

УДК 541.123.21

## **ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ**

©2020 г. **М.Ю. Синев\***, **О.В. Шаповалова**

*Федеральный исследовательский центр «Химическая физика» им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, Россия*

\*mysinev@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.08.2020 г. Прошла рецензирование 05.09.2020 г.  
Принята к публикации 05.09.2020 г.

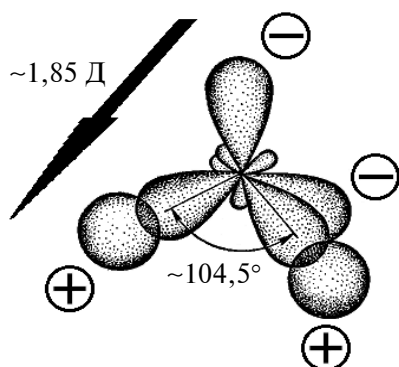
Проанализировано влияние параметров состояния на свойства водных флюидов с точки зрения соответствия их простым моделям идеального газа и несжимаемой жидкости. Определены основные характеристики областей, в которых физическое состояние флюида имеет качественные особенности: 1) разреженный пар; 2) докритическая вода, 3) субкритическая вода; 4) плотный пар; 5) сверхкритический флюид; 6) газ, близкий к идеальному. Границы этих областей задаются значениями температуры и плотности, которые определяют соотношение энергий теплового движения и межмолекулярных взаимодействий. Кратко охарактеризованы сферы практического использования водных флюидов в зависимости от плотности, диэлектрической постоянной и ионного произведения, определяющих их свойства как растворителя, реакционной среды, реагента и катализатора процессов различных типов.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** вода, водный флюид, параметры состояния, температура, плотность, идеальный газ, несжимаемая жидкость, сверхкритический флюид, растворимость, диэлектрическая постоянная, ионное произведение.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Материал данной лекции можно рассматривать как краткое введение в обширную область исследований и технологий, связанную с изучением и использованием водных флюидов при высоких значениях параметров состояния — температуры и давления. Авторы ни в коей мере не претендуют на полноценный обзор этой области — она заслуживает гораздо более подробного рассмотрения с привлечением обширной литературы — от теоретических работ до описания практических применений. Наша задача куда более скромная — дать самое общее представление о том, какова причина наличия у воды ряда уникальных свойств, и привести несколько иллюстраций того, как на этих свойствах могут основываться различного рода технологии, реализуемые с участием водных флюидов. Причем приводимые примеры взяты из работ, с которыми слушатели с высокой вероятностью знакомы, а в ряде случаев и являются их авторами.

Вода — самое распространенное вещество на Земле. Ее масса превышает 95 % массы Мирового океана, покрывающего более 70 % земной поверхности. Она является основным компонентом почвенных вод и глубинных флюидов



**Рис. 1.** Схема электронного строения и распределения зарядов в молекуле воды

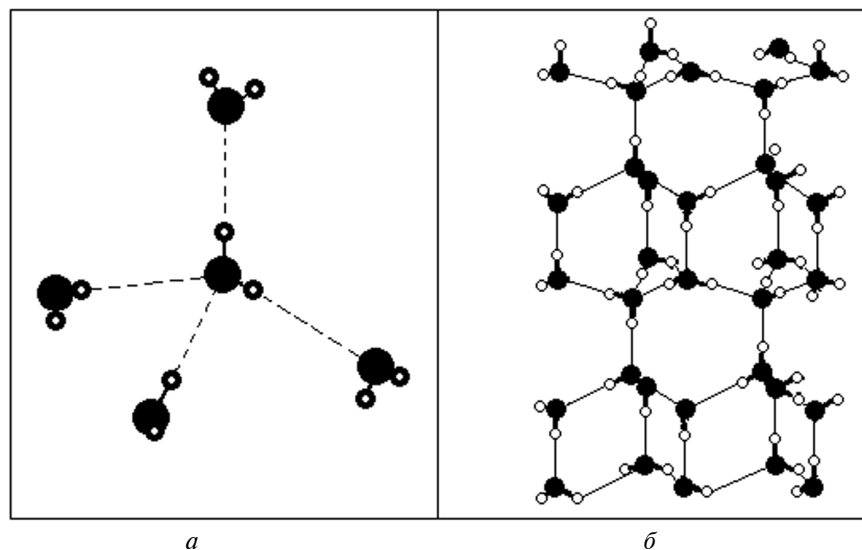
земной коры. Вода входит в состав минералов мантии Земли, занимающей почти 85 % объема нашей планеты, в химически связанном состоянии, из которого происходит непрерывная подпитка гидросферы жидкой водой через остывание и декомпрессию восходящих потоков расплавленной магмы, образование т.наз. ювенильных вод и смешение их с водными флюидами иного генезиса.

Вода обеспечивает существование всех известных нам форм жизни, составляя основу внутренней среды клеточных организмов и будучи средой обитания огромного числа видов животных, растений и микроорганизмов. По некоторым из существующих представлений, вода была средой, в которой возникла жизнь. При этом свойства воды, в том числе те, что позволяют нашей планете быть такой, какой мы ее знаем и служить для нас домом, представляются совокупностью аномалий при сопоставлении их со свойствами других веществ и даже при отслеживании тенденций в изменении свойств самой воды в зависимости от различных параметров.

Причина сказанного заключается в свойствах атомов, из которых состоит весьма простая молекула воды, и самой этой молекулы. Атомы водорода и кислорода характеризуются весьма сильно различающимися электроотрицательностями. Ввиду этого образующиеся между ними ковалентные связи сильно полярны, электронная плотность смещена к атому кислорода, а атомы водорода несут существенный положительный заряд. Поскольку электронные орбитали атома кислорода в молекуле воды ориентированы к вершинам почти правильного тетраэдра (см. рис. 1), она не может не быть диполем. Действительно, изолированная молекула воды имеет высокий дипольный момент, равный примерно 1,85 Д.

Однако на свойства воды как вещества еще более сильное влияние оказывает наличие системы водородных связей, обусловленных высокой степенью протонизации атомов водорода и наличием двух неподеленных пар электронов у атома кислорода в молекуле  $H_2O$ . Благодаря им каждая молекула воды имеет возможность образовывать до четырех связей этого типа с другими молекулами (два атома водорода + две неподеленные пары электронов у атома кислорода), что приводит к образованию разветвленной пространственной сетки (см. рис. 2) и обеспечивает воде наличие упомянутых аномальных свойств.

Упомянем здесь две аномалии, характерные для воды. Первая из них — закономерность изменения свойств гидридов элементов VIA группы (халькогенов) при увеличении атомной массы. Если в ряду  $H_2S—H_2Se—H_2Te$  происходит закономерное возрастание нормальной температуры кипения (соответственно,  $-60,3$ ;  $-41,3$  и  $-2,2$  °С при 1 атм), то для воды эта температура аномально высока (100 °С). Это объясняется тем, что для перехода каждой молекулы воды из жидкой фазы в паровую требуется затрата значительной энергии для разрыва нескольких водородных связей, которые отсутствуют в других гидридах халькогенов.



**Рис. 2.** Схематическое изображение водородных связей:

*a* — в окружении одной молекулы воды; *б* — в структуре льда I (область существования льда I показана на рис. 3)

Вторая аномалия связана с зависимостью плотности от температуры. У абсолютного большинства веществ в любом агрегатном состоянии с ростом температуры плотность снижается, т.е. наблюдается термическое расширение, обусловленное увеличением интенсивности теплового движения. В случае воды в конденсированном состоянии на это стандартное поведение накладывается эффект постепенного разрушения системы водородных связей с ростом температуры. Взаимное расположение и ориентация молекул в максимальной степени тетраэдрически упорядочены (по направлениям водородных связей) в той форме кристаллического льда, которая находится в равновесии с жидкой водой и водяным паром в тройной точке ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ). Такая упаковка молекулярных кристаллов воды не может быть плотной. При плавлении сетка водородных связей начинает разрушаться, что приводит к нарушению дальнего порядка и некоторому снижению объема системы молекул за счет частичного их смещения в области, не занятые молекулами в идеальном кристалле. Поэтому при равновесии в тройной точке лед оказывается легче жидкой воды, а максимальная плотность (или минимальный удельный объем) воды достигается при  $\sim 4^\circ\text{C}$ . В результате даже пресные водоемы зачастую не полностью промерзают в зимний период (замерзание начинается с поверхности, а у дна располагаются зоны с более теплой и более плотной водой). Наряду с широким температурным диапазоном существования жидкой воды, это имеет огромное значение для развития и выживания водной биоты.

В данном случае нас в большей степени будут интересовать те свойства воды, которые оказывают максимальное влияние на направление и интенсивность химических и физико-химических процессов, протекающих либо в водной среде, либо с участием воды. Иными словами, главная задача данной публикации — краткое рассмотрение физико-химических основ технологий, использующих свойства воды в широком диапазоне изменения параметров состояния.

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ

Области параметров, в которых различные вещества термодинамически устойчивы в определенном фазовом состоянии, принято изображать в виде фазовых диаграмм. На рис. 3 (см. цв. вкладку) представлена широко известная фазовая диаграмма воды в координатах «давление—температура», взятая из энциклопедической статьи [1]. Не будем останавливаться подробно на анализе этой диаграммы; отметим лишь, что она почти ничего не говорит о том, какие свойства вещества и каким образом изменяются внутри каждой области. При этом очевидно, что для понимания процессов, протекающих в водных флюидах, для их регулирования и оптимизации, именно такого типа информация имеет ключевое значение.

Нас здесь более всего интересует область, ограниченная на рис. 3 пунктирным прямоугольником в окрестностях критической точки — температуры ( $T_{кр}$ ), выше которой равновесие «жидкость—пар» не реализуется: жидкость не может сосуществовать с насыщенным паром [2], т.е. никакое повышение давления не может привести к конденсации — образованию жидкой фазы вещества.

Здесь необходимо оговориться, что флюидными принято называть такие агрегатные состояния вещества (см. табл. 1), в которых оно не способно сохранять собственную форму, т.е. принимает форму ограничивающего сосуда. Или, иными словами, обладает текучестью в отсутствие внешнего воздействия. По данному определению из привычных для земных условий физических (агрегатных) состояний вещества только твердое не является флюидным.

Если же говорить о физическом состоянии флюида, то представление о нем выходит далеко за рамки рассмотрения агрегатного состояния. Физическое состояние можно определить, в частности, по соотношению между энергиями межмолекулярного взаимодействия ( $\epsilon_{mol}$ ) и теплового движения молекул ( $\epsilon$ ). Первая из них определяется природой молекул (особенностями электронного строения и специфическими взаимодействиями — например, водородными связями) и расстоянием между ними, которое напрямую связано с плотностью флюида — мерой количества вещества в единице объема. Мерой же энергии теплового движения является температура.

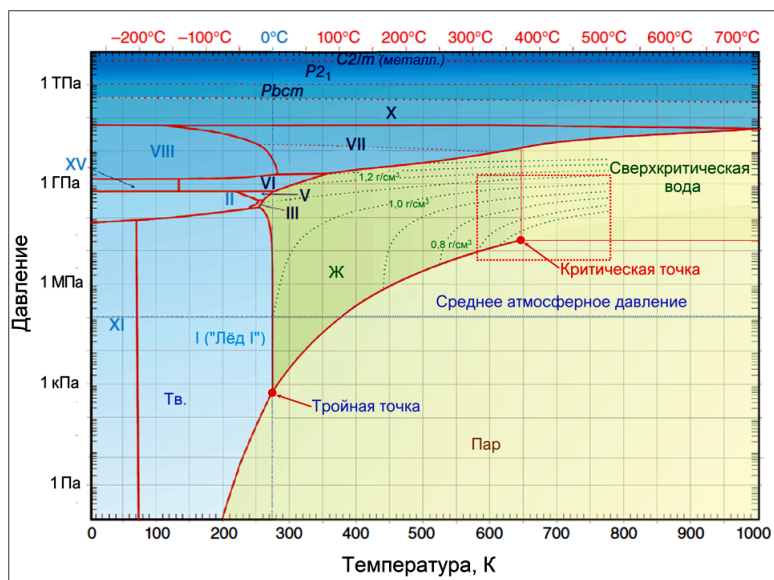
Уравнение состояния флюида можно рассматривать как выражение, показывающее, какое давление он оказывает на стенки ограничивающего сосуда при данной плотности и температуре; при таком рассмотрении давление оказывается параметром состояния флюида. Часто, наоборот, рассматривают

Таблица 1

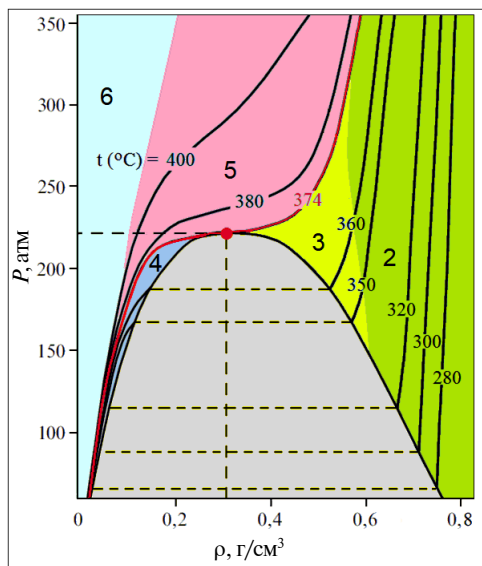
### Характеристики агрегатных состояний вещества

Агрегатное состояние	Способность	
	сохранять форму в отсутствие внешнего давления	сохранять объем под действием внешнего давления
Газообразное	нет	нет
Жидкое	нет	да
Твердое	да	да

Вкладка к статье М. Ю. Синёва, О.В. Шаповаловой «Физическое состояние и возможности практического использования водных флюидов в различных областях параметров состояния»



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма воды в координатах «давление—температура» [1]; пунктирными линиями в области жидкой и сверхкритической воды обозначены изоchoры, отвечающие различным величинам плотности флюида; римскими цифрами обозначены области существования различных форм твердой воды (льда); латинскими буквами обозначены типы симметрии различных подтипов льда X



**Рис. 4.** Изотермы « $P$ — $\rho$ » для воды в окрестности критической точки. Цифрами обозначены области: 2 — докритической воды; 3 — субкритической воды; 4 — плотного пара; 5 — сверхкритической воды; 6 — газового состояния

Вкладка к статье М.Ю. Синёва, О.В. Шаповаловой «Физическое состояние и возможности практического использования водных флюидов в различных областях параметров состояния»

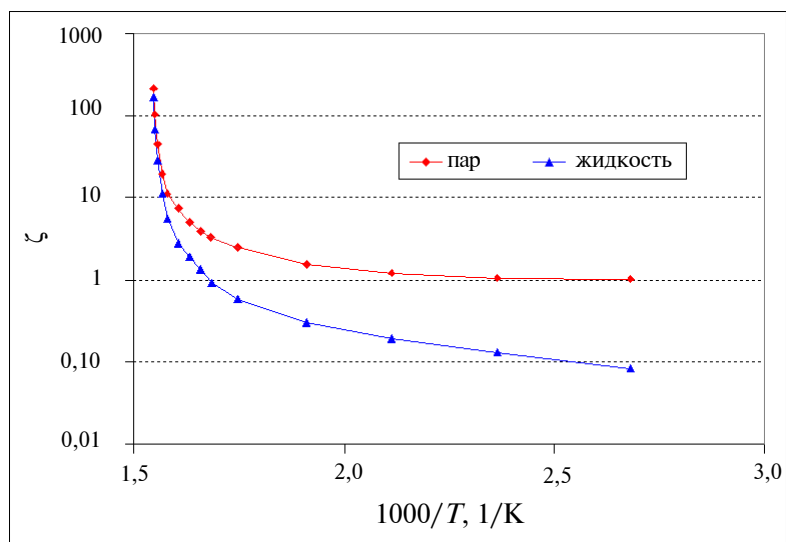


Рис. 5. Зависимость параметра  $\zeta$  от обратной температуры на кривой насыщения для паровой и жидкой фаз воды

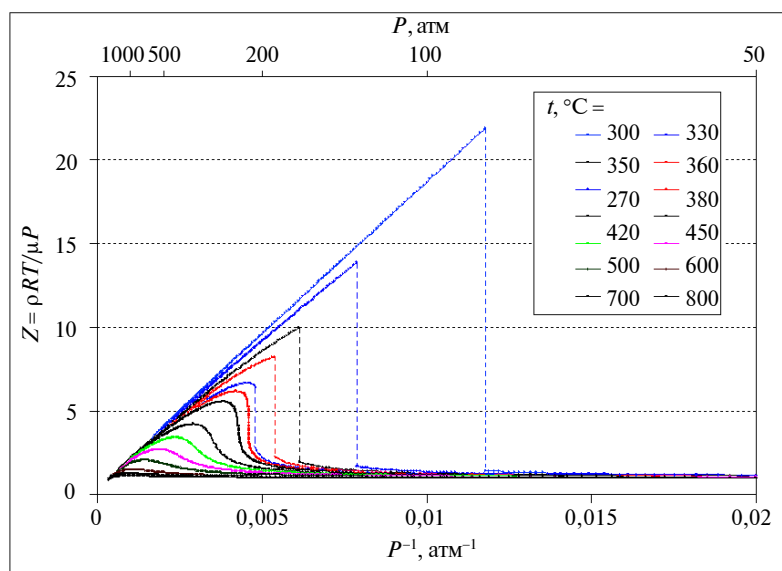


Рис. 6. Зависимость параметра  $Z$  от давления при различных температурах

Вкладка к статье М. Ю. Синёва, О. В. Шаповаловой «Физическое состояние и возможности практического использования водных флюидов в различных областях параметров состояния»

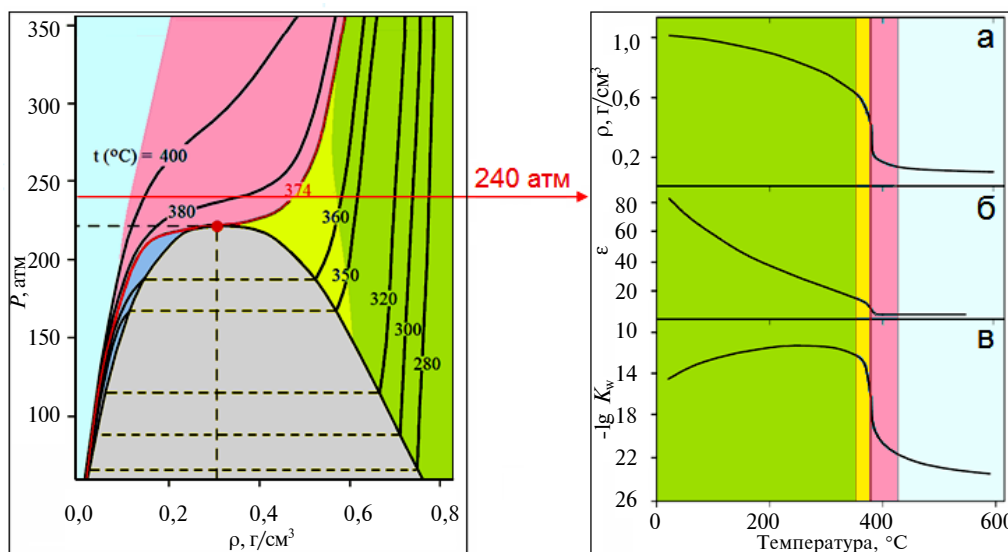


Рис. 7. Сечение диаграммы « $P - \rho$ » воды и изменение плотности (а), диэлектрической постоянной (б) и ионного произведения (в) воды на изобаре 240 атм

давление как внешний параметр, определяющий плотность флюида при заданной температуре. Оба рассмотрения в совокупности дают представление о равновесии между внутренней энергией флюида, определяемой суммой энергий теплового движения и межмолекулярного взаимодействия, и потенциальной энергией — например, механической (напряжений в ограничивающей оболочке) или гравитационной, удерживающей газы атмосферы вблизи поверхности планет.

Форма уравнения состояния связана, таким образом, именно с тем, как взаимодействуют между собой молекулы флюида. Если энергией межмолекулярных взаимодействий можно пренебречь по сравнению с  $\epsilon_t$ , что реализуется при значительных средних расстояниях между молекулами (при низкой плотности), поведение флюида хорошо описывается уравнением состояния идеального газа, известного как уравнение Клапейрона—Менделеева

$$PV = nRT, \quad (1)$$

$$n = m/\mu, \quad (2)$$

где  $P$  — давление;  $V$  — объем;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $n$  — число молей;  $m$  — масса;  $\mu$  — молекулярная масса.

В выражения (1)—(2) входят напрямую измеряемые величины — давление, объем, масса и температура. Однако для уточнения физического и даже агрегатного состояния вещества (флюида) более наглядное представление получается при использовании плотности ( $\rho = m/V$ ) в качестве параметра:

$$\rho = \mu P/RT. \quad (3)$$

Уравнение состояния в форме (3) показывает, что плотность идеального газа пропорциональна давлению. Поскольку агрегатное состояние флюида определяется тем, как он реагирует на внешнее давление («сжимаемое—несжимаемое» — см. табл. 1), представляет особый интерес величина производной от плотности по давлению:

$$(\partial\rho/\partial P)_T = \mu/RT. \quad (4)$$

Физический смысл выражения (4) очень важен: оно говорит о том, что коэффициент пропорциональности между давлением и плотностью снижается при повышении температуры по причине увеличения интенсивности теплового движения, препятствующей сжатию флюида (возрастанию плотности). Если же говорить о свойствах реального газа, то с ростом температуры они должны приближаться к свойствам идеального по той же причине.

Для абсолютно несжимаемой («идеальной») жидкости  $(\partial\rho/\partial P)_T = 0$  — по определению.

Для характеристики состояния флюида удобно использовать безразмерные параметры — интегральный

$$Z = nRT/PV = \rho RT/\mu P \quad (5)$$

или дифференциальный

$$\zeta = (\partial\rho/\partial P)_T \cdot RT/\mu, \quad (6)$$

которые принимают характерные значения (см. табл. 2) для идеального газа и несжимаемой жидкости.



В последней строке табл. 2 приведено соотношение между энергиями теплового движения  $\epsilon_t$  и межмолекулярного взаимодействия  $\epsilon_{mol}$  для двух модельных состояний. По сути дела, именно соотношение между ними определяет физическое состояние флюида и его многочисленные свойства; входящие же в уравнение состояния параметры отражают проявление этого соотношения для конкретного вещества и конкретных внешних условий. Так, при достаточно высоких температурах и низких плотностях свойства флюида приближаются к свойствам идеального газа, а в этой модели величина  $\epsilon_{mol}$  предполагается равной нулю. Что же касается жидкостей, то их структура и свойства в значительной мере определяются именно величиной  $\epsilon_{mol}$ . В случае воды, как уже говорилось, основной вклад в эту величину вносят водородные связи, а не ван-дер-ваальсовы взаимодействия (ориентационное, индукционное, дисперсионное). Если считать, что при близкой к полной связанности энергия водородных связей в жидкой воде составляет  $\sim 25$  кДж/моль, а стандартная энтальпия парообразования  $\sim 40$  кДж/моль, то вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий — около 15 кДж/моль. При температуре нормального кипения воды (373,15 К) отношение  $\epsilon_{mol}/\epsilon_t \approx 12,9$ . Формальный расчет для критической температуры (647,1 К), выше которой конденсация воды уже невозможна, дает  $\epsilon_{mol}/\epsilon_t \approx 7,4$ .

На самом же деле, при приближении к  $T_{кр}$  энтальпия испарения стремится к 0, т.е. энергия межмолекулярных взаимодействий, делающая флюид конденсированной фазой, в районе кривой насыщения резко снижается. Причина состоит в том, что в этом диапазоне температур свойства находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара уже весьма далеки от идеальных (модельных) состояний, к которым относится содержание табл. 2. В том числе, резко снижается разность плотностей равновесных фаз, а в месте с ней — различия в  $\epsilon_{mol}$  для жидкости и пара. Известно, что энергия всех трех составляющих ван-дер-ваальсовых взаимодействий убывает с расстоянием между центрами молекул обратно пропорционально  $r^6$  и, соответственно, пропорционально  $\rho^2$  ( $\rho \sim r^{-3}$ ). При относительно низких температурах жидкая вода представляет собой единый кластер, связанный сеткой водородных связей. Однако с ростом температуры их число на одну молекулу снижается по сравнению с максимально возможным.

Таблица 2

**Выражения для некоторых характеристик и величины безразмерных параметров, определяющих состояние флюида**

Параметр	Состояние	
	идеальный газ	несжимаемая жидкость
Плотность $\rho$	пропорциональна $P$	постоянна при $T = \text{const}$
Производная $(\partial\rho/\partial P)_T$	$\mu/RT$	0
$Z = \rho RT/\mu P$	1	пропорционален $P^{-1}$
$\zeta = (\partial\rho/\partial P)_T \cdot RT/\mu$	1	0
$\epsilon_t = 3/2kT$ vs $\epsilon_{mol}^*$	$\epsilon_t \gg \epsilon_{mol}$ (свободное тепловое движение)	$\epsilon_t \ll \epsilon_{mol}$ (тепловое движение ограничено)

\*  $k$  — константа Больцмана.

Большой вклад в исследования структуры воды в районе критической точки внес Ю.Е. Горбатый [3], в работах которого можно найти подробное описание того, как ведет себя система водородных связей в рассматриваемом диапазоне параметров. В частности, было показано [4, 5], что при приближении к  $T_{кр}$  доля связанных ОН-групп в жидкой воде снижается до  $0,34 \pm 0,03$ , что близко к т.наз. перколяционному порогу — критической величине, при которой нарушается связность объемного кластера. Для алмазоподобных решеток (такую структуру имеет и вода, связанная системой водородных связей) этот порог равен 0,39. Тем не менее, спектроскопические и дифракционные данные показывают [6], что даже при температурах, существенно превышающих  $T_{кр}$  (вплоть до 800 К, а возможно, и выше) в водном флюиде существуют кластеры различных размеров, связанные водородными связями. Отмечается даже парадоксальный на первый взгляд результат [5]: чем меньше размеры конечных кластеров, тем совершеннее их тетраэдрическая структура. Объясняется это тем, что в крупном (или бесконечном — при  $T < T_{кр}$ ) кластере на координацию каждой молекулы существенное искажающее влияние оказывает общее разупорядочение системы водородных связей.

Эти драматические изменения в структуре и связанности водного флюида при приближении к  $T_{кр}$  и дальнейшем повышении температуры отражаются на многих свойствах воды, включая термодинамические, поскольку между упорядочением и межмолекулярными взаимодействиями имеется жесткая взаимосвязь [6]. Известно, что уравнения состояния для воды содержат большое число параметров, в свою очередь сложно зависящих от других, в первую очередь — от температуры (см., например, [7, 8]). В этом, помимо всего прочего, находит отражение сложная эволюция структуры и размера кластеров: даже величины и сами понятия таких базовых характеристик как молекулярная масса, число молей на единицу массы, мольный объем вещества в их обычном значении для такой системы плохо определены.

Как уже отмечалось, фазовая диаграмма в координатах «давление—температура» ничего не говорит о физическом состоянии флюида в той или иной области параметров. Гораздо более информативной с этой точки зрения является диаграмма в координатах « $P$ — $\rho$ ». Фрагмент такой диаграммы из работы [9] приведен на рис. 4 (см. цв. вкладку). По сути дела, она является графической формой уравнений состояния для разных форм существования водных флюидов [7]. Приведенные на рис. 4 кривые показывают зависимость между давлением и плотностью для разных температур. Поскольку, как мы уже выяснили, физическое состояние водного флюида можно определить по величине производной  $(\partial\rho/\partial P)_T$ , можно проследить, как оно изменяется при движении вдоль изотерм « $P$ — $\rho$ ».

Прежде всего, отметим, что в области относительно низких температур можно выделить три области, которые качественно различаются с точки зрения соотношения между параметрами и физическим состоянием водных флюидов. При низкой плотности, при которой  $\rho \sim P$ , мы имеем дело с водяным паром, весьма близким по свойствам к идеальному газу. Наоборот, при значительных плотностях изотермы « $P$ — $\rho$ » становятся почти параллельными оси давлений, т. е.  $(\partial\rho/\partial P)_T \rightarrow 0$ , что соответствует почти несжимаемой жидкости. При температурах ниже критической существует область средних значений плотности, которая не реализуется в каких-либо состояниях; ей соответствует колоколообразная часть диаграммы на рис. 4, в которой изотермы « $P$ — $\rho$ » имеют

разрыв. Она ограничена т.наз. кривой насыщения (сосуществования), соответствующей давлению насыщенного пара воды при каждой температуре. На фазовой диаграмме, представленной на рис. 3, ей соответствует кривая, соединяющая тройную и критическую точки. В этой области все сечения диаграммы « $P$ – $\rho$ » прямыми  $P = \text{const}$  при  $T < T_{\text{кр}}$  имеют разрывы, обусловленные равновесием двух фаз — жидкой (с высокой плотностью) и паровой (с низкой плотностью) при  $P = P_S$  ( $P_S$  — давление насыщенного пара при данной  $T$ ). Важно отметить, что с возрастанием температуры наклон изотерм при приближении к кривой насыщения — как со стороны пара, так и со стороны жидкости — сильно изменяется. Можно утверждать, что в этой области параметров состояние водных флюидов уже не соответствует ни идеально-газовому (слева от кривой насыщения), ни идеально-жидкому (справа от нее). Это становится особенно выраженным при  $T \rightarrow T_{\text{кр}}$ , когда  $(\partial\rho/\partial P)_T \rightarrow \infty$ .

### СВОЙСТВА ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Сказанное выше позволяет разделить все поле диаграммы « $P$ – $\rho$ » на несколько областей, в которых физическое состояние водного флюида имеет свою специфику. Формулировка этих специфических особенностей позволяет уточнить термины, которые используются для обозначения каждого из этих состояний.

**Область разреженного пара** — соответствует состоянию водного флюида близкому к идеальному газу ( $Z \approx 1$ ,  $\zeta \approx 1$ ) при температурах ниже критической; это область пропорциональности плотности давлению, которая занимает всю область диаграммы « $P$ – $\rho$ » слева от кривой насыщения (низкие  $\rho$ ) при температурах до  $\sim 270$  °С, а при более высоких температурах ограничена сверху значениями  $\rho = 0,03$ – $0,05$  г/см<sup>3</sup>; на рис. 4 не видна — она занимает узкую зону при  $T < 280$  °С в нижней левой части рисунка.

**Область докритической воды** — при температурах до  $\sim 330$ – $340$  °С жидкая вода при давлениях выше давления насыщенного пара достаточно близка по свойствам к несжимаемой жидкости; изменения ее свойств при изменении внешних параметров (температура, давление) происходят достаточно монотонно и почти линейно (см. ниже); по этим причинам нет физического основания полагать, что вода в этой области диаграммы « $P$ – $\rho$ » качественно отлична от «обычной» воды, и можно считать, что область докритической воды простирается от тройной точки ( $\sim 0$  °С) до указанной границы  $330$ – $340$  °С.

**Область субкритической воды** — при дальнейшем повышении температуры свойства жидкой воды качественно изменяются; в относительно узком диапазоне температур от  $\sim 340$  °С до  $T_{\text{кр}}$  происходит изменение с  $(\partial\rho/\partial P)_T \approx 0$  до  $(\partial\rho/\partial P)_T \rightarrow \infty$ , т. е. жидкая вода становится весьма сжимаемым флюидом, что приводит к существенной зависимости всех ее свойств от давления — в отличие от того, что имело место в области «докритической воды»; иными словами, различное наименование этих областей имеет смысл в силу именно качественного различия в свойствах воды в двух примыкающих друг к другу областях параметров.

**Область плотного пара** — занимает часть диаграммы справа от области (1) до кривой насыщения при  $T < T_{\text{кр}}$ , т. е.  $(0,03$ – $0,05) < \rho < \rho_{\text{нп}}$  ( $\rho_{\text{нп}}$  — плотность насыщенного пара); она характеризуется нарастающим увеличением произ-

водной  $dp/dP$ ; иными словами, с ростом давления плотность пара возрастает не пропорционально, как у идеального газа, а значительно сильнее, т.е. его сжимаемость не снижается, как у жидкости, но, наоборот, возрастает ввиду того, что с ростом плотности возрастает интенсивность межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к дополнительному сжатию флюида.

**Область сверхкритического (СК) флюида** — при температурах выше  $T_{кр}$  уже невозможна конденсация и образование жидкой фазы; при относительно низких плотностях (около  $0,1 \text{ г/см}^3$  при  $T_{кр}$  и более высоких — при более высокой температуре) водный флюид близок по свойствам к идеальному газу, но с ростом плотности исчезает пропорциональность  $\rho \sim P$ , и свойства флюида становятся весьма отличными от того, что имеет место в «идеальных» (модельных) состояниях газа и жидкости; главной физической особенностью этой области является сопоставимость энергий теплового движения и межмолекулярных взаимодействий; при очень высоких плотностях эта область граничит с областью «горячих» льдов — «льда VII» и «льда X» при  $P > 10^5$ — $10^6$  атм (см. рис. 3); эта область параметров, однако, находится далеко за пределами нашего рассмотрения.

**Область газового состояния** — как уже сказано, при температуре выше  $T_{кр}$  и низких плотностях водный флюид близок по свойствам к идеальному газу, как и в области разреженного пара; эта область расширяется по значениям плотности/давления с ростом температуры; выше  $\sim 600^\circ\text{C}$ , по-видимому, уже нет возможности говорить о воде как СК-флюиде даже при плотностях выше  $\rho_{кр}$ .

Предлагаемое наименование областей существования водных флюидов подчеркивает различия именно их физического состояния при различных сочетаниях параметров. В связи с этим важно отметить, что часто под термином «субкритическая вода» объединяют две области — (2) и (3), в которых свойства воды существенно различны. Так, например, при  $300^\circ\text{C}$  вода остается еще практически несжимаемой даже вблизи кривой насыщения. При повышении температуры на  $50^\circ\text{C}$  происходит уже резкое изменение сжимаемости воды — при приближении к кривой насыщения величина производной  $(dp/dP)_T$  становится весьма значительной и изменяющейся с ростом  $\rho$  и  $P$ . Это приводит к тому, что практически важные свойства жидкой воды становятся зависящими от давления. Например, величина диэлектрической постоянной и ионное произведение воды, от которых зависят величины растворимости веществ различной полярности и скорости ионных реакций в водной среде, становятся зависящими не только от температуры — как в области (2), — но и от давления, причем именно в силу сильной зависимости от него плотности [10].

На рис. 5 (см. цв. вкладку) приведены зависимости величин параметра  $\zeta$  от температуры на кривой насыщения для жидкой и паровой фаз воды, рассчитанные по данным [11]. Они показывают, что для обеих фаз при приближении к критической точке наблюдается рост этого параметра значительно выше величины, соответствующей идеальному газу ( $\zeta = 1$ ). В области параметров, названной выше областью докритической воды, сохраняется простая экспоненциальная зависимость  $\zeta \sim \exp(-A/T)$ . При дальнейшем приближении к  $T_{кр}$  происходит ускоряющийся рост параметра  $\zeta$ , причем для паровой фазы он начинается при более низкой температуре — около  $250$ — $270^\circ\text{C}$ . Для жидкой фазы величина параметра  $\zeta$  становится существенно выше 0 уже при  $\sim 250^\circ\text{C}$ , однако до  $\sim 320^\circ\text{C}$  она остается меньше 1 и сохраняется постоянным экспоненциальный тренд ее возрастания.

Еще один важный комментарий касается нижней границы области (5) по давлению. Часто «сверхкритическим флюидом» называют вещество при  $T > T_{кр}$  и  $P > P_{кр}$  [1]. Однако с точки зрения физического состояния флюида при температурах, которые не сильно превышают  $T_{кр}$  (для воды — примерно до 420 °С) область идеального газа заканчивается и, следовательно, область СК флюида начинается при давлениях ниже  $P_{кр}$ . С другой стороны, при дальнейшем возрастании температуры выше 550—600 °С водный флюид постепенно приближается по свойствам к идеальному газу даже при давлениях, существенно превышающих  $P_{кр}$ .

Из сказанного можно сделать однозначный вывод: давление само по себе не может быть критерием для определения того, какой области соответствует физическое состояние вещества при  $T > T_{кр}$  — области идеального газа или СК-флюида. Чтобы это определить, необходимо рассматривать и другие параметры — в первую очередь плотность — и их соотношения (см., например, табл. 2).

Здесь необходимо подчеркнуть: в области СК-флюида величины параметров  $Z$  и  $\zeta$  выходят за рамки соотношения «идеальный газ—несжимаемая жидкость». Так, если при температурах сосуществования разреженного пара и докритической жидкости параметр  $\zeta$  изменяется скачком от  $\sim 1$  до  $\sim 0$  при двойном пересечении линии насыщения (см., например, изотерму 280 °С на рис. 4), то для СК-флюида он может принимать сколь угодно большие значения вплоть до  $\zeta \rightarrow \infty$  при приближении к критической точке. Аналогичным образом ведет себя и параметр  $Z$ : если для идеального газа он равен 1, а в области несжимаемой жидкости обратно пропорционален давлению, то в области СК-флюида его величина существенно выше 1, а зависимость от давления имеет широкий максимум — см. рис. 6 на цв. вкладке. С ростом температуры, однако, этот максимум становится все менее выраженным, а величина  $Z$  приближается к 1 даже при весьма высоких давлениях и, соответственно, плотностях, приближающихся к критическому значению и даже превосходящих его.

В целом можно констатировать, что не существует четкой границы по давлению, которая разделяла бы области близкого к идеальному газовому состоянию и СК-флюида. Следует лишь указать, что при относительно низких температурах выше критической зона перехода между ними лежит существенно ниже  $P_{кр}$ . С ростом температуры область существования СК-флюида может уйти далеко вверх от  $P_{кр}$  в диапазон технически трудно достижимых давлений и даже практически исчезнуть. Действительно, у водного флюида при температурах выше 600 °С уже почти не выражены присущие СК-состоянию особенности в поведении параметров  $Z$  и  $\zeta$  (см. рис. 6). Это связано с тем, что даже при значительных плотностях вещества энергия теплового движения молекул становится столь значительной, что энергия межмолекулярного взаимодействия, включая водородные связи, уже мало влияет на свойства и поведение флюида.

В целом, анализ поведения параметров  $Z$  и  $\zeta$  при приближении снизу к  $T_{кр}$  и при дальнейшем повышении температуры говорит о том, что:

— свойства СК-флюида во многом аналогичны свойствам плотного пара (область которого никак не отображается на диаграмме типа изображенной на рис. 3) за исключением того, что он не может конденсироваться в жидкость ни при каком повышении давления;

— при повышении температуры выше  $T_{кр}$  область давлений, при которых флюид близок по свойствам к идеальному газу, расширяется за пределы  $P_{кр}$ .

## ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ ВДОЛЬ ЛИНИЙ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ (ИЗОБАР)

Все сказанное ранее говорит о том, что наряду с температурой именно плотность флюида определяет его физическое состояние. Однако, как известно, в технике давление является важнейшим параметром процессов не только потому, что его проще измерять и контролировать, чем плотность, но и в силу того, что именно оно определяет требования к оборудованию по прочности. Кроме того, предпочтительным является проведение технологических процессов в непрерывном (проточном) режиме, который часто близок к изобарному. По этой причине имеет самостоятельное значение рассмотрение изменения свойств водных флюидов вдоль изобар на фазовой диаграмме « $P$ — $\rho$ ».

На рис. 7 (см. цв. вкладку) приведены кривые изменения некоторых свойств водных флюидов при движении вдоль изобары  $P = 240$  атм по данным обзора [9]. Здесь они приводятся по причине их важности для многих практически интересных приложений:

а) плотность — помимо того, что, как уже неоднократно сказано, именно она определяет физическое состояние водных флюидов, от нее в значительной мере зависит их общая растворяющая способность;

б) диэлектрическая постоянная ( $\epsilon$ ) — от ее величины зависит растворимость веществ различной полярности; когда говорят, что при приближении к критической точке свойства воды как растворителя изменяются в направлении увеличения растворяющей способности по отношению к неполярным веществам, это связано как раз с тем, что с ростом температуры снижается величина  $\epsilon$ ; следует, однако, учитывать ее сильную симбатную зависимость и от давления (по сути — от плотности водного флюида [10]), что дает большие дополнительные возможности при проведении, например, процессов экстракции и разделения смесей веществ различной полярности;

в) ионное произведение воды ( $K_w$ ) — пропорционально величине константы равновесия диссоциации воды и определяет концентрацию противоионов  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  и  $\text{OH}^-$  в водном флюиде; от их концентрации зависят равновесия и скорости многочисленных химических процессов, включающих, например, стадии гидратации-дегидратации различных веществ, зарядовое состояние реагентов и интермедиатов, протекание реакций кислотно-основного катализа; поскольку диссоциация воды — эндотермический процесс, его константа равновесия растет с повышением температуры; однако, как и в случае диэлектрической постоянной, имеет место и сильная симбатная зависимость  $K_w$  от плотности, чем и определяется ее изменение с ростом температуры при  $P = \text{const}$ .

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ В ПРОЦЕССАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

В литературе описано огромное число процессов различных типов с участием водных флюидов. Их подробное рассмотрение можно найти в соответствующих обзорах (см., например, [9, 12—18]). Ниже приводятся лишь общая характеристика основных групп процессов, в которых используются различные свойства водных флюидов, рассмотренные выше, и некоторые примеры их реализации, взятые из работ, опубликованных, главным образом, участниками настоящей школы.

### **Зависимость плотности водного флюида от температуры и давления**

На этой физической основе базируются многочисленные процессы растворения, экстракции, разделения, очистки, перекристаллизации, микронизации веществ различных классов. По сути, они принципиально не отличаются от процессов, в которых используются другие флюиды.

Использование водных флюидов для реализации процессов этой группы представляет ограниченный интерес ввиду жесткости условий перехода воды в состояние сжимаемой жидкости (субкритическая вода) и СК-флюида. Этим обусловлены невозможность работы с термически нестойкими объектами и повышенные требования к коррозионной стойкости аппаратуры. Во многих случаях для процессов этого типа возможно использование других флюидных систем. Исключения составляют сильные электролиты, растворимость которых в воде гораздо выше, чем в других растворителях [9, 19–21].

### **Зависимость диэлектрической постоянной водного флюида от температуры**

В этом случае речь идет о процессах в до- и субкритической воде. Варьирование температуры в узком диапазоне позволяет выделять, разделять, очищать вещества различной полярности. Иногда говорят о том, что вода в до- и субкритической областях ведет себя подобно полярным органическим растворителям, растворяющая способность которых регулируется параметрами состояния [9]. Преимущество — возможность работы с малополярными веществами без использования токсичных растворителей в условиях, когда применение, например, модифицированного со-растворителями СК-СО<sub>2</sub> невозможно, неэффективно или не позволяет извлекать необходимый набор компонентов из сырья сложного состава [22]. Примеры такого рода многочисленны и разнообразны.

### **Зависимость ионного произведения (константы равновесия диссоциации) воды от температуры**

Строго говоря, при изменении параметров состояния происходит одновременное изменение многих характеристик водного флюида, в том числе — таких его свойств, которые влияют на протекание целевого процесса. Тем не менее, часто можно выделить именно то свойство, которое является ключевым. В частности, при протекании процессов гидролиза и кислотно-основного катализа такой характеристикой можно считать концентрацию противоионов  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  и  $\text{OH}^-$ , которая определяется константой равновесия диссоциации, или пропорциональной ей величиной ионного произведения воды. Зависимость этих величин от параметров состояния достаточно хорошо изучена [23, 24], примеры использования водных флюидов в процессах указанных типов также многочисленны. Отметим лишь некоторые работы, в которых вода используется и как среда, и как катализатор, в том числе — для проведения одновременно процессов выделения/разделения веществ и их химической трансформации в целевые продукты — производные компонентов исходных сложных (например, природных) смесей [25–29].

Известны интересные примеры проведения еще более сложных процессов, в частности, одновременного гидролиза и гидрирования целлюлозы до многоатомных спиртов в присутствии рутения, нанесенного на сетчатый полистирол в качестве катализатора [30]. В этой работе показано, что повышение температуры докритической воды с 200 до 260 °С и давления водорода до

100 атм приводит к росту скорости реакции (степени превращения целлюлозы), при этом селективность по сорбитолу проходит через максимум при 245 °С и 60 атм.

Ограничения в использовании водных флюидов в процессах этой группы связано, как и в ряде других случаев, с низкой термической устойчивостью исходных веществ и/или целевых продуктов (например, природных биологически-активных соединений) в условиях, в которых вода проявляет наиболее интересные с технологической точки зрения свойства [31].

### **Высокая реакционная способность воды в процессах ионного типа**

Способность воды в состоянии суб- и сверхкритического флюида, а также плотного пара обратимо гидратировать большинство оксидов металлов и неметаллов (вплоть до растворения в случае  $\text{SiO}_2$ ) есть результат сочетания высокой плотности и высокой концентрации противоионов  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  и  $\text{OH}^-$ . Она широко используется для синтеза и модифицирования оксидных материалов (см., например, [32–34] и цитированные в них источники). Эти процессы выделены здесь в отдельную группу, поскольку они имеют свою специфику: вода в них играет роль активной реакционной среды, реагента и катализатора одновременно, поскольку они протекают через промежуточное образование гидратированных форм оксидов, которые превращаются в конечные продукты путем отщепления воды. Иными словами, вода участвует в образовании реакционного интермедиата, что соответствует определению катализатора.

### **Активность воды как среды в отношении не-ионных превращений**

В отличие от кислотно-основного (ионного) катализа в водных флюидах, протекание каталитических реакций не-ионного характера в среде и с участием водных флюидов представляется менее очевидным. Примером такого рода может служить результат, полученный в работе [35] — превращения фенола и циклогексанола в водном буфере при 300 атм и температурах выше 500 °С. В реакционной смеси обнаруживаются не только водород и продукты конденсации, но и алкил-производные бензола (толуол, этилбензол), что говорит о протекании сложной цепочки превращений и глубокой перестройке органических молекул. Следует отметить, что при указанных параметрах свойства водного флюида находится на границе идеально-газовой и СК-областей (при 300 атм и 500 °С  $\rho = 0,117 \text{ г/см}^3$  [11],  $\zeta \approx 2$  [36],  $Z \approx 1,38$ ). К сожалению, детальный механизм процесса в цитированной работе не обсуждается, но сам по себе результат представляет интерес и заслуживает внимания.

### **Реакционная способность водных флюидов в реакциях различных типов**

Одно из наиболее перспективных в практическом плане направлений использования водных флюидов — переработка отходов различного происхождения и характера. Если рассмотренные выше процессы относительно просты по своей физической и химической природе, то при переработке бытовых и производственных отходов в среде водных флюидов может протекать одновременно огромное число процессов различного характера. При создании технологий такого рода необходимо использовать как информацию о физическом состоянии водных флюидов, так и данные о реакционной способности соединений различных классов в их среде [12, 13].



В связи с проблемой переработки отходов, содержащих сложные смеси органических веществ, важным является тот факт, что с ростом температуры реакционная способность водных флюидов качественно изменяется. Если до температур  $\sim 500$  °С преобладающими являются процессы гидратации-дегидратации и кислотно-основного характера, то при более высоких температурах нарастает окислительная способность воды по отношению к органическим веществам и скорость процессов газификации типа



становится все более значительной. Конечно, в такого рода реакциях участвуют и вещества, содержащие различные гетероатомы (азот, серу, галогены), а продукты реакции содержат, в том числе, газообразные углеводороды и их производные различных классов.

Цикл интересных исследований в данном направлении проведен А.А. Востриковым и О.Н. Федяевой с соавт. [37—40]. Изучены возможности переработки таких «тяжелых» объектов, как бытовые и промышленные отходы (в том числе, целлюлозно-бумажного производства), низкосортные угли, горючие сланцы, тяжелые нефтяные фракции. Рассмотрены протекание сопряженных превращений органической и минеральной составляющих перерабатываемых композиций, образование различных продуктов и их групп и иные важные закономерности процессов.

Окислительная активность водных флюидов при высоких температурах может использоваться и в технологиях переработки различного вида сырья, в частности — легких углеводородов природного и попутных газов [41]. Однако достижения в этом направлении пока следует признать более чем скромными.

### **Сочетание свойств водных флюидов различного характера**

К этой группе условно можно отнести процессы, в которых используются одновременно различные свойства водных флюидов, в т.ч. рассмотренные выше физико-химические, а также теплофизические, оптические. Примером такого рода является лазерное травление различных материалов [42, 43]. Предполагается, что в этом случае водный СК-флюид образуется в малом объеме за счет нагрева при взаимодействии лазерного излучения с сильно поглощающей средой на ее границе с жидкой водой. При этом травление может быть обусловлено быстро протекающими гидродинамическими процессами (кавитация) и высокой растворяющей способностью водного флюида в отношении твердого материала, подвергаемого обработке. Как механизм наблюдаемых явлений, так и возможности их практического использования требуют дальнейших исследований.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенный анализ позволил выявить влияние параметров состояния на свойства водных флюидов с точки зрения соответствия их простым моделям идеального газа и несжимаемой жидкости. Определены основные характеристики областей, в которых физическое состояние водного флюида имеет качественные особенности: 1) разреженный пар; 2) докритическая вода, 3) субкритическая вода; 4) плотный пар; 5) сверхкритический флюид; 6) газ, близкий к идеальному. Границы этих областей задаются значениями температуры и плотности, которые определяют соотношение энергий теплового движения и межмолекулярных взаимодействий. Эти области различаются и

теми возможностями, которые открываются для использования водных флюидов как растворителя, реакционной среды, реагента и катализатора процессов различных типов в зависимости от плотности, сжимаемости, диэлектрической постоянной и ионного произведения воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-29-06055).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaplin M.F.* Structure and properties of water in its various states. In P.A. Maurice. Ed. Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society. John Wiley & Sons, Inc., 2019. P. 1.
2. *Коваленко Н.П., Фишер И.З.* Физическая энциклопедия. М.: «Советская Энциклопедия». 1990. Т. 2. С. 37.
3. *Горбатый Ю.Е.* Влияние температуры и давления на ближний порядок в жидкой и надкритической воде. Дис. ... д.ф.-м.н. Институт химической физики АН СССР, г. Москва. 1987.
4. *Gorbaty Yu.E., Kalinichev A.G.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. No 15. P. 5336.
5. *Gorbaty Yu.E., Bondarenko G.V.* // J. Molec. Liquids. 2017. Vol. 239. P. 5.
6. *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
7. *Wagner, W. Pruß A.* / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. P. 387.
8. *Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 3.
9. *Галкин А.А., Лунин В.В.* // Усп. химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 24.
10. *Fernandez D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W., Sengers J., Williams R.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. Vol. 26. P. 1125.
11. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2018 (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>); DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
12. *Katritzky A.R., Nichols D.A., Siskin M., Murugan R., Balasubramanian M.* // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. No 4. P. 837.
13. *Akiya N., Savage P.E.* // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. No 8. P. 2725.
14. *Kruse A., Dinjus E.* // J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 39. P. 362.
15. *Kruse A., Dinjus E.* // J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 41. P. 361.
16. *Brunner G.* // J. Supercritical Fluids. 2009. Vol. 47. P. 373.
17. *Brunner G.* // J. Supercritical Fluids. 2009. Vol. 47. P. 382.
18. *Savage P.E.* // J. Supercritical Fluids 2009. Vol. 47. P. 407.
19. *Валяшко В.М.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 10.
20. *Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 1. С. 78.
21. *Урусова М.А., Валяшко В.М.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 69.
22. *Павлова Л.В., Платонов И.А., Никитченко Н.В., Колесниченко И.Н., Куркин В.А.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 3. С. 34.
23. *Marshall W.L., Franck E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. Vol. 10. No 2. P. 295.
24. *Bandura A.V., Lvov S.N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35. No 1. P. 15.
25. *Тихомирова К.С., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 2. С. 21.
26. *Филонова О.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 1. С. 3.
27. *Ветрова Е.В., Курбатов С.В., Борисенко С.Н., Лекарь А.В., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 19.
28. *Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 2. С. 15.
29. *Лекарь А.В., Максименко Е.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.

30. Манаенков О.В., Кислица О.В., Филатова А.Е., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 3. С. 16.
31. Боголицын К.Г., Красикова А.А., Гусакова М.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 1. С. 61.
32. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // *J. Supercrit. Fluids*. Vol. 46. No 3. P. 358.
33. Холодкова А.А. Особенности формирования кристаллической структуры титаната бария в среде до- и сверхкритического водного флюида и свойства керамики на его основе. Дис. ... к.х.н. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва. 2019 г.
34. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синёв М.Ю., Шашкин Д.П., Гордиенко Ю.А., Фаттахова З.Т. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020. Т. 15. № 2. С. 14.
35. Богдан В.И., Кондратюк А.В., Коклин А.Е., Лунин В.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 4. С. 80.
36. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синёв М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Гордиенко Ю.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.
37. Федяева О.Н., Сокол М.Я., Востриков А.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 1. С. 43.
38. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 1. С. 72.
39. Федяева О.Н., Антипенко В.Р., Востриков А.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2017. Т. 12. № 1. С. 80.
40. Федяева О.Н., Востриков А.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 3. С. 8.
41. Арутюнов В.С., Синёв М.Ю., Залепугин Д.Ю. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2007. Т. 2. № 4. С. 5.
42. Цветков М.Ю., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Минаев Н.В., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 2. С. 14.
43. Цветков М.Ю., Минаев Н.В., Акованцева А.А., Пудовкина Г.И., Тимашев П.С., Цыпина С.И., Юсупов В.И., Муслимов А.Э., Бутахин А.В., Каневский В.М., Баграташвили В.Н. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2017. Т. 12. № 2. С. 68.

## PHYSICAL STATE AND PROSPECTS OF PRACTICAL UTILIZATION OF WATER FLUIDS IN DIFFERENT REGIONS OF PARAMETERS

М. Yu. Sinev, O. V. Shapovalova

*N.N. Semenov Federal Research Center «Chemical Physics», Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.*

The influence of state parameters on the properties of water fluids is analyzed from the point of view of their correspondence to simple models of an ideal gas and an incompressible liquid. The main characteristics of the areas, in which the physical state of the fluid qualitatively differ, have been determined as (1) rarefied steam; (2) «before-critical» water, (3) sub-critical water; (4) dense steam; (5) supercritical fluid; (6) gas close to ideal. The boundaries of these regions are set by the values of temperature and density, which determine the ratio of the energies of thermal motion and intermolecular interactions. The areas of practical utilization of water fluids depending on the density, dielectric constant and ionic product, which determine their properties as a solvent, reaction medium, reactant, and catalyst for various types of processes, are briefly characterized.

**Key words:** water, water fluid, parameters of state, temperature, density, ideal gas, incompressible liquid, supercritical fluid, solubility, dielectric constant, ionic product.