* // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 75. 051107.
107. *Anisimov M.A., Wang J.* // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. 025703.
108. *Radzhabova L.M., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M.* // Fluid Phase Equilib. 2011. Vol. 309. P. 128.
109. *Radzhabova L.M., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Shakhbanov K.A.* // Phys. Chem. Liq. 2012. Vol. 50. P. 1.
110. *Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Batoryova R.G., Stepanov G.V., Ustuzhanin E.E., Wu. J.T.* // Int. J. Thermophys. 2011. Vol. 32. P. 559.
111. *Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V., Batoryova R.G.* // Int. J. Thermophys. 2007. Vol. 28. P. 163.
112. *Берестов А.Т.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 348.
113. *Берестов А.Т., Киселев С.Б.* // ТВТ. 1979. Т. 17. С. 1202.
114. *Киселев С.Б.* Дисс. ... к.ф.-м.н. Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений. Меделево. 1980. 131 с.
115. *Анисимов М.А., Берестов А.Т., Костюкова И.Г.* // Изв. Вузов, Сер. Нефть и Газ. 1983. № 3. С. 43.
116. *Grigor'ev B.A., Kurumov D.S., Abdulagatov I.M., Vasil'ev Yu.L.* // Russ. High Temperature. 1986. Vol. 24. P. 1096.
117. *Grigor'ev B.A., Rastorguev Yu.L., Kurumov D.S., Gerasimov A.A., Kharin V.E., Plotnikov D.S.* // Int. J. Thermophys. 1990. Vol. 11. P. 487.

118. *Abdulagatov I.M., Kiselev S.B., Ely J.F., Polikhronidi N.G., Abdurashidova A.* // Int. J. Thermophys. 2005. Vol. 26. P. 1327.
119. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Magee J.W., Kiselev S.B., Ely J.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 1967.
120. *Abdulagatov I.M., Magee J.W., Kiselev S.B., Friend D.J.* Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Proc. 13th Int. Conf. Prop. Water and Steam. Eds. P.R. Tremaine, Ph.G. Hill, D.E. Irish, P.V. Balakrishnan. Ottawa: NRC Research Press, 2000. P. 374.
121. *Kiselev S.B., Rainwater J.C.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 643.
122. *Belyakov M.Yu., Kiselev S.B., Rainwater J.C.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 151–152. P. 439.
123. *Курумов Д.С., Григорьев Б.А.* // ЖФХ. 1982. Т. 56. С. 551.
124. *Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А.* Изохорная теплоемкость *n*-алканов и другие калорические свойства. ДНЦ РАН: Махачкала, 1981. 254 с.
125. *Герасимов А.А.* // Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1980. № 1. С. 61.
126. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Gasanov R.K., Ramazanov A.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1996. Vol. 28. P. 1037.
127. *Kiselev S.B., Ely J.F.* // Fluid Phase Equilib. 2004. Vol. 222–223. P. 149.
128. *Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O.* NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10, Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. MD. 2018.
129. *de Reuck K.M., Craven R.J.B.* Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12. Blackwell Scientific Publications. London, 1993.
130. *Wyczalkowska A., Abdulkadirova Kh.S., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 4985.
131. *Chen Z.Y., Abbaci A., Tang S., Sengers J.V.* // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42. P. 4470.
132. *Luetmer-Strathmann J., Tang S., Sengers J.V.* // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 2705.
133. *Chen Z.Y., Albright P.C., Sengers J.V.* // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 41. P. 3161.
134. *Wyczalkowska A., Sengers J.V.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. P. 1551.
135. *Anisimov M.A., Povodyrev A.A., Sengers J.V.* // Fluid Phase Equilibria. 1999. Vol. 159–160. P. 537.
136. *Abbaci A., Acidi A., Abdulagatov I.M.* // Thermochim Acta. 2013. Vol. 567. P. 65.
137. *Jin G.X.* PhD Thesis. IPST. University of Maryland: College Park MD, 1993.
138. *Jin G.X., Tang S., Sengers J.V.* // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 47. P. 388.
139. *Povodyrev A.A., Jin G.X., Kiselev S.B., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1996. Vol. 17. P. 909.
140. *Ahorony A., Hohenberg P.C.* // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 24. P. 3081.
141. *Zinn-Justin J.* // J. Phys. 1981. Vol. 42. P. 783.
142. *Kiselev S.B., Kulikov V.D.* // Int. J. Thermophys. 1997. Vol. 18. P. 1143.
143. *Kiselev S.B., Kulikov V.D.* // Int. J. Thermophys. 1994. Vol. 15. P. 283.
144. *Kiselev S.B., Huber M.L.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 142. P. 253.
145. *Kawasaki K.* // Ann. Phys. 1970. Vol. 61. P. 1.
146. *Kawasaki K.* Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 5a. / Eds. C. Domb and M.S. Green. New York: Academic Press, 1976. 165 p.
147. *Luetmer-Strathmann J., Sengers J.V., Olchow G.A.* // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. P. 7482.
148. *Hao H., Ferrell R.A., Bhattacharjee J.K.* // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. 021201.
149. *Berg R.F., Moldover M.R., Zimmerli G.A.* // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. P. 4079.
150. *Bhattacharjee J.K., Ferrell R.A., Basu R.S., Sengers J.V.* // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 24. P. 1469.
151. *Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1985. Vol. 6. P. 203.
152. *Sengers J.V., Perkins R.A., Huber M.L., Friend D.G.* // Int. J. Thermophys. 2009. Vol. 30. P. 374.
153. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 4. С. 3.
154. *Hohenberg P.C., Halperin B.I.* // Rev. Mod. Phys. 1977. Vol. 49. P. 435.
155. *Privman V., Hohenberg P.C., Ahorony A.* Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 14. New York: Academic Press, 1991. 444 p.
156. *Folk R., Moser G.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 2706.

157. *Burstyn H.C., Sengers J.V., Bhattacharjee J.K., Ferrell R.A.* // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28. P. 1567.
158. *Paladin G., Peliti L.* // J. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. P. 289.
159. *Olchowy G.A., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1989. Vol. 10. P. 417.
160. *Olchowy G.A., Sengers J.V.* // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 15.
161. *Mostert R., van den Berg H.R., van der Gulik P.S., Sengers J.V.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 5454.
162. *Vesovic V., Wakeham W.A., Olchowy G.A., Sengers J.V., Watson J.T.R., Millat J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. Vol. 19. P. 763.
163. *Vesovic V., Wakeham W.A., Luettmer-Strathmann J., Sengers J.V., Millat J., Vogel E., Assael M.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. Vol. 15. P. 33.
164. *Tufeu R., Neindre B.L.* // Int. J. Thermophys. 1987. Vol. 8. Issue 3. P. 283.
165. *Nieuwoudt J.C., Neindre B.L., Tufeu B., Sengers J.V.* // J. Chem. Eng. Data. 1987. Vol. 32. No. 1. P. 1.
166. *Cockrell C., Brazhkin V.V., Trachenko K.* // Phys. Reports. 2021. Vol. 941. P. 1.
167. *Brazhkin V., Cockrell C., Trachenko K.* // Phys. Review E. 2021. Vol. 104. 034108.
168. *Cockrell C.* // Phys. Review E. 2020. Vol. 102. 062206.
169. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Trachenko K.* // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. No 14. P. 145901.
170. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N.* // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. No 48. P. 14112.
171. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Trachenko K.* // Physica A. 2018. Vol. 509. P. 690.
172. *Smith D., Hakeem M. A., Parisiades P., Maynard-Casely H.E., Foster D., Eden D., Bull D. J., Marshall A.R.L., Adawi A.M., Howie R., Sapelkin A., Brazhkin V.V., Proctor J.E.* // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 96. 052113.
173. *Stoiljkovic D.M., Jovanovic S.M.* Supramolecular particles and phase transitions in supercritical and subcritical states of fluids. 2022, <https://www.researchgate.net/publication/364657699>
174. *Pipich V., Schwahn D.* // Phys. Rev. Lett. 2018. Vol. 120. No 14. P. 145701.
175. *Proctor J.E., Pruteanu C.G., Morrison I., Crowe I.F., Loveday J.S.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10. P. 6584.
176. *Abdulagatov A.I., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Ramazanova A.E., Alisultanova G.A.* // Chem. Eng. Comm. 2003. Vol. 190. P. 1499
177. *Widom B., Rowlinson J.S.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 1670.
178. *Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Magee J., Abdulagatov I.M.* // J. Mol. Liquids. 2020. Vol. 313. 113204.
179. *Simeoni G.G., Bryk T., Gorelli F.A., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T.* // Nature Physics. 2010. Vol. 6. P. 503.
180. *Kiselev S.B., Rainwater J.C.* // Fluid Phase Equilib. 1997. Vol. 141. P. 129.
181. *Abdulagatov I.M., Mursalov B.A., Dvoryanchikov V.I., Kamalov A.N.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. P. 1133.
182. *Wagner W., Pruß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. P. 387.
183. *Gammon B.E., Douslin D.R.* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. P. 203.
184. *Stray G.C.* // Cryogenics. 1974. Vol. 14. P. 367.
185. *Trusler J.P.M., Zarari M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1992. Vol. 24. P. 973.
186. *de Reuck K. M., Craven R.J.B.* // Intern. Thermodyn. Tables of the Fluid State. 12: Methanol. London: Blackwell Scientific Publications, 1993.
187. *Morita T., Nishikawa K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 7158.
188. *Nishikawa K., Morita T.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 1413.
189. *Edison T.A., Sengers J.V.* // Int. J. Refrigeration. 1999. Vol. 22. P. 365.
190. *Mostert R.* // PhD Thesis. University of Amsterdam and IPST University of Maryland. CP, MD, 1991. 136 p.
191. *Рабинович В.А., Голубев И.И., Кузнецов С.М.* // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во ГСССД, 1985. Вып. 22. С. 92.
192. *Magee J.W., Koboyashi R.* // Proc. 8th Symp. Thermophys. Prop. NIST, Boulder CO, 1980. P. 321.
193. *Magee J.W.* // Ph.D. Thesis. Rice University. Houston, Texas, 1981. 50 p.

194. *Amirkhanov Kh.I., Abdulagatov I.M., Alibekov B.G., Vikhrov D.I., Mirskaya V.A.* // High Temperature. 1983. Vol. 22. P. 1116.
195. *Theeuwes F., Bearman R.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. Vol. 2. P. 513.
196. *Bearman R.J., Theeuwes F., Bearman M.Y., Mandel F., Throop G.J.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 5486.
197. *Stephenson J.* // Can. J. Phys. 1975. Vol. 53. P. 1367.
198. *Stephenson J.* // Can. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 1282.
199. *Tang S., Jin G.X., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1991. Vol. 12. P. 515.
200. *Jin G.X., Tang S., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13. P. 671.
201. The International Association for the Properties of Water and Steam, IAPWS R15–11 (2011), Release on the IAPWS Formulation 2011 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance. Plzeň, Czech Republic, September 2011.
202. *Raju M., Banuti D.T., Ma P.C., Ihme M.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. No 1. P. 3027.
203. *Banuti D.T., Raju M., Ihme M.* // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95. 052120.
204. *Mouahid A., Boivin P., Diaw S., Badens E.* // J. Supercritical Fluids. 2022. Vol. 186. P. 105587.
205. *Fisher M.E., Widom B.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 3756.
206. *Banuti D.T.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 98. P. 12.
207. *Santoro M., Gorelli F.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. 212103.
208. *Sato T., Sugiyama M., Itoh K., Mori K., Fukunaga T., Misawa M., Otomo T., Takata S.* // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 78. 051503.
209. *de Jesús E.N., Torres-Arenas J., Benavides A.L.* // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 322. P. 14529.
210. *Guevara-Carrion G., Ancherbak S., Mialdun A., Vrabec J., Shevtsova V.* // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. No 1. 8466.
211. *Fisher M.E., Shun-Yong Zinn* // J. Phys. A: Math. Gen. 1998. P. L629.
212. *Mouahid A., Boivin P., Diaw S., Badens E.* // J. Supercritical Fluids. 2022. Vol. 186. 105587.
213. *Banuti D.T., Rajub M., Ihme M.* // J. Supercritical Fluids. 2020. Vol. 165. 104895.
214. *de Jesús E.N., Torres-Arenas J., Benavides A.L.* // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 322. 114529.
215. *Luo J., Xu L., Lascaris E., Stanley H.E., Buldyrev S.V.* // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 112. 135701.
216. *Pipich V., Schwahn D.* // Phys. Rev. Lett. 2018. Vol. 120. 145701.
217. *Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V., Chen S.-H., Poole P.H., Sciortino F., Stanley H.E.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. Vol. 102. P. 16558.
218. *Schwartz J.* Water wisdom and Widom. Boston University Research Briefs, 2003.
219. *Prescher C., Fomin Y.D., Prakash V.B., Stefanski J., Trachenko K., Brazhkin V.V.* // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95. 134114.
220. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. 031203.
221. *Bolmatov D., Zhernenkov M., Zav'yalov D., Tkachev S.N., Cunsolo A., Cai Y.Q.* // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. 15850.
222. *Bolmatov D., Brazhkin V.V., Trachenko K.* // Nat. Commun. 2013. Vol. 4. 2331.
223. *Ghosh K., Krishnamurthy C.V.* // Phys. Rev. E 2018. Vol. 97. 012131.
224. *Fisher M.E., Widom B.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 3756.
225. *Vega C., Rull L.F., Lago S.* // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. No 4. P. 3146.
226. *Roth R.* // J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 122. P. 3556.
227. *Stopper D., Hansen-Goos H., Roth R., Evans R.* // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 151. 014501.
228. *Mausbach P., Fingerhut R., Vrabec J.* // Phys. Rev. E. 2022. Vol. 106. 034136.
229. *Tarazona P., Chacon E., Velasco E.* // Molec. Physics. 2003. Vol. 101. No 11. P. 159.
230. *Shibuta S., Imamura H., Nishikawa K., Morita T.* // Chem. Phys. 2017. 487. P. 30.
231. *Nishikawa K., Morita T.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 316. P. 238.
232. *Matsugami M., Yoshida N., Hirata F.* // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. 104511.
233. *Sato T., Sugiyama M., Itoh K., Mori K., Fukunaga T., Misawa M., Otomo T., Takata S.* // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 78. 051503.
234. *Nishikawa K., Tanaka I.* // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 244. P. 149.

**INFLUENCE OF CRITICAL FLUCTUATIONS
ON THE THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES
OF SUPERCRITICAL FLUIDS. NON-CLASSICAL CROSSOVER
EQUATIONS OF STATE
(Review)**

I.M. Abdulagatov — Institute for Problems of Geothermy and Renewable Energy, branch of JIHT RAS, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation; Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation. ORCID: 0000-0002-6299-5280. E-mail: ilmutdina@gmail.com (*for correspondence*)

I.Sh. Khabriev — Kazan National Research Technological University, Kazan Russian Federation. ORCID: 0000-0002-0327-0343. E-mail: termi0@yandex.ru

V.F. Khairutdinov — Kazan National Research Technological University, Kazan Russian Federation. ORCID: 0000-0002-8137-6450. E-mail: kvener@yandex.ru/

S.M. Rasulov — Institute of Physics, Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russian Federation. ORCID: 0000-0002-9512-6639. E-mail: suleimanv1@rambler.ru

This review provides a detailed description of the main provisions of the modern non-classical theory of critical phenomena in pure fluids, based on the hypothesis of scale invariance (scaling). The main types (parametric and six-term or renormalized Landau expansion), theoretically based, crossover equations of state (EoS) of pure fluids and their application to describe the anomalous behavior of thermodynamic properties near and supercritical fluids are described in detail. It is shown that the crossover model of EoS covers all the characteristic features of the scaling behavior of the thermodynamic properties of pure fluids in the asymptotic region of the critical point (CP) in the form of simple power laws with universal critical exponents and transforms into the classical EoS (in particular, the Landau expansion) far from the critical (fluctuation) region. A detailed comparison of the predictions of the crossover model of EoS with experimental data on thermodynamic properties for a wide class of supercritical fluids in a wide range of temperatures and pressures is presented. Crossover EoS of pure fluids were used to quantify the boundary of the region of influence of critical fluctuations on thermodynamic properties, i.e., to estimate the contribution of the fluctuation component to the experimentally observed anomalous of the thermodynamic properties of supercritical fluids. An interpretation of supercritical phase transitions (Widom lines) is given on the basis of the concept of large-scale critical fluctuations and the crossover theory. The review also considers dynamic crossover phenomena to describe the effect of fluctuations on the critical increase in transport properties (thermal conductivity, conductivity temperature, and viscosity) near and in supercritical fluids.

Key words: critical point; crossover theory; supercritical fluids; scaling; equation of state; Widom lines.

ACKNOWLEDGMENT

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation, Project number № 22-79-10129, <https://rscf.ru/en/project/22-79-10129/>. The study was carried out using the equipment of the Center for Collective use «Nanomaterials and Nanotechnology» of the Kazan National Research Technological University.

REFERENCES

1. *McMillan P.F.* // Science. 2005. Vol. 310. P. 1125.
2. *Sanloup C., Schmidt B.C., Perez E.M.Ch., Jambon A., Gregoryanz E., Mezouar M.* // Science. 2005. Vol. 310. P. 1174.
3. *Johnston K.P., Shah P.S.* // Science. 2004. Vol. 303. P. 482.
4. *De Simone J.M.* // Science. 2002. Vol. 296. P. 799.
5. *Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., De Simone J.M.* // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 543.
6. *Belinsky M.R. (ed.).* Supercritical Fluids. NOVA Science Publications. Inc. NY, 2010. 790 p.
7. *Khambriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khuzakhanov R.M., Garipov R.M., Abdulagatov I.M.* // J. Mol. Liquids. 2021. Vol. 337. 116371.
8. *Khudaïda K.J., Das D.B.* // Chem. Engineering Research and Design. 2014. Vol. 186. P.14.
9. *Middleton R.S., Carey J.W., Currier R.P., Hyman J.D., Kang Q., Karra S.* // Appl Energy. 2015. Vol. 147. P. 500.
10. *Frerichs J., Rakoczy J., Ostertag-Henning C., Krüger M.* // Environ Sci. Technol. 2014. Vol. 48. P. 1306.
11. *Sim S., Cole I.S., Bocher F., Corrigan P., Gamage R.P., Ukwattage N.* // Int. J. Greenh Gas Control. 2013. Vol. 17. P. 534.
12. *Brunner G.* // Ann. Rev. Chem. Biol. Eng. 2010. Vol. 1. P. 321.
13. *Barner H.E., Huang C.Y., Johnson T., Jacobs G., Martch M.A.* // J. Hazardous Materials. 1992. Vol. 32. P. 1.
14. *Shaw R.V., Brill N.B., Clifford A.A., Eckert C.A., Franck E.U.* // Chem. Eng. News 1991. Vol. 69. P. 36.
15. *Pitzer K.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1993. Vol. 25. P. 7.
16. *Levelt-Sengers J.M.H.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. Vol. 4. P. 215.
17. *Levelt-Sengers J.M.H.* Supercrit. Fluid Technology / Eds. J.F. Ely, T.J. Bruno, Boca Raton. FL: CRC Press. 1991.
18. *Chang R.F., Levelt-Sengers J.M.H.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 5921.
19. *Chialvo A.A., Crisalle O.D.* // Fluid Phase Equilib. 2023. Vol. 565. I. 113651.
20. *Chialvo A.A.* // Fluid Phase Equilib. 2020. Vol. 513. P. 826.
21. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* // AIChE J. 1994. Vol. 40. P.1558.
22. *Chialvo A.A., Crisalle O.D.* // Liquids. 2022. Vol. 2. P. 106.
23. *Levelt-Sengers J.M.H.* // Fluid Phase Equilib. 1986. Vol. 30. P. 31.
24. *Krichevskii I.R.* // Russ. J. Phys. Chem. 1967. Vol. 41. P.1332.
25. *Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhabbarov T.A., Osmanova B.K., Abdulagatov I.M.* // Mol. Liquids, 379 (2023) 12154353.
26. *Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. Vol. 37. P. 189.
27. *Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H.* Critical Phenomena in Classical Fluids. In: Progress in Liquid Physics. C.A. Croxton. New York : Ed. Wiley, 1978. P. 103.
28. *Sengers J.V., Kiran E., Levelt-Sengers J.M.H.* In: Supercritical Fluids / Eds. Kluwer, Dordrecht. 1994. P. 231.
29. *Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulagatov I.M., Huber M.L.* // Int. J. Thermophys. 2013. Vol. 34. P. 191.
30. *Kiselev S.B., Ely J., Abdulagatov I.M., Magee J.W.* // Int. J. Thermophys. 2000. Vol. 21. P. 1373.
31. *Kiselev S.B., Ely J., Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Magee J.W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P.1000.
32. *Kiselev S.B., Ely J.F., Abdulagatov I.M., Huber M.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 6916.
33. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* In: Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures / Eds. J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. IUPAC: Elsevier. 2000, P. 381.
34. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* Supercritical fluids and applications / Eds. By E. Kiran, P.G. Debenedetti, C.J. Peters. Kluwer: Dordrecht, 2000. 89 p.
35. *Anisimov M.A., Kiselev S.B., Sengers J.V., Tang S.* // Physica. 1992. A188. P. 487.
36. *Abdulagatov I.M., Skripov P.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1178. DOI: 10.1134/S1990793120070192

37. *Abdulagatov I.M., Magee J.W., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G.* // Royal Soc. Of Chemistry. 2017. Chapter 15. P. 380.
38. *Fisher M.E.* In: Critical Phenomena. Lectures Notes in Physics. Ed. F.J.W. Hahne. Berlin : Springer, 1982. Vol. 186. P. 1.
39. *Levelt Sengers J.M.H., Hocken R.J., Sengers J.V.* // Physics Today. 1977. Vol. 30. P. 42.
40. Phase transitions and critical phenomena. Eds C. Domb, M.S Green. New York: Academic Press, 1976. Vol. 6.
41. *Fisher M.E.* // Phys. Rev. 1968. Vol. 176. P. 237.
42. *Fisher M.E.* // Scaling, universality, and renormalization group theory. In: Critical Phenomena, F.J.W. Hahne (ed.). Lectures Notes in Physics. Berlin: Springer, 1988. Vol. 186. P. 1.
43. *Kiselev S.B., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1993. Vol. 14. P. 1.
44. *Van Pelt A., Sengers J.V.* // J. Supercritical Fluids. 1995. Vol. 8. P. 81.
45. *Anisimov M.A., Sengers J.V., Levelt-Sengers J.M.H.* Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions. Eds. D.A. Palmer, R. Fernández-Prini and A.H. Harvey. New York: Elsevier, 2004. P. 29.
46. *Kiselev S.B., Friend D.G.* // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 162. P. 51.
47. *Wyczalkowska A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 523. P. 158.
48. *Edison T.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 429. P. 150.
49. *Kiselev S.B.* // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 147. P. 7.
50. *Fisher M.E.* // Rep. Prog. Phys. 1967. Vol. 30. P. 615.
51. *Wilson K., Kogut J.* The Renormalization Group and e-Expansion. New York: Wiley, 1974.
52. *Ma S.* Moder Theory of Critical Phenomena. Benjamin. Mass. 1976. 591 p.
53. *Kadanoff L.P.* // Physica. 1966. Vol. 2. P. 263.
54. *Potashinskii A.Z., Pokrovskii V.L.* // Sov. Phys. JETP. 1966. Vol. 50. P. 439.
55. *Migdal A.A.* // JETP. 1968. Vol. 55. P. 1964.
56. *Polyakov A.M.* // JETP. 1968. Vol. 55. P. 1026.
57. *Wilson K.G.* // Phys. Rev. 1971. Vol. 4. 31743183.
58. *Chashkin Yu.R., Smirnov V.A., Voronel A.V.* // Thermophysical properties of substances and materials. 1970. № 2. P. 139.
59. *Chashkin Ya.R., Voronel A.V., Smirnov V.A., Gorbunova V.G.* // JETP. 1967. Vol. 52. P. 112.
60. *Voronel A.V.* Phase Transitions and Critical Phenomena. Eds. Domb C., Green M.S. London: Academic Press, 1976. Vol. 5A. Chap. 5.
61. *Voronel A.V., Gorbunova V.G., Chashkin Ya.R., Shekochikhina V.V.* // Sov. Phys. JETP. 1966. Vol. 50. P. 897.
62. *Voronel A.V., Chashkin Yu.R., Popov V.A., Simpkin V.G.* // Sov. Phys. JETP. 1964. Vol. 18. P. 568.
63. *Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 1031.
64. *Mursalov B.A., Abdulagatov I.M., Dvoryanchikov V.I., Kamalov A.N., Kiselev S.B.* // Int. J. Thermophys. 1999. Vol. 20. P. 1497.
65. *Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 1068.
66. *Abdulagatov I.M., Levina L.N., Zakaryaev Z.R., Mamchenkova O.N.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 1385.
67. *Abdulagatov I.M., Kiselev S.B., Levina L.N., Zakaryaev Z.R., Mamchenkova O.N.* // Int. J. Thermophys. 1996. Vol. 17. P. 423.
68. *Abdulagatov I.M., Levina L.N., Zakaryaev Z.R., Mamchenkova O.N.* // Fluid Phase Equilib. 1997. Vol. 127. P. 205.
69. *Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Batyrova R.G.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. Vol. 46. P. 1064.
70. *Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V.* // Int. J. Thermophys. 2001. Vol. 22. P.189.
71. *Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V.* // Int. J. Thermophys. 2002. Vol. 23. P. 745.
72. *Radzhabova L.M., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Shakhbanov K.A.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 63. P. 115.

73. Rasulov S.M., Radzhabova L.M., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V. // Fluid Phase Equilib. 2013. Vol. 337. P. 323.
74. Voronel A.V., Snigirev V.G., Chashkin Yu.R. // -1965. Vol. 21. P. 653.
75. Amirkhanov Kh.I., Polikhronidi N.G., Batyrova R.G. // Teploenergetika. 1971. Vol. 17. P. 70 (in Russ.).
76. Amirkhanov Kh.I., Polikhronidi N.G., Alibekov B.G., Batyrova R.G. // Teploenergetika. 1971. Vol. 18. P. 59 (in Russ.).
77. Anisimov M.A. Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals / Eds. Gordon and Breach. Philadelphia. 1991. 431 p.
78. Kiselev S.B., Abdulagatov I.M., Harvey A.H. // Int. J. Thermophys. 1999. 20. P. 563.
79. Anisimov M.A., Povodyrev A.A., Roseli J.P., Sengers J.V., Kiselev S.B., Friend D.G. In: Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry. Proc. 13th Int. Con. Prop. Water and Steam / Eds. P.R. Tremaine, P.G. Hill, D.E. Irish, P.V. Balakrishnan. Ottawa: NRC Press, 2000. P. 339.
80. Levett-Sengers J.M.H., Kamgar-Parsi B., Balfour F.W., Sengers J.V. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. Vol. 12. P. 1.
81. Kiselev S.B., Kostukova I.G. J. // Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 6455.
82. Kiselev S.B., Ely J.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 4993.
83. Landau L. D., Lifshits E.M. Theoretical physics. T. V. Statistical physics. Part 1. 3rd ed., ispr. M.: Gl. ed. phys.-mat.-mat. lit. 1976. 584 p. (in Russ.).
84. Patashinsky A.Z., Pokrovskii V.L. Fluctuation theory of phase transitions and critical phenomena. 2nd edition, revised, Moscow: Nauka. 1982. 381 p. (in Russ.).
85. Rykov V.A. Diss. For the degree of Doctor of Technical Sciences. Sciences'. St. Petersburg: SPbGUNIPT. 2000. p. 456. (in Russ.).
86. Bezverkhy P.P., Martynets V.G., Matizen E.V., Kaplun A.B., Meshalkin A.B. // Thermophysics and Aeromechanics. Vol. 19. No 4. P. 679 (in Russ.).
87. Fisher M.E. The theory of singularity at a critical point. In the book: Stability and phase transitions. M.: Mir. 1973. P. 245 (in Russ.).
88. Sengers J.V., Shanks J.G. // J. Stat. Phys. 2009. Vol. 137. P. 857.
89. Pelissetto A., Vicari E. // Phys. Rep. 2002. Vol. 368. P. 549.
90. Wegner F.J. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4529.
91. Ley-Koo M., Green M.S. // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 23. P. 2650.
92. Saul D.M., Wortis M., Jasnow D. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 2571.
93. Camp W.J., Van Dyke J.P. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 2579.
94. Nicoll F., Albright P.C. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. P. 4576.
95. Bervillier C. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P. 8141.
96. Liu A.J., Fisher M.E. // Physica A. 1989. Vol. 156. P. 35.
97. Kiselev S.B., Friend D.G. // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 155. P. 33.
98. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Magee J.W., Abdulagatov I.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. Vol. 135. P. 155.
99. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika., 2019. V. 14. № 2. P. 73. DOI: 10.34984/SCFTP.2019.14.2.007 (In Russ.).
100. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V., Batyrova R.G. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 43. P. 1.
101. Widom B. Proceeding Robert A. Welch Foundation Conference on Chemical Research XVI. Theoretical Chemistry. Houston, Texas, 1972. Ch. V. P.161.
102. Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 696.
103. Orkoulas G., Fisher M.E., Ustun C. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 7530.
104. Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 67. 061506.
105. Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z. // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 63. 051507.
106. Wang J., Anisimov M.A. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 75. 051107.
107. Anisimov M.A., Wang J. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. 025703.
108. Radzhabova L.M., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M. // Fluid Phase Equilib. 2011. Vol. 309. P. 128.
109. Radzhabova L.M., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Shakhbanov K.A. // Phys. Chem. Liq. 2012. Vol. 50. P. 1.
110. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Batyrova R.G., Stepanov G.V., Ustuzhanin E.E., Wu. J.T. // Int. J. Thermophys. 2011. Vol. 32. P. 559.

111. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V., Batyrova R.G. // Int. J. Thermophys. 2007. Vol. 28. P. 163.
112. Berestov A.T. // JETP. 1977. Vol. 72. P. 348. (in Russ.).
113. Berestov A.T., Kiselev S.B. // High Temperature. 1979. Vol. 17. P. 1202. (in Russ.).
114. Kiselev S.B. Candidate of Sciences. Dissertation for the degree. Uch. art. kan. phys.-mat. of Sciences. Mendeleevo. 1980. 131 p. (in Russ.).
115. Anisimov M.A., Berestov A.T., Kostyukova I.G. // Izv. Vuzov. Ser. Oil and Gas. 1983. No 3. C. 43 (in Russ.).
116. Grigor'ev B.A., Kurumov D.S., Abdulagatov I.M., Vasil'ev Yu.L. // Russ. High Temperature. 1986. Vol. 24. P. 1096.
117. Grigor'ev B.A., Rastorguev Yu.L., Kurumov D.S., Gerasimov A.A., Kharin V.E., Plotnikov D.S. // Int. J. Thermophys. 1990. Vol. 11. P. 487.
118. Abdulagatov I.M., Kiselev S.B., Ely J.F., Polikhronidi N.G., Abdurashidova A. // Int. J. Thermophys. 2005. Vol. 26. P. 1327.
119. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Magee J.W., Kiselev S.B., Ely J.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 1967.
120. Abdulagatov I.M., Magee J.W., Kiselev S.B., Friend D.J. Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Proc. 13th Int. Conf. Prop. Water and Steam. Eds. P.R. Tremaine, Ph.G. Hill, D.E. Irish, P.V. Balakrishnan. Ottawa: NRC Research Press, 2000. P. 374.
121. Kiselev S.B., Rainwater J.C. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 643.
122. Belyakov M.Yu., Kiselev S.B., Rainwater J.C. // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 151–152. P. 439.
123. Kurumov D.S., Grigoriev B.A. // Zhurnal Phisicheskoi Khimii, 1982. Vol. 56. P. 551 (in Russ.).
124. Amirkhanov H.I., Alibekov B.G., Vikhrov D.I., Mirskaya V.A. // Isokhonnaya teploemkost *n*-alkanov i drygie kaloricheskie svoistva. Mahachkala. 1981. 254 p. (in Russ.).
125. Gerasimov A.A. // Izvesia Vuzov. Seria Neft i gaz. 1980. No 1. P. 61 (in Russ.).
126. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Gasanov R.K., Ramazanov A.E. // J. Chem. Thermodyn. 1996. Vol. 28. P. 1037.
127. Kiselev S.B., Ely J.F. // Fluid Phase Equilib. 2004. Vol. 222–223. P. 149.
128. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10, Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. MD. 2018.
129. de Reuck K.M., Craven R.J.B. Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12. Blackwell Scientific Publications. London, 1993.
130. Wyczalkowska A., Abdulkadirova Kh.S., Anisimov M.A., Sengers J.V. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 4985.
131. Chen Z.Y., Abbaci A., Tang S., Sengers J.V. // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42. P. 4470.
132. Luettmer-Strathmann J., Tang S., Sengers J.V. // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 2705.
133. Chen Z.Y., Albright P.C., Sengers J.V. // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 41. P. 3161.
134. Wyczalkowska A., Sengers J.V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. P. 1551.
135. Anisimov M.A., Povodyrev A.A., Sengers J.V. // Fluid Phase Equilibria. 1999. Vol. 159–160. P. 537.
136. Abbaci A., Acidi A., Abdulagatov I.M. // Thermochim Acta. 2013. Vol. 567. P. 65.
137. Jin G.X. PhD Thesis. IPST. University of Maryland: College Park MD, 1993.
138. Jin G.X., Tang S., Sengers J.V. // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 47. P. 388.
139. Povodyrev A.A., Jin G.X., Kiselev S.B., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1996. Vol. 17. P. 909.
140. Ahorony A., Hohenberg P.C. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 24. P. 3081.
141. Zinn-Justin J. // J. Phys. 1981. Vol. 42. P. 783.
142. Kiselev S.B., Kulikov V.D. // Int. J. Thermophys. 1997. Vol. 18. P. 1143.
143. Kiselev S.B., Kulikov V.D. // Int. J. Thermophys. 1994. Vol. 15. P. 283.
144. Kiselev S.B., Huber M.L. // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 142. P. 253.
145. Kawasaki K. // Ann. Phys. 1970. Vol. 61. P. 1.
146. Kawasaki K. Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 5a. / Eds. C. Domb and M.S. Green. New York: Academic Press, 1976. 165 p.
147. Luettmer-Strathmann J., Sengers J.V., Olchowy G.A. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. P. 7482.

148. Hao H., Ferrell R.A., Bhattacharjee J.K. // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. 021201.
149. Berg R.F., Moldover M.R., Zimmerli G.A. // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. P. 4079.
150. Bhattacharjee J.K., Ferrell R.A., Basu R.S., Sengers J.V. // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 24. P. 1469.
151. Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1985. Vol. 6. P. 203.
152. Sengers J.V., Perkins R.A., Huber M.L., Friend D.G. // Int. J. Thermophys. 2009. Vol. 30. P. 374.
153. Abdulagatov I.M., Skripov P.V. // Russ. J. Phys. Chem. B, 2021, V. 15, P.1171–1188 DOI: 10.1134/S1990793121070022.
154. Hohenberg P.C., Halperin B.I. // Rev. Mod. Phys. 1977. Vol. 49. P. 435.
155. Privman V., Hohenberg P.C., Ahorony A. Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 14. New York: Academic Press, 1991. 444 p.
156. Folk R., Moser G. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 2706.
157. Burstyn H.C., Sengers J.V., Bhattacharjee J.K., Ferrell R.A. // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28. P. 1567.
158. Paladin G., Peliti L. // J. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. P. 289.
159. Olchowy G.A., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1989. Vol. 10. P. 417.
160. Olchowy G.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 15.
161. Mostert R., van den Berg H.R., van der Gulik P.S., Sengers J.V. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 5454.
162. Vesovic V., Wakeham W.A., Olchowy G.A., Sengers J.V., Watson J.T.R., Millat J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. Vol. 19. P. 763.
163. Vesovic V., Wakeham W.A., Luettmmer-Strathmann J., Sengers J.V., Millat J., Vogel E., Assael M.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. Vol. 15. P. 33.
164. Tufeu R., Neindre B.L. // Int. J. Thermophys. 1987. Vol. 8. Issue 3. P. 283.
165. Nieuwoudt J.C., Neindre B.L., Tufeu B., Sengers J.V. // J. Chem. Eng. Data. 1987. Vol. 32. No 1. P. 1.
166. Cockrell C., Brazhkin V.V., Trachenko K. // Phys. Reports. 2021. Vol. 941. P. 1.
167. Brazhkin V., Cockrell C., Trachenko K. // Phys. Review E. 2021. Vol. 104. 034108.
168. Cockrell C. // Phys. Review E. 2020. Vol. 102. 062206.
169. Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Trachenko K. // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. No 14. P. 145901.
170. Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N. // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. No 48. P. 14112.
171. Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Trachenko K. // Physica A. 2018. Vol. 509. P. 690.
172. Smith D., Hakeem M. A., Parisiades P., Maynard-Casely H.E., Foster D., Eden D., Bull D. J., Marshall A.R.L., Adawi A.M., Howie R., Sapelkin A., Brazhkin V.V., Proctor J.E. // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 96. 052113.
173. Stojilkovic D.M., Jovanovic S.M. Supramolecular particles and phase transitions in supercritical and subcritical states of fluids. 2022, <https://www.researchgate.net/publication/364657699>
174. Pipich V., Schwahn D. // Phys. Rev. Lett. 2018. Vol. 120. No 14. P. 145701.
175. Proctor J.E., Pruteanu C.G., Morrison I., Crowe I.F., Loveday J.S. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10. P. 6584.
176. Abdulagatov A.I., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Ramazanov A.E., Alisultanova G.A. // Chem. Eng. Comm. 2003. Vol. 190. P. 1499
177. Widom B., Rowlinson J.S. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 1670.
178. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Magee J., Abdulagatov I.M. // J. Mol. Liquids. 2020. Vol. 313. 113204.
179. Simeoni G.G., Bryk T., Gorelli F.A., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T. // Nature Physics. 2010. Vol. 6. P. 503.
180. Kiselev S.B., Rainwater J.C. // Fluid Phase Equilib. 1997. Vol. 141. P. 129.
181. Abdulagatov I.M., Mursalov B.A., Dvoryanchikov V.I., Kamalov A.N. // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. P. 1133.
182. Wagner W., Prueß A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. P. 387.
183. Gammon B.E., Douslin D.R. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. P. 203.
184. Stray G.C. // Cryogenics. 1974. Vol. 14. P. 367.

185. *Trusler J.P.M., Zarari M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1992. Vol. 24. P. 973.
186. *de Reuck K. M., Craven R.J.B.* // Intern. Thermodyn. Tables of the Fluid State. 12: Methanol. London: Blackwell Scientific Publications, 1993.
187. *Morita T., Nishikawa K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 7158.
188. *Nishikawa K., Morita T.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 1413.
189. *Edison T.A., Sengers J.V.* // Int. J. Refrigeration. 1999. Vol. 22. P. 365.
190. *Mostert R.* // PhD Thesis. University of Amsterdam and IPST University of Maryland. CP, MD, 1991. 136 p.
191. *Rabinovich V.A., Golubev I.I., Kuznetsov S.M.* // Teplofizicheskie svoystva veshstv I materia-
lov, Moskva. 1985. Vypusk 22. P. 92. (in Russ.).
192. *Magee J.W., Koboyashi R.* // Proc. 8th Symp. Thermophys. Prop. NIST, Boulder CO, 1980. P. 321.
193. *Magee J.W.* // Ph.D. Thesis. Rice University. Houston, Texas, 1981. 50 p.
194. *Amirkhanov Kh.I., Abdulagatov I.M., Alibekov B.G., Vikhrov D.I., Mirskaya V.A.* // High Temperature. 1983. Vol. 22. P. 1116.
195. *Theeuwes F., Bearman R.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. Vol. 2. P. 513.
196. *Bearman R.J., Theeuwes F., Bearman M.Y., Mandel F., Throop G.J.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 5486.
197. *Stephenson J.* // Can. J. Phys. 1975. Vol. 53. P. 1367.
198. *Stephenson J.* // Can. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 1282.
199. *Tang S., Jin G.X., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1991. Vol. 12. P. 515.
200. *Jin G.X., Tang S., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13. P. 671.
201. The International Association for the Properties of Water and Steam, IAPWS R15–11 (2011), Release on the IAPWS Formulation 2011 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance. Plzeň, Czech Republic, September 2011.
202. *Raju M., Banuti D.T., Ma P.C., Ihme M.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. No 1. P. 3027.
203. *Banuti D.T., Raju M., Ihme M.* // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95. 052120.
204. *Mouahid A., Boivin P., Diaw S., Badens E.* // J. Supercritical Fluids. 2022. Vol. 186. P. 105587.
205. *Fisher M.E., Widom B.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 3756.
206. *Banuti D.T.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 98. P. 12.
207. *Santoro M., Gorelli F.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. 212103.
208. *Sato T., Sugiyama M., Itoh K., Mori K., Fukunaga T., Misawa M., Otomo T., Takata S.* // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 78. 051503.
209. *de Jesús E.N., Torres-Arenas J., Benavides A.L.* // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 322. P. 14529.
210. *Guevara-Carrion G., Ancherbak S., Mialdun A., Vrabec J., Shevtsova V.* // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. No 1. 8466.
211. *Fisher M.E., Shun-Yong Zinn* // J. Phys. A: Math. Gen. 1998. P. L629.
212. *Mouahid A., Boivin P., Diaw S., Badens E.* // J. Supercritical Fluids. 2022. Vol. 186. 105587.
213. *Banuti D.T., Rajub M., Ihme M.* // J. Supercritical Fluids. 2020. Vol. 165. 104895.
214. *de Jesús E.N., Torres-Arenas J., Benavides A.L.* // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 322. 114529.
215. *Luo J., Xu L., Lascaris E., Stanley H.E., Buldyrev S.V.* // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 112. 135701.
216. *Pipich V., Schwahn D.* // Phys. Rev. Lett. 2018. Vol. 120. 145701.
217. *Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V., Chen S.-H., Poole P.H., Sciortino F., Stanley H.E.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. Vol. 102. P. 16558.
218. *Schwartz J.* Water wisdom and Widom. Boston University Research Briefs, 2003.
219. *Prescher C., Fomin Y.D., Prapakpenka V.B., Stefanski J., Trachenko K., Brazhkin V.V.* // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95. 134114.
220. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K.* // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85. 031203.
221. *Bolmatov D., Zhernenkov M., Zav'yalov D., Tkachev S.N., Cunsolo A., Cai Y.Q.* // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. 15850.
222. *Bolmatov D., Brazhkin V.V., Trachenko K.* // Nat. Commun. 2013. Vol. 4. 2331.
223. *Ghosh K., Krishnamurthy C.V.* // Phys. Rev. E 2018. Vol. 97. 012131.
224. *Fisher M.E., Widom B.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 3756.

Влияние критических флуктуаций на термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Неклассические кроссоверные уравнения состояния (обзор)

225. Vega C., Rull L.F., Lago S. // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. No 4. P. 3146.
226. Roth R. // J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 122. P. 3556.
227. Stopper D., Hansen-Goos H., Roth R., Evans R. // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 151. 014501.
228. Mausbach P., Fingerhut R., Vrabec J. // Phys. Rev. E. 2022. Vol. 106. 034136.
229. Tarazona P., Chacon E., Velasco E. // Molec. Physics. 2003. Vol. 101. No 11. P. 159.
230. Shibuta S., Imamura H., Nishikawa K., Morita T. // Chem. Phys. 2017. 487. P. 30.
231. Nishikawa K., Morita T. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 316. P. 238.
232. Matsugami M., Yoshida N., Hirata F. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. 104511.
233. Sato T., Sugiyama M., Itoh K., Mori K., Fukunaga T., Misawa M., Otomo T., Takata S. // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 78. 051503.
234. Nishikawa K., Tanaka I. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 244. P. 149.
-
-