

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛЮИДОВ В ОКОЛО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ (ОБЗОР)

Ю.К. Товбин — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID 0009-0005-1051-2821. Эл. почта: tovbinyk@mail.ru (*для переписки*).

© 2023 г. Поступила в редакцию 15.03.2023 г. Прошла рецензирование 03.04.2023 г.
Принята к публикации 03.04.2023 г.

Представлен обзор работ, посвященных моделированию процессов и физико-химических свойств флюидных систем в около- и сверхкритической областях параметров состояния. Обсуждается специфика сверхкритических флюидов и их роль в технологических процессах различных типов. Приведен перечень неравновесных и равновесных процессов, к которым были привлечены методы математического моделирования. Неравновесные процессы сгруппированы как уравнения химической кинетики, гидродинамические модели и уравнения диффузии, а также описание распределений наночастиц и феноменологические модели. Равновесные модели охватывают существующий спектр трактовок экспериментальных данных от термодинамических до микроскопических моделей, обеспечивающих учет неидеальности реакционных систем, в том числе с привлечением метода молекулярной динамики и расчетов энергии методами квантовой химии. Наибольшее внимание в работах уделяется уравнениям состояния СК-флюидов и их моделированию на молекулярном уровне, отражающем многокомпонентность смесей и специфику взаимодействия компонентов, включая их асимметричность. В целом, выделяются две области приложений уравнений состояний — относящиеся к обширной области термодинамических параметров в широком диапазоне изменения давлений и температур вне области разреженного газа, и, собственно, к окологкритической области. Реальные процессы реализуются вне окологкритической области, внутри которой в системах с повышенной плотностью компонентов они заторможены. Для моделирования процессов в СК-флюидах предлагается единый подход, обеспечивающий самосогласованное рассмотрение равновесия и кинетики изучаемых процессов на основе молекулярного описания с помощью модели решеточного газа.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритические условия, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, модель решеточного газа.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы с участием сверхкритических флюидов (СК-флюидов) выделяются в отдельную область исследований и практического применения в силу их физико-химических свойств. Наиболее часто используют представление [1] о СК-флюиде, как о состоянии вещества, в котором его температура и давление превышают критические параметры (в критической точке фазы газа и жидкости неразличимы). Многие физические свойства СК-флюидов (плотность, вязкость, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами жидкости и газа. СК-флюиды сочетают свойства газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая

растворяющая способность); быстрый массоперенос в среде СК-флюидов осуществляется благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии. Благодаря этим факторам, а также пренебрежимо малому межфазному натяжению, СК-флюиды способны проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями. Высокая чувствительность растворяющей способности СК-флюидов к изменению давления и температуры позволяет при сбросе давления легко разделять СК-флюиды и растворенные в них вещества.

В России еще в 30-е годы прошлого столетия А.И. Шатенштейном в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, а позднее — в 40—60-е годы — И.Р. Кричевским и сотрудниками его школы в Институте азотной промышленности были выполнены на весьма высоком научном уровне исследования свойства ряда веществ в состоянии СК-флюидов (этилена и, как теперь стало очевидным, весьма важного флюида диоксида углерода), растворимости различных органических и неорганических веществ в сжатых газах и СК- средах. Основателем направления кинетических исследований при высоких давлениях является М.И. Тёмкин. Им выполнены классические исследования по кинетике реакции синтеза аммиака из азота и водорода и впервые построена модель для описания экспериментальных кинетических данных при высоких давлениях [3, 4].

С момента основания журнала СКФ-ТП в публикуемых в нем материалах было выделено [2] четыре основных направления развития и применения СК-флюидных технологий, которые ориентированы на дальнейшее развитие этой сферы науки и промышленности:

1) экстракция разнообразными флюидными растворителями полезных компонентов из природного и техногенного сырья, которым могут быть различные материалы растительного и животного происхождения, органические и неорганические полуфабрикаты, а также природные образования, включая минералы и руды различных металлов (сюда же относятся различные технологии очистки веществ и материалов от вредных примесей, растворимых в соответствующих флюидах);

2) импрегнация природных и синтетических материалов различными добавками, переносимыми СК-флюидами, в результате чего возникают материалы, обладающие новыми существенно измененными свойствами;

3) синтез известных и новых органических, неорганических и металлоорганических соединений, получение твердых материалов различной дисперсности от крупных монокристаллов до нанопорошков и тонких пленок;

4) переработка и уничтожение разнообразных высокотоксичных веществ, нежелательных вредных и опасных компонентов или отходов, включая промышленные.

Сегодня обсуждаются основные направления использования СК-флюидов в разных отраслях науки и техники. В работе [1] рассмотрено их использование: в производстве и обработке полимеров; в пищевой промышленности; в фармацевтике и медицине; для получения новых материалов и биодизельного топлива; при очистке материалов и регенерации сорбентов; в сверхкритических реакционных средах, биотехнологиях и переработке биоматериалов; в области использования СК-растворителей. Кроме того, обсуждаются особенности СК-воды как растворителя и среды для проведения химических реакций.

В обзорной работе [5] рассматриваются перспективы использования суб- и сверхкритических сред при получении биодизельного топлива, в частности,

вопросы эффективности и экономической целесообразности практической реализации некаталитической переэтерификации в среде СК-метанола. В этом процессе применение СК-флюида оказывается эффективным на двух стадиях процесса: при синтезе и при выделении целевых продуктов — метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла.

В работе [6] была рассмотрена СК-флюидная экстракция радионуклидов. Показана возможность использования СК- и жидкого диоксида углерода, содержащего различные органические лиганды, для экстрагирования актиноидов и других радионуклидов из растворов и различных матриц, в том числе из смесей оксидов. Обсуждаются перспективы применения такого подхода в современных технологиях переработки отработанного ядерного топлива с целью минимизации объема отходов высокоактивных водных и органических растворов, образующихся в этих процессах.

Парожидкостные системы охватывают широкий диапазон изменений давлений и температур. По сравнению с областью идеальных газов, которая часто описывается простейшим уравнением состояния $PV = nRT$, где n — число молей, V — объем, R — газовая постоянная, область СК-флюидов характеризуется повышенной плотностью вещества при температурах выше критической (T_c); область температур $T < T_c$ называют субкритической.

Первым уравнением состояния неидеальных газов было уравнение Ван-дер-Ваальса [7], которое объяснило природу двухфазных состояний с кривой расслаивания, или бинодали. Впоследствии в области парожидкостных состояний были введены и другие линии, характеризующие свойства неидеальных систем. Это, в том числе, линия Бойля, представляющая собой геометрическое место точек Бойля, соответствующих нулевой производной $d(VP)/dP = 0$ при каждой температуре (или минимуму на изотерме) [8]. Смысл этого соотношения заключается в том, что в точке Бойля совпадают сжимаемости реального и идеального газов. Коэффициент сжимаемости определяется как $\beta = -(dV/dP)/V$; он же именуется коэффициентом всестороннего сжатия, упругого расширения, коэффициентом объемной упругости.

Позже появились новые формы уравнений состояния газов и жидкостей, связанные с изучением особенностей конфигурации так называемых идеальных кривых [9–13]. Под идеальными кривыми на поверхности состояния реального газа понимают геометрические места точек (ГМТ), в которых какое-либо свойство реального газа совпадает со свойством идеального. Это в первую очередь кривые, на которых значения энтальпии (H), внутренней энергии (U) или свободной энергии Гельмгольца (F) совпадают со значениями для идеального газа ($H_{ид}$, $U_{ид}$, $F_{ид}$, соответственно). Была введена так называемая линия Зено, на которой $Z = 1$ (где $Z = PVN/k_B T$ — фактор сжимаемости; N — число молекул; k_B — константа Больцмана). Как полагают, величина Z может служить количественным критерием для того, чтобы интерпретировать молекулярные взаимодействия. Предполагается существование равенств сил отталкивания и притяжения между молекулами на линии Зено; в этом смысле имеется корреляция с результатами использования известных макроскопических уравнений состояния.

В области СК-флюидов была выявлена специфика парожидкостных систем выше критической точки, которые, оставаясь однофазными, характеризуются, однако, разного типа вкладами в термодинамические функции. Сначала была введена линия Видома, как линия максимумов корреляционной длины,

изохорной теплоемкости и ряда других термодинамических функций отклика выше T_C для описания аномалий, наблюдаемых в воде выше гипотетической критической точки перехода жидкость—пар. Позже понятие о линии Видома было перенесено на СК-область [14], как о линии, которая выходит из критической точки и совпадает с ГМТ максимумов теплоемкости и разделяет области существования жидко- и газоподобных фаз в СК-флюидах. Физическим фактором, отличающим жидкоподобные и газоподобные состояния, является различие в локальных структурах и наличие связанных с ними флуктуаций плотности. Эти структурные различия отчетливо проявляются через максимумы и минимумы изохорной теплоемкости флюида. Такое рассмотрение выявляет физическую природу асимметрии кривой сосуществования жидкость—газ вблизи T_C и позволяет оценить вклад химического потенциала в расходимость двухфазной изохорной теплоемкости в критической точке.

Другой характеристикой СК-областей существования флюида является недавно предложенная линия Френкеля [15, 16]. В этом случае авторы включили учет коллективных колебательных движений молекул в рамках макроскопической модели Дебая. Признаком, разделяющим флюид на две области, выступает наличие или отсутствие поперечных волн на достаточно высоких частотах. Этот динамический признак введен на основании изучения неравновесных характеристик стекол, принципы описания которых экстраполированы на жидкое состояние. В районе этой линии меняются термодинамика, динамика и структура жидкостей. Ниже линии Френкеля жидкости «жесткие», тогда как над ней жидкости «газоподобные». Данная линия может рассматриваться как граница, разделяющая жидкость и СК-флюид в области сверхвысоких давлений, далекой от критической точки.

Приведенные примеры упрощенных подходов указывают на сложность изучения парожидкостных систем. Эти работы активно продолжаются уже более века, начиная от введения вириальных уравнений состояния. Завершая данный раздел, который иллюстрирует необходимость перехода к регулярным статистическим методам теории жидкости и растворов [17], приведем еще один путь интерпретации СК-флюидного состояния воды, основанный на концепции «энергетически предпочтительных вариаций ближнего окружения» [18]. По анализу экспериментальных данных авторы предположили, что, по крайней мере, в исследованной области параметров состояния критическая изотерма является границей существования бесконечного кластера связанных молекул, т.е. совпадает с перколяционным порогом. Это обстоятельство может оказаться важным для технологических задач, связанных с применением СК-воды.

Обсуждая вопросы применения статистической теории СК-флюидов, отметим, что в большинстве случаев сегодня считается достаточным ограничиться скейлинговым приближением [19—21], хотя выяснение природы критического состояния продолжается, и она остается в центре внимания макроскопических подходов. В теории скейлинга центральная величина теории T_C считается особой точкой; она берется из эксперимента. Вместе с тем, эти макроскопические подходы мало внимания уделяют эффектам ближнего порядка, которые, собственно, и определяют кинетику элементарных стадий и механизмы их протекания. Реакция реализуется в малом элементарном объеме, содержащем реагенты, и здесь особенно важны корреляции ближайших соседей. Это тот аспект, которому уделяется главное внимание в молекулярной теории на

основе модели решеточного газа (МРГ) [22, 23]. Расчет величины T_C тесно связан с эффектами корреляции. В то же время ее значения зависят от локальных корреляций и точности их описания. Для химической кинетики и процессов фазообразования важны локальные эффекты, влияющие на локальные активационные энергии/барьеры. Для согласования описания эффектов ближнего порядка и крупномасштабных флуктуаций была введена калибровочная функция [24—27], которая играет роль поправочной функции и позволяет получить квазиточные значения термодинамических функций и, соответственно, скоростей элементарных стадий. Альтернативным путем является разработка флуктуационной теории, которая исключает скейлинговые построения [28].

Следует также напомнить, что для успешной реализации химических превращений в СК-условиях необходимо смещаться по температуре вверх от T_C фазовых переходов первого рода как в твердых, так и в жидких фазах, поскольку вблизи критической точки замедляются процессы выравнивания плотности (затрудняются транспортные, или диффузионные, стадии), что это затрудняет течение многостадийных химических процессов [29—32].

Основной темой данной работы является обсуждение методов моделирования, которые были использованы в ходе изучения перечисленных ниже СК-флюидных процессов, и степень их адекватности специфике СК-флюидов. Стартуя от поставленных выше задач [1—4], последовательно обсуждаются примеры использования методов моделирования кинетики отдельных стадий и сложных процессов, составляющих большинство процессов в СК-флюидах, и термодинамических свойств СК-флюидов. Такое разделение объектов отражает надмолекулярный и молекулярный уровни, которые является традиционными при рассмотрении большинства физико-химических процессов. Равновесные характеристики описываются уравнениями на концентрации (или плотности) реагентов, тогда как неравновесные процессы описываются кинетическими уравнениями на изменения этих концентраций во времени. В зависимости от интенсивности перемешивания реагентов, рассматриваемые уравнения относятся к локальным объемам или ко всей системе в целом. Применение моделирования позволяет понять основные закономерности изучаемых процессов и дать рекомендации по детализации их изучения и прогноз на практическое использование.

Ниже рассмотрены примеры исследований СК-флюидных процессов, в которых либо использовались авторские модельные представления об изученных системах, либо были предложены известные методы моделирования из других областей знаний. То есть рассматриваются лишь публикации, в которых присутствует интерпретация в рамках каких-либо моделей. Первыми приводятся работы, посвященные неравновесным процессам, а затем — равновесным системам.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Будем условно разделять методы моделирования неравновесных процессов на следующие типы:

- кинетические уравнения процессов (отдельные реакции или несколько стадий);
- уравнения гидродинамики;

— уравнения диффузии;
 — феноменологические модели + описание распределения масс/кластеров по размерам.

Перечисленные ниже исследования показывают возможности их авторов проводить моделирование в рамках сформулированных выше направлений — это либо конкретные экспериментальные системы, либо классы хорошо известных процессов.

Кинетические уравнения процессов

Химический процесс: термическая изомеризация β -пинена при атмосферном давлении и в среде сверхкритического этанола

В работе [33] на основе анализа кинетических данных изучена реакционная способность β -пинена в реакции термической изомеризации при атмосферном давлении и в среде сверхкритического этанола (СКЭ) при 12,0 МПа. Для описания процесса составлены уравнения химической кинетики на основе закона Аррениуса, учитывающие образование основных продуктов превращения — β -мирцена, лимонена и 1(7),8-ментадиена с разными энергиями активации. Процесс моделируется для реактора идеального смешения [34, 35]. Показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными для обоих вариантов термолиза. Рассчитаны константы скорости (k_i) и энергии активации (E_i) для обоих процессов. Отмечено, что скорости реакций и активационные барьеры существенно выше для реакций в СКЭ. Обнаружен изокинетический эффект в каждом из вариантов термолиза β -пинена, рассчитаны соответствующие изокинетические температуры. Сделано заключение о сохранении механизма превращения при переходе от газофазных к сверхкритическим условиям, который приводит к увеличению скорости процесса с небольшим выигрышем в селективности.

Химический процесс: взрывное окисление эйкозана, бензола, нафталина и битума (остаток вакуумной дистилляции нефти) в H_2O/O_2 при СК условиях

В работе [36] экспериментально и численно исследованы кинетика и механизмы окисления эйкозана, бензола, нафталина и битума (остаток вакуумной дистилляции нефти) после впрыска в цилиндрический реактор со смесью H_2O/O_2 при начальных значениях температуры и давления в диапазонах 390 — 430 °С и 26,7—38,7 МПа, соответственно. Исходные концентрации реагентов составляли (в моль/л): до 0,92 (O_2); 0,52 (эйкозан); 0,36 (бензол); 0,15 (нафталин); 0,17 (битум — в расчете на условную молекулу $C_{10}H_{14,3}$); 7—20 (вода). Для всех веществ наблюдалось взрывное окисление. Предложены глобальные кинетические уравнения на основе известных подходов [37—39] для скорости тепловыделения при тепловом окислении бензола, нафталина и битума. Кинетические константы задавались в виде закона Аррениуса. Длительность скачка давления при окислении эйкозана составляла ~10 мс, что не позволило описать кинетику и механизмы процесса. Для бензола при низкой концентрации воды зарегистрирована последовательная смена механизмов окисления: тепловой, низкотемпературный цепно-тепловой и высокотемпературный цепно-тепловой. Определены значения эффективной энергии активации низкотемпературного (80 ± 7 кДж/моль) и высокотемпературного цепно-теплого (349 ± 30 кДж/моль) окисления бензола.

Уравнения гидродинамики

Теплоперенос: радиационно-кондуктивный перенос тепла в плоских слоях углеводородов

В работе [40] теоретически и экспериментально исследован радиационно-кондуктивный перенос тепла в плоских слоях углеводородов при суб- и СК-параметрах. Анализ выполнен с помощью уравнений гидродинамической теории, в том числе с использованием связи между скоростью распространения звука с коэффициентом теплопроводности [41].

Проведен анализ отношения эффективной теплопроводности флюида к ее кондуктивной части по приближенной модели Польшца в ее селективном варианте [42]. Показано, что за пределами узкой температурной области вблизи критической точки, где радиационная составляющая теплопроводности стремится к нулю, лучистый поток может достигать значений, сопоставимых по величине с кондуктивным. Выводы работы ориентированы на корректность проектирования оборудования в процессах деасфальтизации, фракционирования, выделения и очистки тяжелых нефтяных фракций, использующих пропан, пентан, гексан, толуол и другие вещества в суб- и СК- флюидном состоянии.

Теплоперенос: решение двух задач — о конвекции Рэлея—Бенара в горизонтальном слое при подогреве снизу и о нестационарном теплопереносе в замкнутом объеме при подогреве границ в СК-флюиде

Авторы [43] считают, что в настоящее время формируется новое научное направление — исследование механики и теплопереноса в околокритических средах [44—49]. Общие вопросы моделирования особенности теплопереноса в СК-флюидах рассматриваются на примере двух задач — конвекции Рэлея—Бенара в горизонтальном слое при подогреве снизу и нестационарного теплопереноса в замкнутом объеме при подогреве границ. Исследуется изоэнтропическое равновесие сжимаемой среды, подчиняющейся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Дано обобщение результатов расчетов и обсуждаются особенности конвективного переноса тепла для случая СК-флюидов за порогом устойчивости гидростатического равновесия. Для проведения расчетов были использованы полная система уравнений Навье—Стокса и уравнение состояния идеального газа (или газа Ван-дер-Ваальса). Представлены результаты численных и экспериментальных исследований релаксации неоднородностей плотности и температуры при изменении температуры стенок объема [50—52].

Уравнение состояния: расчет свойств компонентов смеси реальных газов — исходной топливно-воздушной смеси, присутствующей в камере сгорания при работе дизельного двигателя, и продуктов окислительных превращений в ней при 0,05—20 МПа и 280—3000 К

В работе [53] развиваются аналитические приближения для расчета свойств реальных газов (P — V — T -данные, термодинамические функции — внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, удельная теплоемкость), для компонентов смеси, присутствующей в камере сгорания при работе дизельного двигателя, в диапазоне давлений 0,05—20 МПа и температур 280—3000 К для использования в вычислительной гидрогазодинамике (CFD) при моделировании процессов, происходящих в двигателях. В первой части работы рассмотрены свойства

n -алканов от C_1 (метана) до n - C_{14} (неразветвленного тетрадекана), O_2 и N_2 , то есть компонентов исходной топливно-воздушной смеси и продуктов термического распада углеводородов топлива. В качестве уравнения состояния используются вириальное уравнение, уравнение Ван-дер-Ваальса, Редлиха—Квонга, Пенга—Робинсона и другие.

Во второй части работы [54] развиваются аналогичные аналитические приближения для расчета свойств реальных газов (P – V – T -данные, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, удельная теплоемкость) для компонентов смеси, присутствующей в камере сгорания при работе дизельного двигателя при 0,05–20 МПа и 280–3000 К — воды (пара), моно- и диоксида углерода и водорода. Также рассмотрены правила смешения, то есть расчета параметров сложных смесей. Аналитические приближения получены на основании доступных литературных данных и новых уравнений состояния для умеренно сжатых газов. В качестве первого приближения брались известные справочники [55–65], которые уточнялись для СК-флюидных условий. Полученные приближения довольно просты и поэтому могут применяться напрямую в CFD-расчетах.

Теплоперенос: тепловая гравитационная конвекция вблизи термодинамической критической точки при наличии температурных неоднородностей

В работе [66] рассмотрены продолжения работ по чистым СК-флюидам [67, 68] — обсуждаются основные закономерности тепловой гравитационной конвекции вблизи термодинамической критической точки, обобщающие их на случай двухкомпонентных систем, включая пористые материалы. Особые физические свойства СК-флюидов (сильное возрастание изобарной теплоемкости и коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости, стремление к нулю коэффициента температуропроводности при приближении к критической точке) приводят к особенностям конвективного течения и теплопереноса. Гидродинамическое поведение СК-флюидов характеризуется интенсификацией внутренних движений, уменьшением пространственного масштаба конвекции, формированием поршневого эффекта, временной многомасштабностью динамических и тепловых процессов, влиянием плотностной стратификации. Эти результаты описаны в рамках гидродинамических моделей, в которых общим является наличие температурных неоднородностей.

Физический процесс: нестационарное изоэнтропическое расширение в вакуум СК-флюидов; импульсное течения газа

В работе [69] была рассмотрена газодинамическая модель как динамическая часть задачи моделирования импульсной струи реального газа (см. также [70, 71]) для нестационарного изоэнтропического расширения в вакуум первоначально однородного сферического облака ван-дер-ваальсова газа. Эти условия являются исходными при анализе процесса перехода «клубок — глобула» в полимерных цепях в среде СК- CO_2 [72–74]. Получено автомодельное решение уравнений газовой динамики. Выполнен расчет параметров импульсной струи (плотности и температуры), моделирующий условия реального эксперимента [72, 73].

Вопросам моделирования процесса импульсного течения газа посвящен обзор [75]. В работе [76] выполнено моделирование процесса быстрого расширения

СК-раствора в рамках одномерной математической модели. Динамика процесса расширения из резервуара большого диаметра через микроканал с постоянным сечением описывается с учетом трения в виде системы уравнений сохранения массы, импульса и энергии [77].

Физико-химический процесс: зародышеобразование в процессе RESS

Термодинамические свойства бинарной системы раствора CO_2 —растворенное вещество описывается уравнением состояния Пенга—Робинсона [78]. Предложено решение системы из четырех связанных дифференциальных уравнений с известными начальными и геометрическими условиями. Исследовано влияние плотности СК-растворителя и геометрии расширительного устройства на размер получаемых в процессе RESS микрочастиц. Математическая модель позволила качественно анализировать процесс зародышеобразования [76].

Физический процесс: конформационный переход «клубок—глобула» в полимерах, растворенных в СК- CO_2

Работа [79] посвящена разработке подхода к поиску стратегии эксперимента по определению параметров конформационного перехода «клубок—глобула» цепей полимеров, растворенных в СК- CO_2 , на основе газодинамической модели расширения импульсной струи ван-дер-ваальсова газа [69]. Условие изоэнтальпийности процесса расширения струи замыкает систему уравнений газовой динамики уравнением изоэнтропы, которое включает в себя изохорную теплоемкость и термическое уравнение состояния газа как функцию плотности и температуры. Для использования условия постоянства изохорной теплоемкости при удалении от критической точки требуется определить структуру околокритической области. С этой целью авторы привлекают методики [80, 81], основанные на представлениях о термической устойчивости [82] и возрастании флуктуаций в околокритической области [83]. С учетом особенностей поведения CO_2 в околокритической области и изоэнтальпийности процесса расширения струи определены адекватные предложенной модели начальные условия в сопле, дизайн эксперимента (геометрия, размеры основных элементов установки, время действия импульсного клапана), обсуждаются возможные варианты проведения эксперимента и обработки его данных. В качестве примера приведены вычисления, выполненные для случая, соответствующего условиям экспериментов.

Уравнения диффузии

Диффузия: импрегнация полимерных пленок красителями из раствора в СК- CO_2

В работе [84] экспериментально исследована импрегнация пленок из ряда полимеров (полиарилат ДВ, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат, поликарбонат, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, хитозан) антрахиноновыми и азобензольными красителями из раствора в СК- CO_2 . Методом УФ-спектроскопии измерена растворимость этого красителя в СК- CO_2 в зависимости от давления при 35 и 40 °С. Для 35 °С при 13,8 МПа растворимость составила $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0,2 мас. %). Изучена кинетика диффузии дисперсного красителя Red 13 из раствора в СК- CO_2 в пленку полиарилата при 40 °С и 10 МПа и показано, что кинетическая кривая носит монотонный характер с выходом на плато. Полученные результаты рассмотрены в рамках теоретической модели

для СК-импрегнации на основе уравнения диффузии [85] и установлено, что они соответствуют описанному в модели случаю низкой растворимости функциональных добавок.

***Диффузия: сверхкритическая флюидная экстракция
семян масличных культур***

В работе [86] построена упрощенная математическая модель для описания СК-флюидной экстракции молотых семян масличных культур. В основу модели положена концепция сжимающегося ядра, внутри которого находится нерастворенное масло [87–90]. В процессе экстракции происходит диффузия масла от ядра к поверхности частицы по межклеточным каналам, в результате чего радиус частицы уменьшается. Модель сведена к системе двух гиперболических уравнений относительно основных характеристик процесса: концентрации масла во флюиде в макроскопических каналах зернистого слоя частиц семян и доли выработанных запасов масла в частицах. Соответствующая задача решена аналитически. Показано, что решение имеет структуру стационарной бегущей волны, распространяющейся с постоянной скоростью. Возможность применения модели для расчета реальных процессов экстракции подтверждена тестированием на известных экспериментальных данных для семян арахиса и томата при различных расходах СК-флюида и разной степени измельчения семян.

Модель [86] была использована в работе [91] для определения технологических параметров процесса СК-флюидной экстракции масличных культур. Проведенный качественный анализ уравнений и граничных условий модели [91] методами анализа размерностей и теории подобия выявили доминирующие процессы массопереноса в масштабах клетки, частицы и всего аппарата. Данные лабораторных исследований используются для калибровки математической модели процесса. Численная реализация модели позволяет экстраполировать результаты эксперимента на промышленные масштабы технологического процесса экстракции, что позволило сформулировать критерий оптимальности режимных параметров технологического процесса.

Близкая тема разрабатывалась в работах [92] на основе общей модели процесса СК-флюидной экстракции в рамках механики сплошных сред [93]. В ней проводится оценка влияния конвективной диффузии на кинетику СК-флюидной экстракции из бидисперсных слоев зерен. При выводе исходят из микроскопического баланса массы [94, 95], записанного для пространства поры зернистого слоя, заполненного раствором экстрагента и экстрагированных веществ. Гидродинамическое описание, как всегда, рассматривает процесс фильтрации в рамках приближения несжимаемой жидкости.

Межфазный массообмен описывается в рамках модели сжимающегося ядра. Полная система дифференциальных уравнений баланса макроскопических характеристик сведена к одномерной постановке и учитывает эффект конвективной диффузии вдоль основного направления фильтрации растворителя. Значения коэффициента конвективной диффузии вычислялись по известным из литературы корреляционным формулам для процесса фильтрации сверхкритического CO_2 , построенным по экспериментальным данным [96–98]. На основе построенной модели в ходе численного моделирования исследуется влияние конвективной диффузии на кинетику процесса при типичных лабораторных условиях экстракции. Показано, что текущее накопление экстракта,

рассчитанное в рамках модели, учитывающей конвективную диффузию, отличается от результатов расчетов с применением приближенного подхода, пренебрегающего этим макроскопическим эффектом, не более чем на 10 %. Аналогичное сравнение проведено для выходной концентрации целевых соединений; различие достигает 200 %.

В работе [99] продолжен анализ процесса СК-флюидной экстракции масла из молотых косточек абрикоса. Проведена оценка эффективных параметров процесса (коэффициент диффузии, концентрация насыщения масла в растворителе, исходное содержание масла в сырье) с использованием Байесовского подхода и метода Монте-Карло для марковских цепей. Показано, что в рамках модели сжимающегося ядра удовлетворительное описание указанных параметров существенным образом повышается при обработке данных, по крайней мере, двух экспериментов, отвечающих тонкому и грубому помолу.

Химический процесс: фронтальная полимеризация стирола в смеси с CO₂ в трубчатом реакторе при переходе в СК-состояние

В работе [100] исследована принципиальная возможность и условия проведения реакции фронтальной полимеризации стирола в смеси с диоксидом углерода. Отработана методика экспериментального определения условий перехода исследуемой смеси в СК-состояние. Установлены критические температуры при различных исходных соотношениях мономер : CO₂. Проведено математическое моделирование процесса термической полимеризации стирола в трубчатом реакторе на основе кинетических уравнений термopolyмеризации стирола [101] и уравнения рассматриваемой реакции в трубчатом реакторе непрерывного действия [102]. Введены максимальные упрощения на константы химических стадий и условия перемешивания для обеспечения возможности численного описания данного сложного процесса. Рассчитаны распределения температуры и концентрации по длине реактора, соответствующие переходу смеси стирол — диоксид углерода в СК-состояние.

Феноменологическая модель и распределения кластеров по размерам

Физический процесс: формирование пористых матриц на основе полилактида, пластифицированного диоксидом углерода, при быстром сбросе давления пластифицирующего агента

В работе [103] представлены экспериментальные данные о динамике квази-адиабатического расширения пены на основе полилактида, пластифицированного диоксидом углерода, формируемой при быстром сбросе давления пластифицирующего агента. Показано, что в интервале начальных значений давления агента, соответствующих переходу между его суб- и СК- состояниями, имеет место существенное увеличение конечного объема синтезируемых пористых матриц. Наблюдаемые особенности структуры синтезированных матриц на мезоскопическом уровне интерпретированы с использованием качественной модели, основанной на уравнении состояния для термодинамически равновесной пены, впервые предложенного С. Россом [104, 105]. Она учитывает знак инкремента удельной внутренней энергии пластифицирующего и вспенивающего агента при переходе из начального в конечное термодинамическое состояние вспениваемого полимера.

В работах [106, 107] тот же процесс проведен для аморфного D,L-полилактида, предварительно пластифицированного суб- или СК-CO₂ при постоянной

температуре (313,3 К) и различных давлениях (4–20 МПа), с последующим квази-изотермическим вспениванием при малых (0,005–0,05 МПа/с) скоростях сброса давления CO_2 . Установлено, что в случае пластификации полилактида в СК-области (при $P_{\text{CO}_2} > 8$ МПа) в ходе сброса давления имеет место переход от режима расширения полилактидной пены к ее коллапсу. С использованием уравнения состояния Росса, получен критерий такого перехода. Проведена интерпретация качественной модели, учитывающей зависимость свободной энергии зародышеобразования от положения отображающей точки системы полилактид– CO_2 на идеализированной фазовой диаграмме относительно бинадальной и спинодальной линий. Рассмотрены возможные сценарии разделения фаз в системе полилактид– CO_2 на стадии, предшествующей интенсивному развитию полимерной пены. Показано, что этот эффект обусловлен существенным увеличением коэффициента поверхностного натяжения полимера в процессе медленного уменьшения P_{CO_2} .

Анализ процесса вспенивания аморфного D,L-полилактида, пластифицированного суб- или СК- CO_2 , продолжен в [103]. Установлены закономерности, контролирующие кинетику образования зародышей газовых пузырей при сбросе давления CO_2 , и исследованы особенности процесса при медленном (квази-изотермическом) и быстром (квази-адиабатическом) сбросе давления. Рассмотрены возможные сценарии разделения фаз в системе полилактид– CO_2 на стадии, предшествующей интенсивному развитию полимерной пены.

Для данного процесса установлены следующие закономерности [108]:

- значения фактора расширения пены при квази-адиабатическом сбросе давления существенно ниже по сравнению с квази-изотермическим режимом вследствие значительной диссипации внутренней энергии системы полимер–вспенивающий агент из-за внутреннего трения в системе;

- при квази-изотермическом вспенивании наблюдается эффект «расширение — коллапс»;

- на промежуточной стадии между нуклеацией и интенсивным развитием пены рост зародышей пор в пластифицированном полимере имеет автомодельный характер.

Полученные результаты являются значимыми для выбора режимов вспенивания, обеспечивающих требуемые структурные характеристики синтезируемых высокопористых матриц, предназначенных для использования в регенеративной медицине и тканевой инженерии.

Физико-химический процесс: формирование частиц оксидов в водных флюидах

Исследованы процесс окисления массивных образцов алюминия суб- и СК-водой с образованием наночастиц $(\text{AlOOH})_n$ и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ и возможности моделирования кинетики данного процесса [109]. Образование мелкокристаллического корунда из гидроксида алюминия происходит в условиях индуцированного зародышеобразования в среде СК-водного флюида при 400 °С, начальном давлении 26,4 МПа и последующей продолжительной выдержке в среде синтеза. В работе нет явного моделирования кинетического процесса, но механизм процесса обсуждается на основе конечных распределений частиц по размерам, которые строились на основании анализа электронно-микроскопических фотографий. Обосновано использование логнормальной функции для описания распределения по размерам кристаллов синтезированного порошка корунда [110–114] и проанализирована возможность использования

зависимости от времени ее параметров для выявления маршрутов формирования кристаллов продукта [115, 116].

Установлено, что распределение частиц по размерам имеет четыре компонента, появление которых связано с различными маршрутами их формирования. Число компонентов распределения сохраняется в ходе последующей изотермической выдержки, но их параметры по-разному зависят от времени. Изменение долей компонентов при рекристаллизации, приводящее в целом к уменьшению среднего размера кристаллов, объяснено отличиями в подвижности структуры кристаллов разных компонентов. Сделан вывод о различии состояния корунда во вновь образованных кристаллах и наращенного на частицы индуцирующей добавки.

Физико-химический процесс: формирование частиц металлов, а также структур различного типа в полимерных и пористых материалах, эффекты самосборки и самоорганизации в поле непрерывного лазерного излучения

Другой пример роли СК-флюида в процессах формирования наночастиц приведен в обзоре авторов [117] по исследованиям процессов формирования металлических наночастиц (серебра и золота), а также структур различного типа в полимерных и пористых материалах, в основе которых лежат эффекты самосборки и самоорганизации в поле непрерывного лазерного излучения. Большинство экспериментов проводили либо с СК-СО₂, насыщенным предшественниками металлов, либо с находящимися в этой среде образцами. Синтезированы структуры из наночастиц металлов в полимерах и пористых стеклах различного типа: периодические структуры микронного и субмиллиметрового масштаба; слоистые структуры из наночастиц с необычно малым периодом (около 90 нм); филаментные, кольцевые структуры и островковые пленки из наночастиц. Установлены некоторые закономерности и механизмы формирования как самих наночастиц, так и структур из них в зависимости от длины волны лазерного излучения. Представлены новые результаты по методике получения композитных пористых пенообразных материалов на основе наночастиц серебра и полимерных матриц, в которой сочетаются индуцированное лазером «рисование» пористых структур, их пропитка соединениями-предшественниками с помощью СК-флюидных технологий и последующее их восстановление до металлов.

Физико-химический процесс: влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании керамики

Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании (ХС) керамики исследовано в работе [118]. Аналогично непрямой динамическим методом на основе анализа изображений, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа, исследовано влияние механического давления на изменение распределения кристаллов по размерам при обработке оксида цинка в водной среде в присутствии активирующей добавки ацетата цинка или хлорида аммония. Сравниваются результаты обработки ZnO при 220–296 °С в процессах ХС и в аналогичных условиях без приложения механического давления в автоклаве. Сделан вывод, что добавки в реакционную среду влияют на скорость обмена молекулами воды между водной средой и водой, связанной в структуре ZnO,

активируют твердофазную подвижность и перераспределение массы между кристаллами. Механическое давление усиливает эффект активации твердофазной подвижности и приводит к увеличению вероятности коалесценции кристаллов и росту размера зерна керамики при холодном спекании. При термопаровой обработке без приложения механического давления преобладает поверхностное растекание. Предложен механизм влияния водной среды на перенос массы и изменение дисперсного состава при рекристаллизации порошка ZnO с образованием новых мелкодисперсных кристаллов, отличающихся по свойствам от кристаллов исходного порошка.

Физико-химический процесс: использование метода СК-антирастворителя (SAS) на начальной стадии синтеза железо-иттриевого граната

Влияние СК-условий продемонстрировано на примерах процессов синтеза и фазообразования железо-иттриевого граната (ЖИГ, $Y_3Fe_5O_{12}$) с использованием на начальной стадии метода СК-антирастворителя (SAS) [119]. Показано, что воздействие СК- CO_2 на раствор ацетатов соответствующих металлов в квазиравновесном состоянии приводит к образованию твердых растворов солей с аномально высокой подвижностью элементов структуры. Это позволяет формировать прямым образом, без появления переходных оксидов, равновесную фазу твердого продукта (ЖИГ) при температурах гораздо более низких, чем при твердофазном синтезе, что обусловлено значительным понижением энергии активации. Процесс качественно интерпретируется с позиций термодинамики и кинетики твердофазных переходов.

Транспортные свойства: теория и моделирование транспортных свойств флюидов в критической и сверхкритической областях

В обзоре [120] рассмотрены экспериментальные основы и некоторые аспекты теории и моделирования транспортных свойств (теплопроводность, вязкость, коэффициент термодиффузии) флюидов в критической и сверхкритической областях. Подробно проанализирована информация о критической аномалии теплопроводности (теория и эксперимент). Приведена краткая историческая справка о первых экспериментах по изучению теплопроводности в критической области, выполненных, главным образом, российскими исследователями. Рассмотрены особенности измерения теплопроводности в критической области и различные интерпретации ее критических аномалий. Обсуждены различные подходы к описанию критической аномалии транспортных свойств СК-флюидов, в первую очередь, кроссоверный подход. Показана возможность представления критических аномалий теплопроводности, описываемых на основе теории связанных мод динамических критических явлений, в упрощенном варианте с двумя критическими амплитудами и с одним «cutoff» параметром qD (граничным значением волнового числа), характерным для конкретного флюида. На основе принципа соответственных состояний разработана процедура определения этих специфических параметров. Это позволило разработать универсальный способ описания критических аномалий транспортных свойств СК-флюидов. В импульсном эксперименте обнаружены условия, при которых аномалии свойств не проявляются.

Равновесные системы

Заметная часть работ, рассмотренных в данном разделе, выполнена с позиции изучения общих закономерностей физической химии в области СК-флюидов

(четыре группы собраны в хронологической последовательности). Наряду с этим также рассматриваются равновесные подсистемы конкретных процессов.

Равновесие в многокомпонентных системах: растворимость компонентов биодизельного топлива в СК-СО₂

Цель работы [121] — исследование взаимной растворимости метиловых эфиров кислот рапсового масла (МЭРМ) и диоксида углерода в СК-состоянии, как на стадии синтеза МЭРМ, так и при их выделении из реакционной смеси и очистке [5]. В работе использовалось двухпараметрическое уравнение состояния Пенга—Робинсона [122], широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах жидкость—СК-флюид с модификациями параметров, предложенных в работе [123]. Показана возможность эффективного выделения целевых продуктов из реакционной смеси, полученной в реакции переэтерификации, и их очистки в среде СК-СО₂.

Термодинамическое прогнозирование фазовых диаграмм: фазовые равновесия в двойных и более сложных системах, образованных компонентами разной летучести

В работе [124] дан обзор исследований фазовых равновесий в двойных и более сложных системах, образованных компонентами разной летучести. Появление СК-флюидных равновесий наблюдается иногда не только при температурах выше критической точки наиболее высокотемпературного нелетучего компонента, но и при существенно более низких температурах — ниже температуры плавления нелетучего компонента, но обязательно выше критической температуры летучего компонента. Эти исследования проводятся методом топологической трансформации фазовых диаграмм, что позволяет не только построить систематику полных фазовых диаграмм двойных систем, но и осуществлять вывод жидкофазных (флюидных) и полных фазовых диаграмм тройных систем «летучий—два нелетучих». Анализ теоретически выведенных диаграмм состояния тройных систем и результатов их экспериментальных исследований позволил сформулировать некоторые общие закономерности фазового поведения в области гетерогенизации СК-флюидов. Этот метод был широко распространен, когда молекулярные расчеты еще не были общедоступны. Его удобство основано на возможности последовательной трансформации экспериментальных данных в малой окрестности от достоверно измеренных термодинамических параметров. Однако при трансформациях со значительными изменениями параметров системы возникает риск нарушения монотонности изменения термодинамических величин и, следовательно, корректного построения фазовых диаграмм. Проблема использования данного метода заключается в том, что сама термодинамика есть описание равновесных экспериментальных данных и в ней не заложена априори возможность какого-либо их предсказания (последнее часто делается с привлечением феноменологических уравнений состояния).

Этот же метод используется в работе [125] при рассмотрении особенностей фазовых равновесий в тройных смесях с одним летучим компонентом и областью гомогенных СК-флюидов в одной из бинарных подсистем (с двумя конечными критическими точками p и Q). Показано, что гетерогенизация СК-флюидов, распространяющихся в тройную систему из пограничной двойной подсистемы типа $2d'$, начинается с моновариантных критических явлений в

насыщенных растворах ($ж_1=ж_2-тв$) или ($г=ж-тв$), которые, проходя через экстремальные параметры температуры или состава, образуют такие особые критические равновесия, как двойные конечные критические точки DCE ($ж_1=ж_2-тв$, $г=ж-тв$, $ж_1=ж_2-г$) или двойные гомогенные точки DHP ($ж_1=ж_2-тв \leftrightarrow г=ж-тв$). Тройные невариантные критические точки ($ж_1=ж_2=г$, $ж_1=ж_2-г-тв$ и $ж_1=г-ж_2-тв$) возникают при пересечении моновариантных критических и некритических кривых.

В работе [126] исследованы фазовые равновесия и критические явления в системе $Na_2SO_4-Na_2B_4O_7-H_2O$, в которой пограничными подсистемами являются $Na_2B_4O_7-H_2O$ (1-й тип с расслаиванием растворов) и $Na_2SO_4-H_2O$ (2-й тип) при 350–460 °С и давлении до 100 МПа. Показано существование двух трехфазных областей ($ж_1-ж_2-тв$), примыкающих к двум водно-солевым подсистемам и разделенных флюидной областью, при температурах от 440 °С — критическая точка Q ($ж_1=ж_2-тв$) двойной системы 2-го типа — до ~455 °С, когда наблюдается объединение этих областей. Трехкомпонентная система характеризуется наличием двух критических кривых в насыщенных растворах, исходящих из различных критических точек двойной подсистемы 2-го типа — $г=ж-тв$ (из точки p) и $ж_1=ж_2-тв$ (из точки Q). Эти кривые заканчиваются в конечных тройных критических точках — pR ($г=ж_1-ж_2-тв$) и QN ($г-ж_1=ж_2-тв$) соответственно, между которыми имеет место четырехфазное равновесие ($г-ж_1-ж_2-тв$), существующее согласно визуальным наблюдениям в запаянных кварцевых ампулах в интервале температур 350–380 °С.

Термодинамические характеристики: роль параметра Кричевского в исследовании термодинамических свойств бесконечно разбавленных водных растворов вблизи критической точки чистой воды

Роль параметра Кричевского [127] в исследовании термодинамических свойств бесконечно разбавленных водных растворов (БРР) вблизи критической точки чистой воды объясняется в работе [128]. Приведен обзор результатов экспериментальных исследований. На основе анализа фазовых диаграмм и имеющихся данных о критических линиях рассчитаны значения параметра Кричевского для водных растворов углеводов, спиртов, солей, газов и т. д. Полученные данные для параметра Кричевского использованы для исследования термодинамических и структурных свойств БРР в критической и сверхкритической областях.

Термодинамические характеристики: изохорная теплоемкость азеотропной бинарной смеси $C_2H_5OH-H_2O$

В работе [129] была измерена изохорная теплоемкость (C_V) азеотропной бинарной смеси $C_2H_5OH-H_2O$ (мольная доля этанола 0,8554, объемная концентрация 96 %) вдоль различных околочритических изохор в интервале от 234,8 до 391,1 кг/м³ при температурах между 439,3 и 521,5 К. Исследовано 16 изохор — 4 «паровых» и 12 «жидких». Интервал измерений охватывал одно- и двухфазные области в окрестности кривой сосуществования жидких и газовых фаз при до- и сверхкритических параметрах состояния. Измеренные значения теплоемкости (C_{VS}), температуры (T_S) и плотности (ρ_S) на кривой сосуществования вблизи критической точки (КТ) позволили определить значения критических параметров (T_C , ρ_C) смеси $C_2H_5OH-H_2O$ указанного состава. Полученные экспериментальные значения C_V и T_S , ρ_C насыщенной

жидкости были проанализированы и интерпретированы в рамках теории изоморфизма критических явлений смесей и модели расширенного скейлинга для того, чтобы точно определить значения критических амплитуд асимптотических и неасимптотических членов для теплоемкости (A_0^\pm) и плотности (B_0) на кривой сосуществования. Рассчитаны значения характеристических параметров (K_1 , K_2 , τ_1 , τ_2 , $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$) смеси $C_2H_5OH-H_2O$ на основе анализа поведения критических кривых. Показано, что теплоемкость данной смеси вблизи КТ ведет себя как теплоемкость чистого вещества. Такое поведение теплоемкости данной системы также предсказывается на основе анализа поведения критических линий.

Уравнение состояния: моделирование уравнения состояния вблизи критической точки

Моделирование уравнения состояния вблизи критической точки представлено в работе [130]. Предложено новое объединенное уравнение состояния, описывающее P – ρ – T -данные ${}^4\text{He}$ и SF_6 в интервале приведенных плотностей $-1 < \Delta\rho < 1$, где $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, и приведенных температур $-0,3 < \tau < 0,3$, где $\tau = (T - T_c)/T_c$, включая критическую область. Безразмерное объединенное уравнение $P(\rho, T)$ записано в явных функциях от ρ и T , включает регулярное уравнение состояния, аппроксимирующее экспериментальные данные вне критической области, непараметрическое масштабное уравнение состояния, адекватно описывающее P – ρ – T -данные вблизи критических точек, и кроссоверную функцию, гладко комбинирующую два разных уравнения состояния. В качестве кроссоверной функции перехода предложена классическая экспоненциальная функция гашения флуктуаций плотности и температуры, характерных для критической области и затухающих при удалении от критической точки. В качестве регулярной части объединенного уравнения были взяты два разных уравнения состояния:

– предлагаемое в данной статье новое кубическое уравнение состояния с пятью системно-зависимыми константами, три из которых связаны условиями в критической точке;

– физически обоснованное уравнение состояния Каплуна–Мешалкина с семью подгоночными константами, три из которых также связаны критическими условиями, для описания данных в указанных пределах, включая жидкость [131].

В качестве скейлинговой части объединенного уравнения состояния взято непараметрическое масштабное уравнение состояния [132] в виде явной функции переменных $\Delta\rho$ и τ_c тремя системно-зависимыми константами, предложенное авторами. В объединенном уравнении состояния выполняются условия $(\partial P/\partial v)_T = 0$ и $(\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0$ в критической точке, имеется бинодаль и спинодаль, как и в классических уравнениях состояния. Аппроксимация наиболее точных данных по ${}^4\text{He}$ и SF_6 новым уравнением показывает, что уравнение правильно описывает P – ρ – T -данные с погрешностью по давлению $\pm 0,5\%$.

Термодинамика сложных реакционных смесей: математические модели и расчетные методы в решении задач по термодинамике многокомпонентных и многофазных сложных реакционных смесей

Математические модели и расчетные методы, полученные авторами при решении конкретных исследовательских задач по термодинамике многокомпонентных и многофазных сложных реакционных смесей, изложены в работе

[133]. Рассмотрены особенности химического и фазового равновесия таких смесей в идеально-газовом приближении и с учетом неидеальности (через функции фугитивности на базе уравнений состояния [134, 135]). Для многофазных систем изучены условия устойчивости равновесных фаз. Для модельных смесей заданного химического состава приведены результаты расчета характерных фазовых диаграмм, линий бинодали и спинодали, предложена новая интерпретация математической модели для локализации критической точки многокомпонентной смеси заданного состава. Для решения сложных нелинейных систем уравнений, являющихся основой рассматриваемых математических моделей, предложена новая интерпретация известного, классического метода гомотопии. Отдельно рассмотрены некоторые аномалии фазовых портретов и критических кривых, которые необходимо учитывать при выборе (планировании) условий экспериментов, при расчете химических процессов и параметров реакторов. На примере конкретных многокомпонентных неидеальных смесей показана возможность расчета термодинамических и теплофизических свойств (энтропии, энтальпии и теплоемкости, теплового эффекта реакции, адиабатического разогрева). Отмечается, что кубические уравнения состояния вполне пригодны для прогнозирования отклонений этих свойств от идеальногазового состояния и их аномалий в окрестности критической точки смеси.

Термодинамика абсорбции (растворения): сорбция метана и этана асфальтенами при СК-температурах и высоких давлениях

В работе [136] предложено термодинамическое описание сорбции метана и этана асфальтенами, входящими в состав нефтегазоконденсатных месторождений. Экспериментальные исследования по сорбции газов показывают, что основная часть газов поглощается за счет процесса их растворения в асфальтенах. Подход сформулирован по аналогии с задачей о растворимости газа в жидкости. Учет поглощения газов приводит к построению для сорбированного газа усредненного уравнения состояния, идентичного по форме уравнению разбавленного раствора Вант-Гоффа. Подход авторов позволил предложить эффективный термодинамический метод расчета сорбции компонентов природного газа асфальтенами в диапазоне сверхкритических температур и давлений, соответствующих условиям практической добычи газа.

Термодинамика растворения и сепарации фракций полимеров: сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена с участием СК-СО₂

В работе [137] изучена сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) торговой марки «ФОРУМ®» в СК-СО₂ в статическом режиме при 318–383 К и 10–70 МПа. Для всей исследованной области значений давлений и температур наблюдали поведение, типичное для систем «твердое вещество—СК-СО₂»: с ростом давления и температуры растворителя концентрация в нем низкомолекулярных фракций УПТФЭ увеличивалась. Экспериментальные данные интерпретировали с помощью трех подходов, связывающих растворимость вещества с плотностью СК-флюида, моделей Чрастиля [138], Бартла [139] и Мендеза—Сантьяго [140]. Установлено хорошее согласие экспериментальных зависимостей с предсказываемыми на основе моделей Бартла и Мендеза—Сантьяго.

Термодинамические характеристики: фазовое поведение и возможные гетерогенные флюидные равновесия в системах СК-вода—органический загрязнитель

В работе [141] на основе современных представлений о «глобальных фазовых диаграммах» [142] бинарных смесей развиваются методы анализа, систематизации и прогнозирования глобального фазового поведения и возможных гетерогенных флюидных равновесий в системах СК-вода—органический загрязнитель. Данная часть работы проводится на основе молекулярной модели [143] (что отличает ее от работы [124]). Во второй части работы экспериментально исследованы фазовые равновесия некоторых классов органических соединений (полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, полихлорированные дибензо-диоксины и фураны, а также некоторые пестициды) в СК-воде. На основе полученных корреляций с коэффициентом распределения органических веществ в расслаивающихся смесях «октанол—вода» (K_{ow}) определен параметр бинарного взаимодействия k_{12} в одножидкостной модели смеси. Получены аналитические выражения для предсказания азеотропных состояний бинарных смесей и дана оценка появления азеотропии в водных растворах органических соединений. Приведены результаты расчетов фазовых равновесий и критических кривых для ранее не изученных органических загрязнителей в сверхкритической воде.

Результаты экспериментального исследования P — ρ — T -зависимости бинарных смесей вода—азот, вода—углеводород, вода—спирт и спирт—углеводород в диапазоне параметров, включающем критическое и сверхкритическое состояния, приведены в [144]. Для описания эксперимента использованы полиномиальные уравнения. Установлены ранее не известные особенности их термодинамического поведения, которые представляют интерес для теории растворов и важны для технологических и конструкционных расчетов. Авторы рекомендуют для оценки критических параметров смесей вода—спирт и n -алканы—спирт использовать математическое описание работ [145, 146]. Обоснована возможность применения данных смесей для повышения эффективности различных технологических процессов.

Равновесие в многокомпонентных системах: растворимость стирола в СК- CO_2

Анализ возможных причин существующих различий в значениях растворимости стирола в СК- CO_2 , полученных с использованием динамического (проточного) метода проведен в [147]. В работе приведены результаты экспериментального исследования растворимости стирола в СК- CO_2 с использованием статического метода измерения и усовершенствованной динамической ячейки, а также представлена математическая формулировка описания экспериментальных данных по растворимости. Моделирование выполнено с использованием уравнения Пенга—Робинсона и трех подгоночных параметров в модификации работы [148]. Проанализировано влияние полимеризации стирола в условиях эксперимента на результаты измерений при повышенных давлениях.

Равновесие в многокомпонентных системах: экстракция компонентов отходов процесса эпоксицирования пропилена СК- CO_2

Экстракция компонентов отходов процесса эпоксицирования пропилена СК- CO_2 исследована в [149]. С использованием динамического (проточного)

метода исследованы растворимости стирола, фенола, метилфенилкарбинола, ацетофенона, этилбензола, пропиленгликоля и комплекса молибдена с трилоном Б в СК-СО₂. Полученные данные описаны в рамках уравнения Пенга—Робинсона (версия [150]). Приведены результаты эксперимента по экстракции органических компонентов из отхода процесса эпоксицирования олефинов ОАО «Нижекамскнефтехим», анализа состава полученного экстракта и его исследования в качестве катализатора процесса эпоксицирования.

Равновесие в многокомпонентных системах: растворимость антрацена и ибупрофена в СК-СО₂

Изучена растворимость антрацена и ибупрофена в СК-СО₂ [151]. Создана экспериментальная установка, позволяющая измерять растворимость твердых веществ и жидкостей в СК-флюидах в широком диапазоне температур и давлений. Получены данные о растворимости антрацена при 318,1 К и 328,1 К и ибупрофена при 313, 323 и 333 К в интервале давлений 10—30 МПа. Дано математическое описание растворимости ибупрофена в СК-СО₂ по уравнению состояния Пенга—Робинсона и критических параметров, рассчитанных по методике [152]. Получены параметры бинарного взаимодействия для системы СК-СО₂—ибупрофен.

Термодинамические характеристики: аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов и их смесей

В работе [153] дана аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов (кислород, азот, водяной пар, оксид углерода, диоксид углерода, водород) в широком диапазоне плотности и температуры, и газовых смесей, с которыми обычно приходится иметь дело при расчетах газодинамических процессов, включая горение и детонацию, а также в задачах внутренней баллистики. Полученные уравнения состояния содержат семь параметров и имеют погрешность в среднем менее 1 % при температурах от 500 до 2000—2500 К и при плотностях вплоть до критической (см. также [53, 54]). Влияние диссоциации и ионизации, существенное в окрестности верхней границы температур при малых плотностях может быть учтено дополнительно.

Термодинамические характеристики: модели, которые удовлетворяют масштабной теории критических явлений и описывают термодинамические свойства вещества на линии насыщения

В работе [154] рассматриваются модели, которые удовлетворяют масштабной теории критических явлений и описывают термодинамические свойства F вещества на линии насыщения: плотность жидкости (ρ_l), плотность газа (ρ_g), параметр порядка (f_s), средний диаметр пограничной кривой (f_d), давление (P_S). Модели имеют вид уравнений $F = f(\tau, D, C)$, где $\tau = (T_S - T)/T_C$, $D = (\alpha, \beta, T_C, \rho_C, P_C, \dots)$, T_C , ρ_C и P_C — параметры (температура, плотность и давление соответственно) критической точки, α — скейлинговые показатели, C — регулируемые коэффициенты. Авторами разработаны комбинированные модели $f(\tau, D, C)$ для описания указанных свойств ряда соединений (CH₄, NH₃, SF₆, вода, метанол, этанол, диэтиловый эфир, фреоны R134a, R143a и R236ea). Для поиска коэффициентов C привлечены экспериментальные данные, которые охватывают широкий диапазон температур, включающий область критической точки. На основе полученных уравнений выполнены прикладные расчеты,

в том числе сделаны оценки первой и второй производных от давления насыщения по температуре в критической области.

Термодинамические характеристики: термические свойства бинарной системы *n*-пентан—вода

В работе [155] экспериментально исследованы термические свойства бинарной системы состава *n*-пентан : вода = 1 : 4 (по массе) при 303—674 К до давлений 60 МПа в широком диапазоне плотностей вдоль девять различных изохор. Исследования охватывают область фазовых равновесий углеводородная жидкость—пар и водная жидкость—пар. Получены линии фазовых равновесий и критические точки этой системы, построены фазовые диаграммы. Авторы привлекают качественную характеристику для интерпретации своих данных в виде соответствия фазовой диаграммы III типа согласно классификации Скотта и Ван Конненбурга [156].

Термодинамические характеристики: (*P*— ρ —*T*)_x-зависимости для двойных растворов вода—алифатический спирт в около- и сверхкритическом состояниях

Приведены зависимости между давлением, плотностью, температурой и составом двойных растворов вода — алифатический спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) в около- и сверхкритическом состояниях, полученные на пьезометрической установке методом определения сжимаемости [157]. Показано, что термодинамическая поверхность (*P*— ρ —*T*)_x или (*Z*— ρ —*T*)_x для экспериментальных данных [135, 158—162] в СК-состоянии удовлетворительно описывается полиномиальным уравнением состояния в форме разложения фактора сжимаемости в ряды по степеням плотности и температуры (средняя относительная погрешность 0,83 %):

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} \frac{a_{ij} \omega^j}{\tau^j},$$

где $\omega = \rho_m / \rho_{m_c}$, $\tau = T / T_C$, ρ_m — плотность рассматриваемой смеси, ρ_{m_c} — критическая плотность смеси.

Термодинамические характеристики: критические явления жидкость — газ в системе *n*-гексан—вода

Критические явления жидкость—газ в системе *n*-гексан—вода исследованы в работе [163]. На адиабатическом калориметре проведены исследования изохорной теплоемкости системы при 300—600 К в интервале мольных долей воды 0,256—0,935 и в широком диапазоне плотностей. Полученные экспериментально критические кривые фазового равновесия жидкость—пар описаны уравнением, соответствующим теории критических явлений [164].

Термодинамические характеристики: термические и калорические свойства в двухфазной (жидкость—пар) и СК-областях для смесей воды со спиртами *C*₁—*C*₃

Приведены результаты расчета термических и калорических свойств (диаграммы состояния) в двухфазной (жидкость—пар) и СК-областях для смесей воды с метанолом, этанолом и *n*-пропанолом [165] с использованием полиномиального уравнения состояния — разложения фактора сжимаемости в ряды по степеням приведенных плотности ($\omega = \rho / \rho_c$) и температуры ($\tau = T / T_C$), описывающего экспериментальные (*P*— ρ —*T*)_x-зависимости со средней относительной погрешностью 1,2 %, как в работе авторов [157].

Равновесие в многокомпонентных системах: растворимость пальмитата аммония в СК-СО₂

Растворимость пальмитата аммония (ПА), являющегося потенциальным гидрофобизатором тканей, в СК-СО₂ исследована в динамическом режиме при 308,15–333,15 К и 10,0–35,0 МПа в работе [166], а в [167] — в чистом и модифицированном ацетоном и диметилсульфоксидом СК-СО₂ при 318,2 и 328,2 К в диапазоне 10,0–32,5 МПа, также в динамическом режиме. В обоих случаях экспериментальные данные по растворимости ПА описаны с использованием уравнения состояния Пенга—Робинсона в модификации [122]. Приведены результаты импрегнационной обработки различных видов хлопковой ткани пальмитатом аммония в среде СК-СО₂ с целью придания им водоотталкивающих свойств. Определен краевой угол смачивания обработанных образцов и показано возрастание их гидрофобности.

Термодинамические характеристики: термодинамические свойства смеси антрацен—СО₂ в СК-области

Проведено исследование некоторых термодинамических свойств смеси антрацен—СО₂ в СК-области состояния в рамках изучения возможностей экстракционной регенерации катализаторов СК-СО₂ [168]. Представлены данные по растворимости антрацена в чистом и модифицированном (5 мас. % диметилсульфоксида) СК-СО₂, теплоемкости антрацена и смеси антрацен—СО₂, а также теплоте растворения антрацена в СК-СО₂. Растворимость антрацена в СК-СО₂ удовлетворительно описывается с использованием уравнения состояния Пенга—Робинсона [122,169].

Равновесие в многокомпонентных системах: растворимость тротила в чистом и модифицированном СК-СО₂

Исследована растворимость тротила в чистом и модифицированном СК-СО₂ при 308,15–333,15 К и 10–35 МПа [170]. Экспериментальные данные описаны с использованием уравнения Пенга—Робинсона в версии [122, 123]. Представлены результаты извлечения тротила экстракцией СК-СО₂ из образцов жесткого сгорающего картуза и показана эффективность этого процесса. Кинетика экстракционного извлечения тротила описывается моделью [171].

Равновесие в многокомпонентных системах: растворимость дифениламина в СК-СО₂

Растворимость дифениламина в СК-СО₂ исследована на установке циркуляционного типа при 323 К и 10,0–35,0 МПа [172]. Экспериментальные данные также описаны уравнением Пенга—Робинсона. Представлены результаты по извлечению спирто-эфирной смеси из образцов охотничьего пороха марки «Сунар 308WIN» экстракцией СК-СО₂. Определены параметры процесса, отвечающие максимальному сохранению дифениламина в порохе, показана его эффективность.

Термодинамические характеристики: влияние метода определения давления насыщенных паров вещества на точность описания его растворимости в СК-флюиде

Исследовано влияние метода определения давления насыщенных паров вещества на точность описания его растворимости в СК-СО₂ [173]. Показано, что

в большинстве случаев расчетные методы Клапейрона, Ли—Кеслера, Риделя, Фроста—Колкуорфа—Тодоса и Риделя—Планка—Миллера не позволяют описывать экспериментальные данные с приемлемой (до 10—12 %) точностью. Точность описания растворимости существенно возрастает при использовании давления насыщенных паров в качестве второго подгоночного параметра в дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия. Предложено использовать описанный подход для косвенного определения давления насыщенных паров через описание растворимости вещества. Показано, что значения давления насыщенных паров, полученные этим методом, в большей степени соответствуют экспериментальным данным, чем полученные указанными расчетными методами.

Термодинамические характеристики: критические и сверхкритические явления в бензоле

Критические и сверхкритические явления в бензоле рассмотрены в работе [174]. Для более точного определения одно- и двухфазных теплоемкостей при постоянном объеме (C_{V1} и C_{V2} , соответственно), плотности (ρ_S), температура в точке фазового перехода (T_S) на кривой сосуществования жидкость—газ бензола измерения были проведены в непосредственной близости от температуры фазового перехода жидкость—газ и критической точки (T_S , ρ_S). Измеренные вдоль критической изохоры значения C_{V1} и C_{V2} и плотности на линии насыщения со стороны жидкости (ρ_S') и пара (ρ_S'') вблизи критической точки были использованы для точного определения теоретически важных асимптотических критических амплитуд (A_0^+ и B_0) и связанных с ними амплитуд других термодинамических свойств и их универсальных соотношений, а также для определения значения параметра асимметрии a_3 (параметра теории «завершенного» скейлинга [175]) и параметра b_2 сингулярного диаметра кривой сосуществования [176]. Экспериментально определенные асимптотические критические амплитуды (A_0^+ и B_0 , индивидуальные параметры вещества), были использованы для проверки и подтверждения предсказывающей способности универсальных соотношений, описывающих зависимость критических амплитуд от ацентрического фактора ω , на основе обобщенного принципа соответственных состояний [177]. Измеренные значения C_{V2} как функция удельного объема V вдоль различных изотерм в двухфазной области были использованы для определения температурных производных давления насыщенных паров d^2P_S/dT^2 и химического потенциала $d^2\mu/dT^2$, и оценки параметра Янг-Янг аномалии Rm для бензола. Определены вклады давления насыщенных паров ($C_{VP} = V_{CT} d^2P_S/dT^2$) и химического потенциала ($C_{V\mu} = -Td^2\mu/dT^2$), в сингулярность экспериментально наблюдаемого значения полной двухфазной теплоемкости $C_{V2} = C_{V\mu} + C_{VP}$.

Термодинамические характеристики: использование уравнения состояния Пенга—Робинсона и закона смещения Мухопадхьяи и Рао в задачах моделирования растворимости

Уравнение состояния Пенга—Робинсона и закона смещения Мухопадхьяи и Рао [121—123] активно использовались в задачах моделирования растворимости при исследовании:

— фазовой диаграммы системы СК- CO_2 —моноэтиловый эфир диэтиленгликоля на изотермах 308, 318 и 323 К [178];

- фазового равновесия в системе пропиленгликоль—пропан/бутан;
- растворимости пропиленгликоля в пропан-бутановой смеси в СК-состоянии на изотермах 403, 423 и 443 К [179];
- фазового равновесия бинарной системы вода—пропан/бутан при 403—443 К и 5,28—20,66 МПа;
- системы вода—пропан/бутан (установлен V тип фазового поведения) [180];
- фазового равновесия в бинарной системе декалин—СО₂ на изотермах 313 и 333 К в диапазоне давлений 2—15 МПа (установлен II тип фазового поведения) [181].

Термодинамические характеристики: изохорная теплоемкость как ключевое термодинамическое свойство вещества в исследовании критических и сверхкритических явлений

В работе [182] дан обзор результатов подробного анализа роли изохорной теплоемкости, как ключевого термодинамического свойства вещества, в исследовании критических и сверхкритических явлений и анализируется наблюдаемое в эксперименте поведение этой величины и других связанных с ней термодинамических свойств флюидов. Приводится справка о роли и вкладе научных школ России в экспериментальное исследование изохорной теплоемкости в критической области при разработке неклассической (скейлинговой) теории. Обсуждается роль новых экспериментальных исследований двухфазной изохорной теплоемкости вблизи критической точки в разработке «завершенной» теории скейлинга. Данная теория позволяет понять физическую природу асимметрии кривой сосуществования жидкость—газ вблизи критической точки и оценить вклад химического потенциала в расходимость двухфазной изохорной теплоемкости в критической точке. В обзоре также уделено внимание роли изохорной теплоемкости в определении линии Видома, которая определяет границы сосуществования жидко- и газоподобных фаз в СК-флюидах.

Микроскопический уровень

Моделирование рассмотренных выше систем, свойств и процессов преимущественно осуществляется методами химической кинетики и гидродинамическими моделями, которые оперируют с идеальными моделями реакционных систем. В тоже время, равновесные модели отражают неидеальность газовых и жидких смесей (т.к. идеальные модели не отвечают СК-условиям), поэтому здесь имеется определенное противоречие между моделями кинетики и равновесия. Напомним, что в рамках закона действующих масс такого противоречия нет [4], т.к. для идеальных моделей всегда выполняется условие перехода кинетического процесса в равновесное состояние системы.

Для учета неидеальности реальных растворов в СК-флюидных процессах помимо полуфеноменологических уравнений состояния (их список из 14 вариантов представлен в работе [157]) привлекается метод молекулярной динамики (МД), который в явном виде учитывает все межмолекулярные взаимодействия и позволяет использовать более точное описание энергетических характеристик взаимодействия между всеми компонентами смесей. Этот метод дает наиболее детальную информацию о взаимных распределениях молекул и интерес к его использованию не снижается. Также приведены

работы по расчету энергии квантово-химическими методами на микроуровне и по микродинамике, определяемой по данным колебательной спектроскопии (данные оптической спектроскопии не обсуждаются — они относятся к надмолекулярному уровню).

Свойства на микроскопическом уровне: моделирование свойств воды в суб- и сверхкритических условиях методом молекулярной динамики

В работе [183] для моделирования воды в суб- и сверхкритических условиях использован потенциал взаимодействия, учитывающий неэлектростатическую составляющую водородной связи. Методом МД рассчитаны функции радиального распределения, внутренняя энергия, топологические характеристики сетки водородных связей и времена их жизни в различных точках СК-области фазовой диаграммы. Проанализировано влияние параметров состояния (температура, давление, плотность системы) на структурные и динамические свойства воды.

Свойства на микроскопическом уровне: анализ структурных и динамических характеристик смеси метанол—вода в до- и сверхкритическом состояниях

Методом МД проводится анализ структурных и динамических характеристик смеси метанол—вода в до- и сверхкритическом состояниях [184]. Исследована область концентрации, соответствующая максимуму теплоемкости этой смеси при нормальных условиях. Показано, что для сверхкритического раствора метанола в воде при концентрациях вне области максимума теплоемкости наблюдается практически полное разрушение собственной структуры воды; однако в области, соответствующей этому максимуму, наблюдается относительная ее стабилизация.

Свойства на микроскопическом уровне: селективная сольватация молекул гидроксibenзойных кислот метанолом в среде СК-СО₂

В работе [185] методом МД исследована селективная сольватация молекул гидроксibenзойных кислот (*o*-, *m*- и *n*-гидроксibenзойной, протокатеховой, галловой, сиреневой) и гидроксикоричных кислот (*n*-кумаровой, кофейной) полярным соразтворителем (метанол) в среде СК-СО₂ при 318 К, плотности 0,7 г/см³ и концентрации метанола 3,5 мольн. %. Предметом изучения являются локализация соразтворителя в ближайшем окружении растворенного вещества, образование кластеров соразтворителя вокруг его молекул, число и характер водородных связей между молекулами растворенного вещества и соразтворителя, особенности структуры водородносвязанных комплексов, связанные с молекулярным строением растворенного вещества (количеством и расположением гидроксильных групп, замещением гидроксильных водородов метильными фрагментами, наличием этиленовой группы).

Свойства на микроскопическом уровне: моделирование структуры водных растворов этанола, фенола и *o*-метоксифенола

Тем же методом МД проведено моделирование [186] структуры водных растворов этанола, фенола и *o*-метоксифенола (гваякола) при концентрации растворенного вещества 2 мас.% в NVT-ансамбле при плотностях 0,997 и 0,133 г/см³, отвечающих нормальным (298 К, 0,1 МПа) и СК (673 К, 23,0 МПа) условиям. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии отдельных компонентов

в растворах, функции радиального распределения для расстояний между атомами кислорода молекул воды, расстояний между атомами кислорода гидроксильных групп и расстояний между центрами масс молекул фенолов. Проведен анализ кластеризации растворенных молекул. Сопоставлены структурные особенности растворов в нормальных и СК-условиях. Полученные данные указывают на неоднородность растворов, в которых могут существовать кластеры разного состава и структуры. Установлено, что при нормальных условиях происходит кластеризация до семи молекул этанола и фенолов, в СК-условиях обнаружены димеры. Показано различие формирования гидратных оболочек этанола по сравнению с фенолами: при нормальных условиях вокруг молекул этанола образуются стабильные оболочки из молекул воды; для фенолов сольватные оболочки оказываются нестабильными, выражена тенденция к образованию кластеров.

Свойства на микроскопическом уровне: моделирование структуры водных растворов кониферилового спирта

В работе [187] выполнено моделирование структуры водных растворов кониферилового спирта (КС) в NVT-ансамбле методом классической молекулярной динамики при концентрации растворенного вещества 2 мас. %, при плотностях, отвечающих нормальным (298 К, 0,1 МПа) и сверхкритическим (673 К, 23 МПа) условиям состояния растворителя. Установлено, что при нормальных условиях в рассматриваемой системе все молекулы КС объединяются в единый агломерат. В сверхкритических условиях в структуре водно-органического раствора преобладают одиночные молекулы КС.

Свойства на микроскопическом уровне: конформационные равновесия ибупрофена в вакууме и в СК-СО₂

Методами квантовой химии и МД моделирования проведено изучение конформационных равновесий ибупрофена в вакууме и в СК-СО₂ [188]. Установлено, что в СК-СО₂ образуется 12 различных конформаций ибупрофена, две из которых соответствуют структуре молекулы в кристаллической решетке первой и второй полиморфных форм. Показано, что силовое поле GAFF позволяет получать характеристики конформеров, практически совпадающие с получаемыми при квантово-химических расчетах в приближении B3LYP/cc-pVTZ.

Химический процесс: карбоксилирование бензола и его производных, мезитилена, дуrolа и ферроцена в присутствии кислот Льюиса в среде СК-СО₂; квантово-химический расчет пути реакции карбоксилирования бензола

Изучена реакция прямого карбоксилирования бензола и его производных PhX (X = Me, Br, Ph, OPh, OMe), а также мезитилена, дуrolа и ферроцена в присутствии различных кислот Льюиса (AlCl₃, FeCl₃, ZrCl₄, ZnCl₂) в среде СК-СО₂ [189]. Показано, что во всех случаях вторичные превращения протекают быстрее по сравнению с первичной реакцией образования карбоновой кислоты. Для детально изученной системы AlCl₃/CO₂/толуол найдены оптимальные условия образования *n*-толуиловой кислоты. На примере системы AlCl₃/CO₂/бензол с использованием программы PRIRODA выполнен квантово-химический расчет пути реакции карбоксилирования, найдены ее разрешенные маршруты.

Термодинамические характеристики: расчет свободной энергии сольватации производных 1,2,4-тиадиазола в СК-СО₂ методом теории функционала плотности

На основе теории классического функционала плотности представлены результаты расчета свободной энергии сольватации для ряда производных 1,2,4-тиадиазола в СК-СО₂ при 308,15; 318,15 и 328,15 К [190]. Основываясь на полученных данных, определены значения растворимости выбранных соединений. Обнаружена корреляция между величиной квадрупольного момента молекулы соединения и его свободной энергией сольватации.

Свойства на микроскопическом уровне: локальная молекулярная подвижность полисульфона и поликарбоната до и после обработки в среде СК-СО₂

Метод ИК-Фурье спектроскопии конформационных зондов использован для изучения локальной молекулярной подвижности полисульфона и поликарбоната до и после обработки в среде СК-СО₂ [191]. Определены температуры и направление вторичных релаксационных переходов. Проанализировано влияние обработки в среде СК-флюида на температуры вторичных релаксационных переходов и на разности энтальпий конформаций молекул-зондов.

Свойства на микроскопическом уровне: модель кластеризованной бинарной среды для описания аномального поведения оптических свойств в среде СК-СО₂

В работе [192] предложена модель кластеризованной бинарной среды, описывающая аномальное поведение линейных (функция Лоренца—Лоренца) и нелинейных (нелинейный показатель преломления) оптических свойств в среде СК-СО₂. С помощью компьютерного моделирования молекулярной динамики СО₂ верифицирована справедливость данной модели, описывающей аномальное поведение нелинейного показателя преломления СК-СО₂ в окрестности линии Видома, обусловленное кластеризацией.

Неидеальность реакционной среды и модель решеточного газа

Приведенные выше примеры описания характеристик микроскопического уровня могут быть также описаны другими статистическими методами. Среди них кратко остановимся на упомянутой выше модели решеточного газа (МРГ), которая представляет собой модель микроскопического уровня с дискретным распределением частиц в пространстве [22, 23]: объем системы разбивается на ячейки, которые могут быть заняты частицами или свободны. Частицы внутри ячейки могут иметь свои внутренние степени свободы поступательного, вращательного и колебательного движений. Такой подход позволяет рассматривать любые агрегатные состояния (пар, жидкость, твердое) и их границы раздела фаз с учетом неидеальности реакционных систем, в том числе и СК-флюидные системы [193].

Такого рода модели используются для расчета как равновесных характеристик, в том числе для построения уравнений состояния, так и скоростей элементарных стадий многостадийных процессов. Здесь важно отметить ту особенность описания равновесных и неравновесных характеристик в МРГ, что она обеспечивает построение таких самосогласованных выражений, которые оперируют единичными молекулярными параметрами и в первую очередь — параметрами

межчастичного взаимодействия [23, 194]. Кроме того, молекулярные модели демонстрируют качественное отличие от формальных обобщений традиционных методов термодинамики для неидеальных смесей, использующей понятия о коэффициентах активности. Введение коэффициентов активностей для активированного комплекса скоростей стадий [195, 196] искажает смысл теории абсолютных скоростей реакций [27, 197, 198].

Современные возможности моделирования кинетики процессов в СК-условиях представляет теория абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем [23, 194]. Эта теория учитывает межмолекулярные взаимодействия, которые меняют эффективную энергию активации элементарных стадий, что позволяет ей описывать скорости элементарных стадий для произвольных температур и плотностей реагентов в разных фазах. Она использовалась в широкой области изменения параметров состояния (давления и температуры) при расчете элементарных бимолекулярных реакций и диссипативных коэффициентов в СК-условиях. Проведены расчеты обобщенных зависимостей в рамках закона соответственных состояний для коэффициентов сжимаемости, вязкости и теплопроводности чистых веществ, а также для бинарных смесей (коэффициенты сжимаемости, самодиффузии, взаимной диффузии и вязкости). Продемонстрировано влияние плотности и температуры на скорости элементарных стадий в СК-условиях, на эффективные энергии активации реакций, коэффициенты диффузии и сдвига, а также на константы равновесия адсорбции [193]. Молекулярные модели могут различаться видом эффективных параметров межчастичного взаимодействия и способами уточнения этих моделей за счет учета различий в размерах, вкладов колебательных движений компонентов, а также за счет повышения точности описания эффектов корреляции.

Все уравнения состояния и построения для диссипативных коэффициентов, указанные выше, были обобщены на сложные пористые материалы, в которых реализуются как фазовые, так и СК-состояния [27]. Стенки пор формируют внешние поля, внутри которых распределяются пар и жидкость, а также внутри которых возможно протекание химических/каталитических реакций. На базе этих «походов» была сформулирована микроскопическая гидродинамика [27]. Точно также методы, разработанные для процессов формирования новых фаз [199], естественным образом отражают процессы, реализуемые в СК-условиях.

Общая тенденция разработок кинетических уравнений в МРГ позволила сформулировать общие подходы к трехагрегатным системам [199, 200] и с единых позиций рассматривать самые разнообразные процессы. К ним относятся часто встречающиеся в СК-флюидах процессы изменения фазового состояния материалов под влиянием как самого флюида, так и при сопутствующих химических реакциях. В качестве примера отметим разработку основ молекулярной модели набухания полимерных матриц под влиянием СК- CO_2 [201, 202]. В этой работе изложен метод построения кинетических уравнений процессов набухания полимерной матрицы при сорбции низкомолекулярных молекул на базе МРГ. Несмотря на актуальность проблемы, до настоящего времени не существует полной молекулярной теории набухания полимеров в СК-флюидах.

Давно отмечено [203], что по точности расчета всех термодинамических характеристик, исключая структурные свойства, МРГ не уступает методам

Монте-Карло, молекулярной динамики и интегральным уравнениям. По точности МРГ теория не уступает, а по быстродействию не менее, чем на 2—4 порядка превосходит расчеты методом молекулярной динамики.

Дать подробный обзор работ в многочисленных областях приложений МРГ не представляется возможным. Современные молекулярно-статистические подходы на основе МРГ [23, 27, 194, 199] применяются для моделирования:

- характера распределения компонентов гетерогенных систем и их фазовых диаграмм в широком диапазоне изменения температур и давлений;
- химических реакций синтеза неорганических и органических соединений, включая иницирование и рост полимерных цепей;
- процессов адсорбции;
- катализа;
- роста кристаллов;
- стадий транспорта через разнообразные пористые материалы, мембраны и тонкие пленки;
- реологических свойств молекулярных и полидисперсных систем и других аспектов физико-химической механики, и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные направления в области сверхкритических флюидных технологий развиваются неравномерно. Так, сепарационные технологии с использованием в качестве СК-флюида диоксида углерода — экстракция растительного, минерального и животного сырья, очистка широкого круга матриц и материалов, сушка аэрогелей, хроматографическое выделение отдельных веществ из многокомпонентных смесей — получили гораздо более широкое практическое распространение, чем другие не менее интересные и потенциально эффективные направления.

Кроме сепарационных процессов с использованием СК-СО₂ стоит отметить еще одно направление технологий — формирование частиц, получение мелкодисперсных порошков различной природы или с использованием сброса давления (RESS), или переосаждения, например в СК-СО₂ (SAS). Это направление бурно развивается в последние годы.

Огромное поле применений СК-флюидов — в собственно химических процессах, в которых происходит превращение молекул, — развивается несравнимо более медленно. Это процессы, в которых в качестве СК-флюида используется СО₂ (чаще как среда проведения химической реакции), или СК-вода, или СК-аммиак. Экспериментальные исследования таких процессов связаны с многими техническими трудностями, но именно химия с участием СК флюидов наиболее интересна и перспективна с точки зрения разработки новых типов технологий.

На сегодня практически все работы по моделированию развития процессов во времени используют традиционные уравнения химической кинетики для идеальных реакционных систем. Методы моделирования на основе гидро- и газодинамических моделей представляют собой модели сплошной среды, которые ранее были разработаны для других процессов вне области СК-флюидного состояния. При анализе равновесий основное внимание уделяется расчетам растворимости компонентов в разных версиях процессов экстракции. Для них привлекаются более современные методы моделирования на

основе метода МД, которая отражает неидеальность системы; в дополнение к методу МД привлекаются методы квантовой химии для расчета текущих энергий на траектории изменения системы.

Отдельным вопросом является привлечение к моделированию неидеальных реакционных систем и процессов в СК-флюидах методов описания в рамках современной статистической термодинамики (на основе МРГ). Такие модели молекулярного уровня необходимы для описания перехода от лабораторных условий к промышленным, т.к. они позволяют осуществить масштабный переход от локальных процессов в малых объемах к макроскопически распределенным системам.

Вопросы масштабирования особенно важны для сепарационных процессов, в частности экстракции, сейчас остро необходимо моделирование «по объему». На основании данных, полученных на первом шаге масштабирования — например, при переходе от экстракционного сосуда объемом 100 мл до 1 л — необходимо смоделировать (в том числе определить размер и конфигурацию) промышленную установку заданной производительности и спрогнозировать при этом возможные выходы экстракта, разброс или интервал содержания основных его компонентов. Помимо всего прочего, для этого необходим учет влияния параметров экстрагента (температуры, давления, плотности) и их градиентов в аппарате на количество и качество получаемого продукта.

Для процессов получения дисперсных материалов на данном этапе наиболее актуальны вопросы прогнозирования размера получаемых частиц (распределение по размерам) и их морфологии в зависимости от параметров проведения процесса (температура, давление). А для технологии SAS — дополнительно физико-химических характеристик органического растворителя (растворимости в СК-антирастворителе, давления паров, вязкости, зависимости этих параметров от температуры), в котором растворено микронизируемое вещество. Для всех флюидных технологий представляет интерес построение моделей фазовых переходов (фазовых диаграмм) многокомпонентных смесей.

Основы разработанных подходов на базе модели решеточного газа (МРГ) могут быть применены для:

- оценки характерных времен для стадии набухания полимерных матриц под воздействием СК-СО₂;
- моделирования синтеза дисперсных частиц в объемных флюидных фазах, как процесса роста новой фазы;
- анализа кластеризация частиц, роли температуры и других факторов, влияющих на размер кластера;
- анализа концентрационных эффектов с учетом молекул СК-флюида и реагентов при разных их мольных соотношениях, стерических характеристик молекул, влияния компонентов смеси на критическую температуру и на величины констант равновесий и скоростей реакций;
- выявления факторов, влияющие на кинетику химических реакций и константы равновесия в пористых системах в присутствии СК-среды, особенно специфической роли энергетического потенциала стенок для процессов роста новой фазы в порах и на поверхностях твердых тел в СК-условиях;
- влияния перехода системы через критические точки в объемной фазе и внутри пористых тел на процессы с учетом вовлечения молекул СК-флюида в химические реакции, транспорт в порах, отвод тепла и т.д.

Разработанные математические модели обеспечивают выход на уровень моделирования равновесных состояний, скоростей реакций, транспортных характеристик и замедленных релаксационных процессов в трех агрегатных состояниях.

Для задач процессов с участием СК-флюидов теория позволяет исследовать влияние плотности и температуры на все перечисленные процессы, в частности на скорости элементарных реакций, процессы адсорбции в пористых материалах, вязкость флюида, деформируемость материалов и т.д., по сравнению с обычными условиями при низких температурах и атмосферном давлении [198].

СПИСОК ЛИТРАТУРЫ

1. *Зеленугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
2. *Лунин В.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 3.
3. *Тёмкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 11. С. 1312.
4. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
5. *Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Билалов Т.Р., Яруллин Р.С.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 66.
6. *Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 2. № 3. С. 5.
7. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констант Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
8. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
9. *Недоступ В.И., Галькевич Е.П.* Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. Киев: Наукова думка, 1986. 196 с.
10. *Недоступ В.И.* // Технические газы. 2009. № 6. С. 37.
11. *Kutney M., Reagan M., Smith K.A., Tester J.W. and Herschbach D.R.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. No 40. P. 9513.
12. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. No 11. P. 3521.
13. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. No 16. P. 8474.
14. *Абдулагатов И.М., Скрипов П.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 1. С. 34.
15. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н.* // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 11. С. 1137.
16. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2014. Т. 9. № 2. С. 40.
17. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 3. С. 429..
18. *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
19. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
20. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
21. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 304 с.
22. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 482 с.
23. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254
25. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // Известия РАН. Серия хим. 2002. № 9. С. 1531.
26. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // Langmuir. 2004. V. 20. No 12. P. 6041.
27. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2012. 624 с.

28. Мартынов Г.А. // Теоретическая и математическая физика. 2004. Т. 139. № 2. С. 307.
29. Лифшиц И.М. // Журн. exper. и теорет. физики. 1939. Т. 9. С. 481.
30. Фишер И.З. Проблемы многих тел и физика плазмы. М.: Наука, 1967. 204 с.
31. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1963. 68 с.
32. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова Ю.Э., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973. 360 с.
33. Чибиряев А.М., Ермакова А., Кожевников И.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 66.
34. Чибиряев А.М., Ермакова А., Кожевников И.В., Сальникова О.И., Анисеев В.И. // Известия РАН. Сер. хим. 2007. Т. 56. № 6. С. 1188.
35. Kolicheski M.B., Cocco L.C., Mitchell M. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 80. No 1. P. 92.
36. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 83.
37. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. 1958. М.: Изд-во АН СССР. 686 с.
38. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 502 с.
39. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 95 с.
40. Гумеров Ф.М., Аляев В.А., Михайлова С.Н., Панфилович В.К., Ле Нейдр Б. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 3.
41. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования. Т. 2. / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук. М.: Мир. 1971. 308 с.
42. Poltz H. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1965. V. 8. No 4. P. 515.
43. Емельянов В.М., Горбунов А.А., Леднев А.К., Никитин С.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 71.
44. Boukari H., Shaumeyer J.N., Driggs M.E., Gammon R.W. // Phys. Rev. A 1990. No 4. P. 2260.
45. Polezhaev V.I., Emelianov V.M. Gorbunov A.A. // J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 1998. Vol. 15. Suppl. II. 159 p.
46. Soboleva E.B. // Phys. Rev. 2003. V. 68. P. 042201.
47. Zappoli B., Carles P. // Eur. J. Mech. B. Fluids. 1995. Vol. 4. No 1. P. 41.
48. Горбунов А.А., Полежаев В.И., Соболева Е.Б. // Труды научной конференции «Развитие идей Н.В. Колчина в математике и механике». М.: ИПМех РАН. 2001. С. 46.
49. Gorbunov A.A., Polezhaev V.I., Soboleva E.B. // Adv. Space Res. 2002. V. 29. No 4. P. 581.
50. Полежаев В.И., Власюк М.П. // Доклады АН. 1970. Т. 195. № 5. С. 1058.
51. Горбунов А.А., Никитин С.А., Полежаев В.И. // Механика жидкости и газа. 2007. № 5. С. 30.
52. Емельянов В.М., Леднев А.К., Никитин С.А. // Труды IV российской национальной конференции по теплообмену. 2006. Т. 3. С. 97.
53. Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 56.
54. Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 3.
55. Справочник по физико-химическим свойствам индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.
56. Варгафтик Н.Б. Справочник по термическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз. 1963. 721 с.
57. Haywood R.W., Matthewman J.H. Enthalpy – Entropy Diagram of Steam. Cambridge Univer/Press. 1968.
58. JANAF Thermochemical Tables. 2nd ed. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Washington. DC 1970.
59. Ривкин С.Л., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1975. 84 с.

60. Reid R.C., Prauznitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. 3rd ed. McGraw-Hill. 1977.
61. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
62. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства этана. М.: Изд-во стандартов, 1982. 231 с.
63. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Цымарный В.А. Термодинамические свойства пропана. М.: Изд-во стандартов, 1989. 304 с.
64. Термодинамические свойства *n*-пентана /сост. Абдулагатов И.М. и др. М.: Изд-во стандартов, 1990. 54 с.
65. Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Герасимов А.А. Термодинамические свойства нормального гексана. М.: Изд-во стандартов, 1990. 278 с.
66. Соболева Е.Б. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 4. С. 62.
67. Полежаев В.И., Соболева Е.Б. // Природа. 2003. № 10. С. 17.
68. Soboлева E.B. // Ann. New York Academy of Sciences. 2009. Vol. 1161. P. 117.
69. Лазарев А.В., Татаренко К.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 1. С. 59.
70. Sun L., Kiselev S.B., Ely J.F. // Fluid Phase Equilibrium. 2005. Vol. 233. P. 204.
71. Mirels H., Mullen J.F. // Am. Institute of Aeronautics and Astronautics. 1963. Vol. 1. P. 569.
72. Socero M.J., Martin A., Mattea F., Varona S. // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 546.
73. Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2014. Т. 9. № 3. С. 66.
74. Татаренко К.А., Лазарев А.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 4. С. 4.
75. Чекмарев С.Ф. Импульсные течения газа в сверхзвуковых соплах и струях. Новосибирск: Изд-во ИТ СО АН СССР, 1990. 342 с.
76. Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 43.
77. Lele A.K., Shine A.D. // Am. Institute of Chemical Engineers J. 1992. Vol. 138. No 5. P. 742.
78. Peng D.Y., Robinson D.B. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15. P. 58.
79. Лазарев А.В., Татаренко П.А., Татаренко К.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 4. С. 3.
80. Николаев П.Н. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43.
81. Николаев П.Н. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3.
82. Семенченко В.К. // Chem. Eng. 1966. Vol. 10. No 4. P. 471.
83. Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. No 3. P.1341.
84. Саид-Галиев Э.Е., Горнов Е.А., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Гамзадае А.И., Хохлов А.Р. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 69.
85. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: МГУ. 1999. 477 с.
86. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 20.
87. Goto M., Roy B., Hirose T. // J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 128.
88. Spricigo C.B., Bolzan A., Pinto L.T. // Am. Appl. Res. 2001. Vol. 31. P. 397.
89. Tezel A., Hortacsu A., Hortacsu O. // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 19. P. 3.
90. Machmudah S., Sulaswatty A., Sasaki M., Goto M. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 39. P. 30.
91. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 3. С. 39.
92. Саламатин А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 41.
93. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
94. Whitaker S. // AIChE Journal. 1967. Vol. 13. P. 420.
95. Gray W., Hassanzadeh S.M. // Int. J. Multi phase Flow. 1989. Vol. 15. No 1. P. 81.
96. Funazukuri T., Kong Ch., Kagei S. // J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 13. P. 169.
97. Yu D., Jackson K., Harmon T.C. // J. Chem. Eng. Sci. 1999. Vol. 54. P. 357.
98. Suzuki M., Smith J.M. // Chem. Eng. J. 1972. Vol. 3. P. 256.
99. Саламатин А.А., Халиуллина А.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 92.

100. Бутаков А.А., Костин А.Ю., Шатунова Е.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 16. № 2. С. 65.
101. Hui A. W., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. Vol. 16. P. 749.
102. Бутаков А.А., Максимов Э.И., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 1978. № 1. С. 62.
103. Зимняков Д.А., Баграташвили В.Н., Ювченко С.А., Славнецков И.О., Калачева А.В., Ушакова О.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 14.
104. Ross S. // Ind. Eng. Chem. 1969. Vol. 61. No 10. P. 48.
105. Aref H., Vainchtein D.L. // Physics of Fluids. 2000. Vol. 12. No 1. P. 23.
106. Зимняков Д.А., Епифанов Е.О., Калачева А.В., Минаев Н.В., Минаева С.А., Попов В.К., Самородина Т.В., Славнецков И.О., Ушакова Е.В., Ушакова О.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 1. С. 112.
107. Зимняков Д.А., Попов В.К., Минаев Н.В., Епифанов Е.О., Паренаго О.О., Здражевский Р.А., Верещагин Д.А., Ушакова О.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 2. С. 27.
108. Зимняков Д.А., Алонова М.В., Ушакова Е.В., Ушакова О.В., Попов В.К., Минаев Н.В., Минаева С.А., Епифанов Е.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 27.
109. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 4.
110. Bergmann R.B., Bill A. // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310. P. 3135.
111. Lokovic K.S., Bergmann R.B., Bill A. // Mater. Res. Soc. Proc. 2010. Vol. 1245. P. A16-07.
112. Bill A., Bergmann R.B. // Symposium DD – artificially induced crystalline alignment in thin film and nanostructures. 2011. Vol. 6. P. 1308. DOI: 10.1557/opl.2011.506.
113. Калинин А.П., Манойлов В.В., Приходько О.А. // Научное приборостроение. 2014. Т. 24. № 4. С. 38.
114. Heintzenberg J. // Aerosol Science and Thechnology. 1994. V. 21. Is. 1. P. 46.
115. Стеценко М.А. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2014. Вып. 49. С. 93.
116. Vanerjee S., Menkiel B., Ganipra L.C. // Appl.Phys.B. 2009. No 2—3. P. 571.
117. Рыбалтовский А.О., Аракчеев В.Г., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Цыпина С.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 47.
118. Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 17.
119. Соколов И.Е. Ефремова Е.И., Боева Н.М., Ерофеева А.Р., Колобанов А.И., Сигов А.С., Фомичев В.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 3. С. 73.
120. Абдулагатов И.М., Скрипов П.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 4. С. 3.
121. Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Билалов Т.Р., Якушев И.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 89.
122. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. No 32. P. 922.
123. Dohrn R., Brunner G. // Proceeding of the 3-rd Inter. Symp. on Supercritical Fluids, Strasburg (France). 1994. Vol. 1. P. 241.
124. Валяшко В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 10.
125. Валяшко В.М., Урусова М.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 2. С. 28.
126. Урусова М.А., Валяшко В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 2. С. 67.
127. Кричевский И.Р. // Журн. Физ. Химии. 1967. Т. 41. С. 1332.
128. Абдулагатов А.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 20.
129. Полихрониди Н.Г., Абдулагатов И.М., Батырова Р.Г., Степанов Г.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 67.
130. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 3. С. 13.
131. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Докл. АН. 2003. Т. 392. № 1. С. 48.

132. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М.: Наука, 1976. 584 с.
133. Ермакова А., Чибиряев А.М., Кожевников И.В., Анисимов В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 1. С. 18.
134. Sandler S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics/ 3rd ed. John Wiley & Sons Ink.: New York, 1999.
135. Рид Р., Прауэниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Изд. 3-е, пер. и допол. Л.: Химия, 1982. 592 с.
136. Вульфсон А.Н., Скибицкая Н.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 16.
137. Вopilов Ю.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Бузник В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 4.
138. Chrastil J. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 20. P. 3016.
139. Bartle K.D., Clifford A.A., Jafar S.A. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 20. P. 713.
140. Mendez-Santiago J., Teja A.S. // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 156. P. 501.
141. Артеменко С.В., Крийгсман П., Мазур В.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 2. С. 4.
142. Furman D., Griffiths R.B. // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 17A. P. 1139.
143. Soave G. // Chem. Eng. Sci. 1972. Vol. 27. P. 1197.
144. Базаев А.Р., Базаев Э.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 3. С. 15.
145. Базаев Э.А., Базаев Ф.Р., Абдурашидова А.А. // Теплофизика высоких температур, 2009. Т.47. № 2. С. 215.
146. Базаев Э.А., Базаев Ф.Р. Сборник науч. тр. межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Махачкала 7–10 сентября. 2009. С. 204.
147. Тухватова А.Т., Каюмов Р.А., Хайрутдинов В.Ф., Сагдеев А.А., Саримов Н.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Вольфсон С.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 4. С. 43.
148. Van Ness H.C., Abbott M.N. // AIChE Journal. 1979. Vol. 25. No 4. P. 645.
149. Каюмов Р.А., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М. // СКФ-ТП, 2012. Т. 7 № 1. С. 3.
150. Тухватова А.Т. // Вестник Казанского гос. техн. ун-та. Казань. 2009.
151. Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 80.
152. Klinciewicz K.M. // AIChE Journal. 1984. No 30. P. 137.
153. Кузнецов Н.М., Дубровский А.В., Фролов С.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 1. С. 25.
154. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30.
155. Расулов С.М., Исаев И.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 1. С. 3.
156. Van Konynenburg P. H., Scott R.L. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1980. Vol. 298. No A1442. P. 495.
157. Базаев А.Р., Карабекова Б.К., Абдурашидова А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 2. С. 11.
158. Новиков И.И. Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1965. 263 с.
159. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. В 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
160. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов В.Л., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
161. Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А. // Теплофизика высоких температур. 1967. Т. 5. № 2. С. 265.
162. Шпильрайт Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248 с.
163. Безгомонова Е.И., Расулов А.Р., Степанов Г.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2014. Т. 9. № 3. С. 13.
164. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 108 с.

165. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 1. С. 35.
166. Захаров А.А., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 2. С. 60.
167. Захаров А.А., Jaddoa Ameer Abed, Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 2. С. 39.
168. Jaddoa Ameer Abed, Захаров А.А., Билалов Т.Р., Накипов Р.Р., Габитов И.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 4. С. 18.
169. Liesmann G., Schmidt W., Reiffarth S. Data compilation of Saechsische Ollefinwerke Boehlen. Germany 1995. P. 46.
170. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Гатина Р.Ф. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2016. Т. 11. № 4. С. 17.
171. Lucas S., Calvo M.P., Garcia-Serna J., Palencia C., Cocero M.J. // *J. Supercrit. Fluids*. 2007. Vol. 41. No 2. P. 257.
172. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Гатина Р.Ф. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 1. С. 40.
173. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019, Т. 14. № 2. С. 40.
174. Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г., Абдулагатов И.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019. Т. 14. № 2. С. 73.
175. Fisher M.E., Orkoulas G. // *Phys. Rev.* 2000. Vol. 85. P. 696.
176. Cerdeirina C.A., Orkoulas G., Fisher M.E. // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 116. P. 040601.
177. Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulagatov I.M., Huber M.L. // *Int. J. Thermophys.* 2013. Vol. 34. P. 191.
178. Билалов Т.Р., Завьялова Н.Б., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019. Т. 14. № 4. С. 27.
179. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Ганиев А.А., Мазанов С.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020. Т. 15. № 2. С. 79.
180. Билалов Т.Р., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2022. Т. 15. № 1. С. 66.
181. Хабриев И.Ш., Гильмутдинов И.М., Яруллин Л.Ю., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2022. Т. 15. № 3. С. 78.
182. Абдулагатов И.М., Скрипов П.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020. Т. 15. № 1. С. 34.
183. Ведь О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2007. Т. 2. № 2. С. 55.
184. Ивлев Д.В., Дышин А.А., Киселев М.Г., Елисеева О.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2007. Т. 2. № 2. С. 70.
185. Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Одинцова Е.Г., Петренко В.Е. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 2. С. 24.
186. Алексеев Е.С., Богдан Т.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020, Т. 15. № 1. С. 103.
187. Богдан Т.В., Петренко В.Е., Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Богдан К.В., Богдан В.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. Т. 16. № 2. С. 44.
188. Федорова И.В., Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т. 10. № 3. С. 49.
189. Шляхтин А.В., Вацадзе С.З., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Забалов М.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2012. Т. 7. № 1. С. 21.
190. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Шаймухаметова Э.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2013. Т. 8. № 2. С. 4.
191. Каликин Н.Н., Будков Ю.А., Колесников А.Л., Крестьянинов М.А., Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020. Т. 15. № 3. С. 103.
192. Мареев Е.И., Алешкевич В.А., Потемкин Ф.В., Минаев Н.В., Гордиенко В.М. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019. Т. 14. № 1. С. 89.
193. Товбин Ю.К. // *Журн. Физ. Химии*. 2021. Т. 95. № 3. С. 324.
194. Tovbin Yu.K. // *Progress in Surface Sci.* 1990ol. Vol. 34. P. 1.

195. Энтелис С.Г., Тигер Р.Л. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
196. Мелвин-Хьюз Б.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 470.
197. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. Физ. Химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 271.
198. Товбин Ю.К., Титов С.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 2. С. 35.
199. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит 2018. 404 с.
200. Товбин Ю.К. // Журн. Физ. Химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
201. Товбин Ю.К. // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 4. С. 27.
202. Николаев А.Ю., Лазутин А.А., Товбин Ю.К. // Труды Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологий наноматериалов, их свойства и применение». М. НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2009. Обнинск: МАН «Интеллект будущего». 2011. С. 121.
203. Barker I. A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. Vol. 46. № 4. P. 587.
-
-

MODELING OF PROCESSES AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF FLUIDS IN NEAR- AND SUPERCRITICAL REGIONS OF STATE PARAMETERS

Y.K. Tovbin — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0005-1051-2821. E-mail: tovbinyk@mail.ru (*for correspondence*)

The review of the works devoted to modeling of the processes and physical — chemical properties is given. Specificity SCF and their role in technologies is discussed. The list of nonequilibrium and equilibrium processes in which methods of mathematical modeling have been involved is resulted. Nonequilibrium processes are grouped as the equation of chemical kinetics, hydrodynamic models and the diffusion equations, and also the description of distributions nanoparticles and phenomenological models. Equilibrium models cover an existing spectrum of treatments of experimental data from thermodynamic to the microscopic models providing the account of nonideal reactionary systems, and also with attraction of a method of molecular dynamics and energy calculations methods of quantum chemistry. The greatest attention in works is given to the equations of states for SCF and their modeling at the molecular level taking into account a presence of multicomponent mixes and specificity of interaction of components, including them asymmetry. As a whole, two areas of appendices of the equations of states concerning extensive area of thermodynamic parameters in a wide range of change of pressure and temperatures out of area of rarefied gas, and, actually, nearby-critical area are allocated. Real processes are realised out of nearby-critical area in which they are braked, in systems with the raised density of components. For modelling of processes in SCF the common approach providing self-agreement descriptions of equilibrium and kinetics of studied processes on the basis of the molecular description by means of the lattice-gas model is offered.

Key words: supercritical parameters, сверхкритические условия, nonideal reactionary systems, theory of absolute reaction rates, lattice-gas model.

REFERENCES

1. Zalepugin D. Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V., Polyakov V.S. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2006. Vol. 1. No 1. P. 27 (*in Russ.*).
2. Lunin V.V. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 1. P. 3 (*in Russ.*).
3. Temkin V.I. // J. Phys. Chem. 1950. Vol. 24. P. 1312.

4. *Kiperman S.L.* Osnovy khimicheskoi kinetiki v geterogennom katalize. M.: Nauka, 1979. 350 p. (in Russ.).
5. *Gumerov F.M., Gabitov F.R., Gazizov R.A., Bilalov T.R., Yarullin R.S.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 1. P. 66 (in Russ.).
6. *Myasoedov B.F., Kulyako Yu.M., Shadrin A.Yu., Samsonov M.D.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2007. Vol. 2. No 3. P. 54 (in Russ.).
7. *Van-der-Vaals I.D., Kkonstamm F.* Kurs termostatiki. Moscow: ONTI, 1936. 452 p. (in Russ.).
8. *Kubo R.* Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1968. 300 p.
9. *Nedostup V.I., Galkevich E.P.* Raschet termodinamicheskikh svoisnv gazov I gidkosti metodom idealnyh krivuh, Kiev: Naukova Dymka, 1986. 196 p. (in Russ.).
10. *Nedostup V.I.* // Tehnicheskie gazy. 2009. No 6. P. 37 (in Russ.).
11. *Kutney M., Reagan M., Smith K.A., Tester J.W., Herschbach D.R.* // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 104. No 40. P. 9513.
12. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. No 11. P. 3521.
13. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. No 16. P. 8474.
14. *Abdulagatov I.M., Skripov P.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1178.
15. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K., Fomin Yu.D., Tsiok E.N.* // Uspekhi fiz. nauk. 2012. Vol. 55. P. 1061 (in Russ.).
16. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K., Fomin Yu.D., Tsiok E.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1087.
17. *Tovbin Y.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. Vol. 95. P. 429. DOI: 10.1134/S0036024421030225.
18. *Gorbatyi Yu.E., Bondarenko G.V.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 2. P. 5 (in Russ.).
19. *Patashinskiy A.Z., Pokrovskiy V.L.* Fluktuacionnaya teoriya fazovyh perehodov. M.: Nauka, 1975. 256 p. (in Russ.).
20. *Stanley H. E.* Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford: Clarendon Press, 1971. 400 p.
21. *Ma Sh.-K.* Modern theory of critical phenomena. L.: W.A. Benjamin. Inc., 1976. 304 p.
22. *Hill T.* Statistical mechanics. Principles and selected applications. New York: McHaw-Hill, 1956. 482 p.
23. *Tovbin Yu.K.* Theory of physicochemical processes at the gas—solid interface. CRC, Boca Raton, FL, 1991.
24. *Tovbin Yu.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 72. P. 675.
25. *Tovbin Y.K., Rabinovich A.B., Votyakov E.V.* // Russ. Chem. Bulletin. 2002. Vol. 51. P. 1667. DOI: 10.1023/A:1021391119500.
26. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // Langmuir. 2004. V. 20. No 12. P. 6041.
27. *Tovbin Yu.K.* Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.
28. *Martynov G.A.* // Theoretical and Mathematical Physics. 2004. Vol. 139. P. 706. DOI: 10.1023/B:TAMP.0000026186.80584.da.
29. *Lifshits I.M.* // J. Experimental and Theoretical Physics. 1939. Vol. 9. P. 481.
30. *Fisher I.Z.* Problemy mnogiyh tel i fizika plazmy. M.: Nauka, 1967. 204 p.
31. *Krichevskiy I.R.* Phazovye ravnovesya pri vysokih davlenyah. M.: Goschimizdat, 1963 (in Russ.).
32. *Borovskiy I.B., Gurov K.P., Marchukova Yu.E., Ugaste Yu.E.* Processy vsaimnoi diffusii v splavah. M.: Nauka, 1973. 360 p. (in Russ.).
33. *Chibiryaev A.M., Ermakova A., Kozhevnikov I.V.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 4. P. 66 (in Russ.).
34. *Chibiryaev A.M., Yermakova A., Kozhevnikov I.V., Sal'nikova O.I., Anikeev V.I.* // Russian Chemical Bulletin. 2007. Vol. 56. No 6. P. 1234 DOI:10.1007/s11172-007-0186-x
35. *Kolicheskii M.B., Cocco L.C., Mitchell M.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 80. No 1. P. 92.
36. *Vostrikov A.A., Psarov S.A., Dubov D.Iu., Sokol M.Ya., Fedyaeva O.N.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 4. P. 83 (in Russ.).
37. *Semenov N.N.* O nekotoryh problemah himicheskoy kinetiki i reakcionnoj sposobnosti. Izdanie 2-e, pererabotannoe i dopolnennoe. 1958. M.: Izd-vo AN SSSR. 686 p. (in Russ.).
38. *Frank-Kamenetskii D.A.* Diffusia i teploperedacha v chimicheskoi kinetike. M.: Nauka, 1967. 492 p. (in Russ.).

39. *Semenov N.N.* Razvitie teorii cepnykh reakcii Iteplovogo vosplamnenia. M.: Znanie, 1969. 95 p. (in Russ.).
40. *Gumerov F.M., Alyaev V.A., Mikhailova S.N., Panfilovich V.K., Neindre B.Le* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 1. P. 3 (in Russ.).
41. Physics of Simple Liquids. / Eds. H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rashbrooke. North-Holland Publishing Company. Amsterdam. Vol. 2. 1968.
42. *Poltz H.* // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1965. Vol. 8. No 4. P. 515.
43. *Emel'yanov V.M., Gorbunov A.A., Lednev A.K., Nikitin S.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. P. 1117. DOI:10.1134/S1990793/109070124.
44. *Boukari H., Shaumeyer J.N., Driggs M.E., Gammon R.W.* // Phys. Rev. A. 1990. No 4. P. 2260.
45. *Polezhaev V.I., Emelianov V.M., Gorbunov A.A.* // J. Jpn. Soc., Microgravity Appl. 1998. Vol. 15. Suppl. II.
46. *Soboleva E.B.* // Phys. Rev. E. Vol. 68. P. 042201.
47. *Zappoli B., Carles P.* // Eur. J. Mech. B. Fluids. 1995. Vol. 4. No 1. P. 41.
48. *Gorbunov A.A., Polezhaev V.I., Soboleva E.B.* // Trudy nauchnoi konferencii «Razvitie ideii N.V. Kolchina v matematike i mehanike». M.: IMPEX RAN. 2001. P. 46 9 (in Russ.).
49. *Gorbunov A.A., Polezhaev V.I., Soboleva E.B.* // Adv. Space Res. 2002. Vol. 29. No 4. P. 581.
50. *Polezhaev V.I., Vlasyk M.P.* // Doklady AN. 1970. Vol. 195. No 5. P. 1058 (in Russ.).
51. *Gorbunov A.A., Nikitin S.A., Polezhaev V.I.* // Fluid Dyn. 2007. Vol. 42. No 5. P. 704. DOI:10.1134/S0015462807050043.
52. *Emelyanov V.M., Lednev A.K., Nikitin S.A.* // Trudy 4-Rossiiskoi nacionalnoi konferencii po teploobmenu. 2006. Vol. 3. P. 97 (in Russ.).
53. *Frolov S.M., Kuznetsov N.M., Krueger C.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2009. Vol. 4. No 3. P. 56 (in Russ.).
54. *Frolov S.M., Kuznetsov N.M., Krueger C.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2009. Vol. 4. No 4. P. 3. (in Russ.).
55. Spravochnik po fiziko-khimicheskim svoistvsm individualnyh uglevodorodov. M.: Gostoptehizdat, 1960. 412 p. (in Russ.).
56. *Vagraftik N.B.* Spravochnik po termicheskim svoistvam gasov i zgidkosti. M.: Phismatlit, 1963. 721 p. (in Russ.).
57. *Haywood R.W., Matthewman J.H.* Enthalpy — entropy diagram of steam. Publisher Cambridge University Press, 1968.
58. JANAF Thermochemical Tables. / 2-nd ed. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Washington. DC, 1970.
59. *Rivkin S.A., Aleksandrov A.A.* Termodynamicheskie svoistva vody i vodyanogo para. M.: Energia, 1975 (in Russ.).
60. *Reid R.C., Prauznitz J.M., Sherwood T.K.* The properties of gases and liquids. 3-nd ed. McGraw-Hill, 1977.
61. *Sychev V.V., Vasserrman A.A., Zagoruchenko V.A., Kozlov A.D.* Termodynamicheskie svoistva metana, M.: Izdatelstvo Standartov, 1979 (in Russ.).
62. *Sychev V.V., Vasserrman A.A., Zagoruchenko V.A., Kozlov A.D., Spiridonov G.A., Cymarny V.A.* Termodynamicheskie svoistva etana. M.: Izdatelstvo Standartov, 1982 (in Russ.).
63. *Sychev V.V., Vasserrman A.A., Zagoruchenko V.A., Kozlov A.D., Cymarny V.A.* Termodynamicheskie svoistva propane. M.: Izdatelstvo Standartov, 1989 (in Russ.).
64. *Abdulagatov I.M.*, Termodynamicheskie svoistva *n*-pentana. M.: Izdatelstvo Standartov, 1990 (in Russ.).
65. *Grigoriev B.A., Rastorguev Yu.L., Gerasimov A.A.* Termodynamicheskie svoistva *n*-geksana. M.: Izdatelstvo Standartov, 1990 (in Russ.).
66. *Soboleva E.B.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 8. P. 1009. DOI: 10.1134/S1990793114080132.
67. *Polezhaev V.I., Soboleva E.B.* // Priroda. 2003. No 10. P. 17 (in Russ.).
68. *Soboleva E.B.* // Ann. New York Academy of Sciences. 2009. Vol. 1161. P. 117.
69. *Lazarev A.V., Tatarenko K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1248 (in Russ.). DOI: 10.1134/S1990793116080145.
70. *Sun L., Kiselev S.B., Ely J.F.* // Fluid Phase Equilibrium. 2005. Vol. 233. P. 204.
71. *Mirels H., Mullen J.F.* // Am. Institute of Aeronautics and Astronautics Journal. 1963. Vol. 1. P. 569.

72. Cocero M.J., Martin A., Mattea F., Varona S. // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 546.
73. Tatarenko K.A., Lazarev A.V., Trubnikov D.N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. P. 1048. DOI: 10.1134/S199079311507012X.
74. Tatarenko K.A., Lazarev A.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1171. DOI: 10.1134/S1990793116080066.
75. Chekmarev S.F. Impulsnye techeniya gasov v sverhzhvykovykh soplakh i struyah. Novosibirsk: Izdatelstvo IT SO AN, 1990 (in Russ.).
76. Gil'mutdinov I.M., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 1. P. 43 (in Russ.).
77. Lele A.K., Shine A.D. // Am. Institute of Chemical Engineers J. 1992. Vol. 138. No 5. P. 742.
78. Peng D.Y., Robinson D.B. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15. P. 58.
79. Lazarev A.V., Tatarenko P.A., Tatarenko K.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12. P. 1152. DOI: 10.1134/S1990793118070060.
80. Nikolaev P.N. // Moscow University Physics Bulletin. 2014. Vol. 69. No 2. P. 146.
81. Nikolaev P.N. // Moscow University Physics Bulletin. 2012. Vol. 67. No 5. P. 413.
82. Semenchenko V.K. // Chem. Eng. 1966. Vol. 10. No 4. P. 471.
83. Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. No 3. P. 1341.
84. Said-Galiev E.E., Gornov E.A., Vinokur R.A., Nikitin L.N., Gamzazade A.I., Khokhlov A.R. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 2. P. 69 (in Russ.).
85. Tikhonov A.N., Samarskiy A.A. Uravneniya matematicheskoi fiziki. M.: MSU, 1999. 477 p. (in Russ.).
86. Maksudov R.N., Egorov A.G., Mazo A.B., Alyaev V.A., Abdullin I.Sh. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 2. P. 20 (in Russ.).
87. Goto M., Roy B., Hirose T. // J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 128.
88. Spricigo C.B., Bolzan A., Pinto L.T. // Am. Appl. Res. 2001. Vol. 31. P. 397.
89. Tezel A., Hortacsu A., Hortacsu O. // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 19. P. 3.
90. Machmudah S., Sulaswatty A., Sasaki M., Goto M. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 39. P. 30.
91. Maksudov R.N., Egorov A.G., Mazo A.B., Alyaev V.A., Abdullin I.Sh. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 3. P. 39 (in Russ.).
92. Salamatin, A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. P. 1180. DOI: 10.1134/S1990793117070156.
93. Nigmatulin R.N. Osnovy mehaniki geterogennykh sred. M.: Nauka, 1978 (in Russ.).
94. Whitaker S. // AIChE Journal. 1967. Vol. 13. P. 420.
95. Gray W., Hassanzadeh S.M. // Int. J. Multiphase Flow. 1989. Vol. 15. No 1. P. 81.
96. Funazukuri T., Kong Ch., Kagei S. // J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 13. P. 169.
97. Yu D., Jackson K., Harmon T.C. // J. Chem. Eng. Sci. 1999. Vol. 54. P. 357.
98. Suzuki M., Smith J.M. // Chem. Eng. J. 1972. Vol. 3. P. 256.
99. Salamatin A.A., Khaliullina A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1320. DOI: 10.1134/S1990793121080170.
100. Butakov A.A., Kostin A.Y., Shatunova E.N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 5. P. 1155. DOI: 10.1134/S1990793111070116.
101. Hui A. W., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. Vol. 16. P. 749.
102. Butakov A.A., Maksimov E.I., Shkadinskiy K.G. // Phizika goreniya i vzryva. 1978. No 11. P. 62 (in Russ.).
103. Zimnyakov D.A., Bagratashvili V.N., Yuvchenko S.A., Slavnetskov I.O., Kalacheva A.V., Ushakova O.V., Markova N.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1254. DOI: 10.1134/S1990793119070303.
104. Ross S. // Ind. Eng. Chem. 1969. Vol. 61. No 10. P. 48.
105. Aref H., Vainchtein D.L. // Physics of Fluids. 2000. Vol. 12. No 1. P. 23.
106. Zimnyakov D.A., Epifanov E.O., Kalacheva A.V., Minaev N.V., Minaeva S.A., Popov V.K., Samorodina T.V., Slavnetskov I.O., Ushakova E.V., Ushakova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1236. DOI: 10.1134/S1990793120070234.
107. Zimnyakov D.A., Popov V.K., Minaev N.V., Epifanov E.O., Parenago O.O., Zdrajevsky R.A., Vereshagin D.A., Ushakova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. No 14. P. 1268. DOI: 10.1134/S1990793120080084.
108. Zimnyakov D.A., Alonov M.V., Ushakova E.V., Ushakova O.V., Popov V.K., Minaev N.V., Minaeva S.A., Epifanov E.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1324. DOI: 10.1134/S1990793121080182.

109. *Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. Vol. 12. P. 12051. DOI: 10.1134/S1990793118080055.
110. *Bergmann R.B., Bill A.* // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310. P. 3135.
111. *Lokovic K.S., Bergmann R.B., Bill A.* // Mater. Res. Soc. Proc. 2010. Vol. 1245. P. A16-07.
112. *Bill A., Bergmann R.B.* // Symposium DD – Artificially Induced Crystalline Alignment in Thin Film and Nanostructures. 2011. V. 1308. DOI: 10.1557/opl.2011.506.
113. *Kalinin A.P., Manoilov V.V., Prihod'ko O.A.* // Nauchnoe Priborostroenie (Scientific Instrumentation). 2014. Vol. 24. № 4. P. 38 (in Russ.).
114. *Heintzenberg J.* // Aerosol Science and Thechnology. 1994. Vol. 21. Is. 1. P. 46.
115. *Stecenko M.A.* // Optoelektronika I poluprovodnikovaya tehnika. 2014. Vol. 49. P. 93 (in Russ.).
116. *Banerjee S., Menkiel B., Ganippa L.C.* // Appl. Phys. B. 2009. No 2–3. P. 571.
117. *Rybal'tovskii A.O., Arakcheev V.G., Minaev N.V. Yusupov V.I., Tsykina S.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1220. DOI: 10.1134/S1990793119070273.
118. *Ivakin Y.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Korniyushin M.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1228. DOI: 10.1134/S1990793121080054.
119. *Sokolov I.E., Efremova E.I., Boeva N.M. Erofeeva A.R., Kolobanov A.I., Sigov A.S., Fomichev V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1126. DOI: 10.1134/S1990793121070150.
120. *Abdulagatov I.M., Skripov P.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1171. DOI: 10.1134/S1990793121070022.
121. *Gumerov F.M., Gabitov F.R., Gazizov R.A., Bilalov T.R., Yakushev I.A.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 1. P. 89 (in Russ.).
122. *Mukhopadhyay M., Rao G.V.R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. No 32. P. 922.
123. *Dohrn R., Brunner G.* // Proceeding of the 3-rd Inter. Symp. on Supercritical Fluids, Strasburg (France), 1994. Vol. 1. P. 241.
124. *Valyashko V.M.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 1. P. 10 (in Russ.).
125. *Valyashko V.M., Urusova M.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. P. 1130. DOI: 10.1134/S1990793110070134.
126. *Urusova M.A., Valyashko V.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1260. DOI: 10.1134/S1990793120080072.
127. *Krichevskii I.R.* // Zurnal Phizicheskoi Khimii. 1967. Vol. 41. P. 1332 (in Russ.).
128. *Abdulagatov A.I., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 2. P. 20 (in Russ.).
129. *Polihronidi N.G., Abdulagatov I.M., Batyrova R.G., Stepanov G.V.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. V. 3. No 1. P. 67 (in Russ.).
130. *Bezverhij P.P., Martynec V.G., Matizen E.V.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 3. P. 13 (in Russ.).
131. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* // Doklady Akademii nauk. 2003. Vol. 392. P. 48 (in Russ.).
132. *Landau L.D., Lifshits E.M.* Statisticheskaya phizika. Part.1. 3-d Edition. M.: Nauka, 1976. 584 p. (in Russ.).
133. *Ermakova A., Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V. Anikeev V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. P. 1044. DOI: 10.1134/S1990793109070033.
134. *Sandler S.I.*, Chemical and Engineering Thermodynamics/ 3 ed. John Wiley & Sons Ink. New York, 1999.
135. *Reed R., Prauznits J, Sherwood T.* Svoistva gasov I zhidkosteu. Spravochnoe posobie. 3 ed. Leningrad: Himiya, 1982 (in Russ.).
136. *Vul'fson A.N., Skibitskaya N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. P. 1082. DOI: 10.1134/S1990793109070070.
137. *Vopilov Y.E., Nikitin L.N., Khokhlov A.R., Bouznic V.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. P. 1074. DOI: 10.1134/S1990793109070069.
138. *Chrastil J.* // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 20. P. 3016.
139. *Bartle K.D., Clifford A.A., Jafar S.A.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 20. P. 713.
140. *Mendez-Santjago J., Teja A.S.* // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 156. P. 501.
141. *Artemenko S.V., Krijgsman P., Mazur V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. P. 1114. DOI: 10.1134/S1990793110070110.

142. *Furman D., Griffiths R.B.* // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 17A. P. 1139.
143. *Soave G.* // Chem. Eng. Sci. 1972. Vol. 27. P. 1197.
144. *Bazaev A.R., Bazaev, E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. P. 1178. DOI: 10.1134/S1990793110080026.
145. *Bazaev E.A., Bazaev A.R., Abdurashidova A.A.* // High Temp. 2009. Vol. 47. P. 195. DOI: 10.1134/S0018151X09020072.
146. *Bazaev E.A., Bazaev A.R.* Sbornik nfuchnyh trudov konferencii «Phasovye perehody kriticheskie I nelineinye yavleniya v kondensirovannyh sredah». Mahachkala. 7—10 September, 2009. P. 204l (*in Russ.*).
147. *Tukhvatova A.T., Kayumov R.A., Khairutdinov V.F. Sagdeev A.A., Sarimov N.N., Gumerov F., Gabitov F.R., Volfson S.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. P. 1252. DOI: 10.1134/S1990793110080129.
148. *Van Ness H.C., Abbott M.N.* // AIChE Journal. 1979. V. 25. No 4. P. 645.
149. *Kayumov R.A., Galimova A.T., Sagdeev A.A., Petukhov A.A., Gumerov F.M.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2012. Vol. 1. P. 3 1982 (*in Russ.*).
150. *Tukhvatova A.T.* // Vestnik Kazanskogo gos. tekhn. un-ta. Kazan. 2009. 1982 (*in Russ.*).
151. *Kuznetsova I.V., Gilmutdinov I.I., Gilmutdinov I.M., Mukhamadiev A.A., Sabirzyanov A.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. Vol. 7. P. 814. DOI: 10.1134/S1990793113070105.
152. *Klinczewicz K.M.* // AIChE Journal. 1984. No 30. P. 137.
153. *Kuznetso, N.M., Dubrovsky A.V., Frolov S.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011, V. 5. P. 1084. DOI: 10.1134/S1990793111070050
154. *Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Abdulagatov I.M., Popov P.V., Rykov V.A., Frenkel M.L.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 6. P. 912. DOI: 10.1134/S1990793112080179.
155. *Rasulov S.M., Isaev I.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. Vol. 7. P. 895. DOI: 10.1134/S1990793113080095
156. *Van Konynenburg P.H., Scott R.L.* // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1980. Vol. 298. No A1442. P. 495.
157. *Bazaev A.R., Karabekova B.K., Abdurashidova A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. Vol. 7. P. 955 DOI: 10.1134/S1990793113080022.
158. *Novikov I.I.* Uravneniya sostoanya gazov I zhidkosti. M.: Nauka, 1965. 263 p. (*in Russ.*).
159. *Walas S.M.* Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann, 2013. 688 p.
160. *Sychev V.V., Vasserman A.A., Kozlov A.D., Spiridonov G.A., Cymarny V.A.* Termodynamicheskie svoystva azota, M.: Izdatelstvo Standartov, 1977. 352 p. (*in Russ.*).
161. *Vykalovich M.P., Altynin V.V., Spiridonov G.A.* // Teplofizika vysokih temperature. 1967. Vol. 5. P. 265 (*in Russ.*).
162. *Shpilrayt E.E., Kesselman P.M.* Osnovy teorii teplofizicheskikh svoystv veshstv. M.: Energia. 1977. 248 p. (*in Russ.*).
163. *Bezgomonova E.I., Rasulov A.R., Stepanov G.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. P. 1026. DOI: 10.1134/S1990793115070039
164. *Anisimov M.A.* Kriticheskie yavleniya v zhidkostyah I zhidkih kristallah. 1987. M.: Nauka, 108 p.
165. *Karabekova B.K., Bazaev E.A., Bazaev A.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. P.1162. DOI: 10.1134/S1990793115080060.
166. *Zakharov A.A., Bilalov T.R., Gumerov F.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1092. DOI: 10.1134/S1990793116070204.
167. *Zakharov A.A., Jaddoa A.A., Bilalov T.R., Gumerov F.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. P. 1078. DOI: 10.1134/S199079311707020X.
168. *Jaddoa A.A., Zakharov A.A., Bilalov T.R., Nakipov R.R., Gabitov I.R., Zariyov Z.I., Gumerov F.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1180. DOI: 10.1134/S1990793116080029
169. *Liessmann G., Schmidt W., Reiffarth S.* Data Compilation of Saechsische Ollefinwerke Boehlen. Germany 1995. P. 46.
170. *Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gatina R.F.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2016. Vol. 11. No 4. P. 1 (*in Russ.*).
171. *Lucas S., Calvo M.P. Garcia-Serna J., Palencia C., Cocero M.J.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 41. No 2. P. 257.

172. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gatina R.F. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2018. Vol. 13. No 1. P. 40 (in Russ.).
173. Bilalov T.R., Gumerov F.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1290 DOI: 10.1134/S1990793119080025.
174. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2019. Vol. 14. No 2. P. 73 DOI: 0.34984/SCFTP.2019.14.2.007.
175. Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. 2000. Vol. 85. P. 696.
176. Cerdeirina C.A., Orkoulas G., Fisher M.E. // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 116. P. 040601.
177. Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulagatov I.M., Huber M.L. // Int. J. Thermophys. 2013. Vol. 34. P. 191.
178. Bilalov T.R., Zavjalova N.B., Gumerov F.M. // System. Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1148. DOI: 10.1134/S1990793120070039.
179. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Khabriev I.Sh., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Ganiev A.A., Mazanov C.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1282.
180. Bilalov T.R., Khairutdinov V.F., Khabriev I.S., Gumerov F.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. P. 1341.
181. Khabriev I.Sh., Gilmutdinov I.M., Yarullin L.Y., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. Vol. 15. No 3. P. 78 (in Russ.).
182. Abdulagatov I.M., Skripov P.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1178. DOI: 10.1134/S1990793120070192.
183. Ved' O.V., Petrenko V.E., Antipova M.L., Alper G.A. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 2. P. 55 (in Russ.).
184. Ivlev D.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G., Eliseeva O.V. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2007. Vol. 2. No 2. P. 70 (in Russ.).
185. Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G., Petrenko V.E. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12. P. 1276.
186. Alekseev E.S., Bogdan T.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1217 DOI: 10.1134/S1990793120070209.
187. Bogdan T.V., Petrenko V.E., Odintsova E.G., Antipova M.L., Bogdan K.V., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1291. DOI: 10.1134/S199079312108011X.
188. Fedorova I.V., Ivlev D.V., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1153 DOI: 10.1134/S199079311607006X.
189. Shlyakhtin A.V., Vatsadze S.Z., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A., Zabalov M.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 6. P. 818. DOI: 10.1134/S199079311207007X.
190. Kamalova D.I., Remizov A.B., Shaimukhametova E.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. Vol. 7. P. 950. DOI: 10.1134/S1990793113080046.
191. Kalikin N.N., Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Krestyaninov M.A., Ivlev D.V., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1166. DOI: 10.1134/S1990793121070071.
192. Mareev E.I., Aleshkevich V.A., Potemkin F.V., Minaev N.V., Gordienko V.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1214.
193. Tovbin Y.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2021. Vol. 95. P. 429. DOI: 10.1134/S0036024421030225.
194. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990. Vol. 34. P. 1.
195. Entelis S.G., Tiger R.L. Kinetika reakcii v zhidkoi phase. M. Khimya, 1973, 416 p. (in Russ).
196. Moelwyn-Hughes E.A. The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. M.: Khimya, 1975. 470 p. (in Russ.).
197. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Zhurnal Phisicheskoi Khimii. 1997. Vol. 71. No 1. P. 271.
198. Tovbin Y.K., Titov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 5. P. 1135.
199. Tovbin Yu.K. Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.
200. Tovbin Y.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. P. 403. DOI: 10.1134/S0036024417030281.
201. Tovbin Y.K. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 5. P. 256. DOI: 10.1134/S1990793111020394.
202. Nikolaev A.Yu., Lazutin A.A., Tovbin Yu.K. / Trudy Vserossiiskoi konferencii « Phisiko-khimicheskie aspekty tekhnologii nanomaterialov, ih svoistvs i primeneniye». M.: Isdatelstvo «Intellekt budushhego». 2009. P. 121. (in Russ.).
203. Barker I. A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. Vol. 46. No 4. P. 587.