
**РОССИЙСКО-ФРАНЦУЗСКИЙ СЕМИНАР
«СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ОТ ТЕОРИИ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ПРИЛОЖЕНИЯМ»
В РАМКАХ XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ (RCST 2007)
Суздаль. 1—6 июля 2007 г.**

С 1 по 6 июля 2007 г. в Суздале в рамках XVI Международной конференции по химической термодинамике (RCST 2007) проходил российско-французский семинар «Сверхкритические флюиды: от теории к практическим приложениям». Применение сверхкритических флюидов (СКФ) для решения основных задач «зеленой химии» открывает возможность развить новые пути синтеза и заменить традиционные органические растворители на альтернативные, экологически безопасные. В этом контексте изучение свойств флюидов в зависимости от параметров состояния является принципиально важным для создания и оптимизации технологий, в которых используются СКФ. Эти вопросы были в центре внимания участников семинара. Так, доклад Ю. Е. Горбатого был посвящен исследованию состояния системы водородных связей в воде, в частности, при переходе через критическую точку. Было показано, что в зоне критической изотермы в широком диапазоне изменения плотности вероятность образования водородных связей приближается к перколяционному порогу. Другими словами, выше критической температуры, даже при довольно высоких давлениях, инфинитный кластер охваченных водородными связями молекул перестает существовать и распадается на кластеры конечных размеров. Воображаемая граница, после которой происходит распад бесконечного кластера, близка к критической изотерме. Рассмотрены некоторые экспериментальные результаты, иллюстрирующие важность этой концепции для практических применений.

Одним из наиболее многообещающих СК растворителей с точки зрения практического применения является диоксид углерода. Исследование свойств сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) и содержащих его смесей исследована в работах А. Идрисси, Р. Д. Опарина и Т. Тэйсенга. В частности, обсуждается локальная структура СК-СО₂ в области критической точки и его ориентационная структура, а именно средняя ориентация ближайших соседей. Сравнительный анализ экспериментальных данных (ИК спектроскопия) с результатами моделирования методом молекулярной динамики (МД) позволил достоверно описать структуру СК-СО₂. В области относительно низких плотностей ($p < 7,38$ МПа) СО₂ имеет относительно стабильную структуру с преобладающей долей мономеров; при переходе в состояние высокоплотного флюида ($p > 25$ МПа) в структуре сверхкритического диоксида углерода начинают преобладать кластерные структуры в виде димеров.

В докладах Ж. Сэтена и М. Г. Киселева обсуждалась структура водородно-связанных кластеров в ряде простых спиртов при сверхкритических параметрах состояния. Интерес к СК условиям для простых спиртов определяется их аномально сильным влиянием на реакционную способность этих соединений. Показано, что переход через критическую точку связан с преодолением порога перколяции в лабильных водородно-связанных кластерах. Подробно обсуждается их структура.

Ряд сообщений был посвящен термодинамическим свойствам смесей сверхкритических флюидов. В докладе В. М. Валяшко предложен метод непрерывной

топологической трансформации для анализа фазовых диаграмм тройных систем с одним летучим компонентом. Некоторые теоретические варианты фазовых диаграмм с гетерогенными сверхкритическими флюидами подтверждены результатами экспериментальных исследований тройных водно-солевых систем. Показано, что СКФ равновесия, при которых флюидные фазы сохраняются гомогенными при любых давлениях, существуют в бинарных системах 2 типа не только при температурах выше критических точек обоих компонентов, но также при более низких температурах — выше критической температуры летучего компонента.

Доклад А. Н. Вульфсона посвящен результатам теоретического и экспериментального исследования поглощения метана и этана высокомолекулярными смолами, входящими в состав нефтегазоконденсатных месторождений. Экспериментальная часть работы включает оригинальную методику определения физико-химических параметров смолы, а также построения изотерм сорбции ею основных составляющих природного газа. Теоретическая часть работы построена по аналогии с задачей о растворении газа в жидкости. Для описания сорбции газов смолой в сверхкритическом температурном диапазоне использована модель разбавленного раствора Вант-Гоффа. Разработанный подход позволяет предложить новый эффективный метод расчета растворимости газов в СК условиях. Полученное аналитическое соотношение применимо для расчета растворимости газов в смолах в диапазоне температур и давлений, соответствующих условиям практической добычи газа.

Весьма важные и интересные результаты были представлены А. Б. Каплуном. Сделана попытка с помощью аналитического уравнения состояния добиться описания с максимальной точностью термических свойств однокомпонентного вещества не только вдали, но и вблизи критической точки. Проведенный анализ расхождений между рассчитанными и экспериментальными данными в критической области позволил найти вид дополнительного слагаемого, учитывающего эти расхождения. Полученное уравнение состояния реального газа описывает в пределах погрешности опытных данных диапазон состояний от идеального газа до $1,5\rho_c$ (ρ_c — критическая плотность), включая критическую область.

Одному из интересных приложений органической физико-химии сверхкритических флюидов — реакциям озонлиза был посвящен доклад Д. А. Леменовского. Обсуждалось первое экспериментальное исследование возможностей осуществления препаративных реакций озона с органическими субстратами в СК средах. Исследована кинетика разложения озона в CO_2 в сверхкритическом и газообразном состояниях в широком интервале температур и давлений, установлены кинетические параметры процесса разложения. Показано, что гибель озона в объеме реактора происходит много медленнее, чем на стенках реактора. При повышении давления CO_2 скорость разложения озона в объеме замедляется. Определены границы стабильности озона по температуре и давлению. Показано, что СК- CO_2 практически исключает возможность взрывного разложения озона. Выполнены первые реакции озона с модельными органическими субстратами, в качестве которых использованы димер циклопентадиена и *o*-изопропениланилин.

Результаты исследования нового явления обсуждались в докладе К. И. Шмуловича. Экспериментально исследованы процессы появления зародышей паровой фазы (нуклеация) в воде и водных растворах с концентрациями 0,1 и 0,5 М NaOH, а также 1 и 5 М NaCl, CsCl и CaCl_2 при плотностях от 0,8 до 0,95 г/см³. Нуклеация в водных растворах зависит от типа растворенного вещества и концентрации. В щелочных растворах NaOH с концентрацией 0,1 и 0,5 М появление

зародышей паровой фазы происходит при *метастабильном* состоянии раствора, когда объем уже увеличился, но газовая фаза еще не образовалась. Жидкость как бы растянута. Этому соответствует изменение знака давления. Оно становится отрицательным. Именно такие процессы наблюдаются в газовой-жидких включениях в минералах. Интересно отметить, что форма щелочных включений приближается к равновесной форме «негативного кристалла», т. е. полость включения принимает форму кристалла-матрицы, тогда как для водных включений типичны округлые или амебообразные формы.

В докладе М.Ф. Головки «Новые направления в теории растворов электролитов» была представлена новая концепция теории ассоциации ионов, основанная на статистической термодинамике ассоциированных флюидов. Метод построен на среднесферическом приближении и его модифицированной версии. Предложенная теория применена для объяснения аномальных свойств электрического двойного слоя в области низких температур. Подробно обсуждается обнаруженная корреляция между электрическими свойствами и профилем плотности. Модифицированная версия концепции ассоциации ионов рассматривается в докладе для объяснения влияния электролитов на внутримолекулярный перенос электрона в слабо полярных растворителях.

Новый подход к анализу гидрофобных эффектов обсуждался в докладе А. Идрисси «Новые подходы к исследованию гидрофобной гидратации». Суть подхода сводится к рассмотрению взаимосвязи локальной структуры растворителя с динамическими характеристиками молекул. Как следствие этой взаимосвязи были получены зависимости термодинамических характеристик от концентрации. Этот подход предполагает комплексное исследование, включающее экспериментальные методы (ИК спектроскопия, нейтронная спектроскопия, спектроскопия временного разрешения) и теоретические методы расчета и анализа структуры. В качестве примера в докладе рассматривался анализ структуры водного раствора мочевины и ацетона с использованием данных ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного и нейтронного рассеяния, эффекта Керра и МД моделирования. Сравнительный анализ водных растворов мочевины и ацетона являлся основой для демонстрации эффективности новых структурных и термодинамических функций, предлагаемых в работе.

В заключительном выступлении председателя заседания В.М. Валяшко были подведены итоги работы семинара. Был отмечен большой интерес аудитории ко всем представленным докладам, некоторые из участников договорились о совместных работах в будущем, выражено общее мнение о целесообразности проведения подобных семинаров.