

УДК 66.011 + 541.12+536.77

ДВА ТИПА ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ

©2024 г. Ю. К. Товбин^{а,*}, Е. В. Вотяков^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бCYENS centre of excellence, Nicosia, Cyprus

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята в печать 05.02.2024 г.

В работе обсуждаются два типа ограничений использования существующих методов моделирования химических процессов при повышенных давлениях, обусловленные спецификой термодинамики в окрестности критической точки и некорректностью использования закона действующих масс при повышенных давлениях. Первый тип ограничений выделяет область термодинамических параметров вблизи окрестности критической области вещества, приводящих к замедлению процессов массопереноса вблизи критической области и к большим флуктуациям плотности при температурах ниже и выше критической, которые делают нецелесообразным реализацию технологических процессов в этих условиях. Анализ проведен с помощью молекулярной теории для неидеальных реакционных систем на основе модели решеточного газа. Второй тип ограничений определяет область термодинамических параметров при моделировании химических процессов для повышенных давлений, для которых заметно расходится использование указанной молекулярной теории и закона действующих масс для идеальных систем.

Ключевые слова: реальные системы, диффузия, область критической точки, неидеальные реакционные системы, модель решеточного газа, квазихимическое приближение

DOI: 10.31857/S0040357124040132 **EDN:** AVETXU

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование необходимо для разработки и практической реализации всех химико-технологических процессов [1–10]. Без моделирования невозможен поиск оптимальных режимов реализации технологических процессов в любых условиях. Реальные процессы, как правило, сложны, и при их описании приходится принимать во внимание большое количество физико-химических факторов, влияющих на ход процессов. В работе [11] было рассмотрено состояние математического моделирования для процессов, реализуемых при повышенных давлениях. К ним относятся многие химические процессы в газовой и жидких фазах: “синтез аммиака, мочевины, метилового спирта, гидрогенизация угля и тяжелых нефтяных остатков, гидратация олефинов, полимеризационные процессы, получение карбониллов ряда металлов, гидротермальный синтез кварца и т.д.”. Диапазон повышенных давлений нередко достигает 100–1000 атмосфер, а для некоторых процессов рабочие давления и того выше [12–14].

Анализ литературы по моделированию технологических процессов при повышенных давлениях выявил, что основные методы моделирования равновесных и кинетических характеристик различны [11]. Для моделирования равновесных характеристик используются уравнения состояния и/или константы равновесия для неидеальных паровых и жидких систем. Тогда как для описания кинетики элементарных и брутто-стадий используется закон действующих масс, обоснованный для идеальных систем. Это различие типов моделей при описании равновесных и кинетических характеристик изучаемой экспериментальной системы не согласуется со вторым началом термодинамики, сформулированным Клаузиусом [15]. Второе начало термодинамики требует использования одного типа моделей на всех временных шкалах, т.к. предполагает наличие релаксационного перехода из неравновесных состояний в равновесное, описываемое с помощью единых уравнений. Такое единое описание процессов во всем диапазоне временной эволюции требует необходимость самосогласованного описания

скоростей элементарных стадий и равновесного состояния системы [16].

Идеальные кинетические модели в принципе не могут дать корректного описания процесса на больших временах при переходе в равновесное состояние неидеальных систем, т.к. в них отсутствуют параметры взаимного влияния молекул друг на друга. Требованию второго начала термодинамики удовлетворяет только молекулярно-кинетическая теория на основе модели решеточного газа (МРГ) [11, 16], описывающая взаимодействия между компонентами системы, если учитываются эффекты корреляции ближнего порядка. Это обстоятельство приводит к обсуждению условий, когда существующие методы математического моделирования процессов при высоких давлениях применимы корректно, а когда требуется их замена.

Проблема нецелесообразности описания состояний веществ в окрестности критической точки была отмечена в работе [17]. Это было указано при рассмотрении процесса расширения импульсной струи ван-дер-ваальсова газа вблизи окрестности критической точки с температурой T_c , в котором реализуется конформационный переход “клубок—глобула” полимерных цепей, растворенных в сверхкритическом (СК) CO_2 . Для поиска параметров конформационного перехода авторы подбирали условия проведения эксперимента. Для моделирования процесса они использовали систему уравнений газовой динамики с уравнением изоэнтропии, которое включает в себя изохорную теплоемкость и термическое уравнение состояния газа как функцию плотности и температуры. Условие изоэнтропийности процесса расширения струи замыкает данную систему. Авторы сформулировали требования к эксперименту: избегать область термодинамических параметров выше критической температуры, чтобы имеющиеся в ней флуктуации плотности не вносили больших отклонений от средних значений плотностей, которые могут влиять на качество продукта. Для обхода нежелательной околокритической области привлекались методики [18, 19], основанные на представлениях о термической устойчивости [20] и возрастании флуктуаций в околокритической области [21].

Следует отметить, что данный процесс нестационарного изоэнтропического расширения в вакуум СК флюида (СКФ) [22] рассматривался также и других работах (см. также [23, 24]), в которых анализировался процесс перехода “клубок—глобула” в полимерных цепях в среде СКФ- CO_2 [25–27]. В целом, вопросам моделирования процесса импульсного течения газа посвящен

обзор в работе [28]. Это моделирование связано с влиянием плотности СК-растворителя и геометрии расширительного устройства на размер получаемых микрочастиц [29], поэтому поднятый вопрос имеет общее значение для СКФ.

В дополнение к области выше T_c в работе [30] был добавлен учет того факта, что вблизи T_c реализуется замедление процессов массопереноса — это факт хорошо известен в теории сплавов [31–34], в полной мере переносится на паро-жидкостные системы, которые также относятся к фазовым переходам первого рода. Учет замедления процессов массопереноса около T_c существенно расширяет область термодинамических параметров, внутри которых нецелесообразно организовывать химические технологические процессы, по сравнению с рекомендациями авторов [17]. В работе [30] область замедления процессов переноса массы была обозначена схематически, и в данной работе этот вопрос исследуется более подробно на примере простейших методов описания состояния вещества вблизи T_c с помощью приближений квазихимического (КХП) и среднего поля (ПСП). Данные приближения давно известны, и на их основе получены многие хорошо известные подходы [35–40], которые активно используются вне критической области. Для критической области эти приближения относятся к так называемой классической теории, которые грубо отражают свойства околокритических термодинамических параметров [41–44].

Отметим, однако, что необходимость уточнений методов описания распределения молекул вблизи критической области общеизвестна: это и скейлинговые подходы [41–44], и развитие методов более точных, чем КХП и ПСП, с помощью кластерного вариационного метода (КВМ) [45–48], фрагментный метод [49, 50] и введение калибровочных функций [50–53], и флуктуационный подход [54, 55]. Однако обсуждаемые ниже вопросы влияния специфики термодинамики в окрестности критической точки не зависят от степени закругления описания состояний системы. Факт критического замедления процессов переноса массы и импульса (звуковых волн) имеет приоритетный характер [31–34, 56], поэтому с помощью названных приближенных подходов легко демонстрируются основные обсуждаемые проблемы моделирования.

При рассмотрении околокритической области параметров представляет интерес обсудить концепцию закритических фазовых переходов, выдвинутую Семенченко [20, 57] из анализа изотерм паро-жидкостных и твердофазных переходов. Суть этой концепции связывается с имею-

щимися на изотермах точек перегиба, которые могут быть связаны с внутренними структурными переходами в однородном на макроуровне веществе (см. также [18, 19]). Эксперимент показывает, что положение точки перегиба на изотермах смещается в область пара и данное поведение делает систему несимметричной по плотности в области больших ее флуктуаций около T_c , по сравнению с традиционным рассмотрением флюида в рамках дискретной МРГ на жесткой решетке.

Помимо равновесных характеристик важную роль играет возможность моделирования кинетических процессов в различных приближениях. Сам процесс замедления процесса переноса массы в окрестности критической точки есть кинетический процесс, и он положен в основу данного анализа. Для его расчета необходимо учитывать неидеальность системы. Скорости элементарных стадий [58, 59] построены в рамках теории абсолютных скоростей реакций [60]. Как указано в [11, 30], этим свойством обладает КХП и не обладает ПСП. Оба подхода построены в рамках МРГ, потому их сопоставление важно для определения возможности использования идеальных моделей кинетики при моделировании технологических процессов при повышенных давлениях.

Целью данной работы является демонстрация двух типов ограничений, которые существуют в настоящее время при моделировании химических процессов, протекающих с повышенными давлениями. Такие процессы, как правило, включают в себя область термодинамических параметров по давлению и температуре около критической точки и выше. Первый тип ограничений связан с термодинамикой в окрестности критической точки. (Критическая область постоянно привлекает внимание исследователей, но кратко перечисленные выше подходы к моделированию этой области не могут служить обзором.)

Второй тип ограничений связан с корректностью использования закона действующих масс вместо молекулярной теории. Для анализа второго типа ограничений сопоставлены корреляционные функции, характеризующие тенденцию взаимодействующих частиц к образованию ассоциатов. Это сделано на примере парной функции для ближайших соседей, которая характеризует вероятность встречи реагентов, и кластерной функции, состоящей из центрального узла на грани (100), с которого десорбируется молекула, и всех его четырех ближайших соседей.

Указанные вопросы излагаются в следующих разделах работы: основы МРГ, включая равновесные распределения в КХП и ПСП, выражения для коэффициента диффузии, среднеквадратичные флуктуации и коэффициент изотермической сжимаемости, закритические переходы, корреляторы неидеальной реакционной системы и выводы для организации технологических процессов.

ОСНОВЫ МРГ

Любой объем системы V_s в МРГ разбивается на элементарные ячейки, размером порядка среднего размера молекулы v_0 , $V_s/v_0 = M$, где M – число ячеек или узлов. Любая ячейка может быть занята частицей сорта i ($\gamma_i^i = 1$, остальные $\gamma_j^i = 0$), где $1 \leq i \leq s - 1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной), в этом случае индекс $i = s = V$ ($\gamma_V^s = 1$, остальные $\gamma_j^s = 0$) [58, 59]. Ограничимся однокомпонентным веществом ($s = 2$), $\theta_A = \theta = N/M$ – степень заполнения решеточной системы частицами сорта А (или ее числовая плотность), N – число частиц в системе, причем $\sum_{j=1}^s \theta_j = 1$, т.е. доля свободных

узлов равна $\theta_s = \theta_V = 1 - \theta$.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Для описания встречи двух частиц-реагентов необходимо использовать нормированные парные функции распределений частиц θ_{ij} , имеющие смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j и характеризующие вероятность встречи двух частиц реагентов i и j в ближайших соседних узлах, необходимой для реализации химического превращения и которая протекает только на относительно малых расстояниях. Будем учитывать только взаимодействия между ближайшими z соседями. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ϵ_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Обозначим число ближайших соседей для бимолекулярных стадий символом z_2 . Например, для объемных решеток $z = 4$ и 6 число ближайших соседей, этот символ отвечает величине $2(z-1)$.

Расчеты равновесных свойств неидеальных систем проведены в двух хорошо известных приближениях учета межмолекулярного взаимодействия в МРГ [35–40]: КХП (учитывающее прямые корреляции между взаимодействующими частицами через присутствие парных функций θ_{ij}) и ПСП (пренебрегающим всеми эффектами

корреляций, $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$). Эти приближения получаются путем выделения локальных подсистем из общих статистических сумм изучаемой системы, что позволяет ввести замкнутые приближенные выражения на искомые вероятности θ_{ij} и θ_i .

В первом случае равновесное распределение молекул в однородной системе отвечает функциям θ_{ij} , определяемым в КХП из решения алгебраической системы уравнений совместно с условием нормировки:

$$\theta_{ij}\theta_{ss} = \theta_{is}\theta_{sj} \exp(-\beta\epsilon_{ij}), \quad \sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i. \quad (1)$$

Для расчета скорости миграции молекул в МРГ по схеме двухузельной стадий $A_f + V_g \leftrightarrow V_f + A_g$, когда молекула A из узла f переходит в соседний свободный V_g узел g , используем, согласно теории неидеальных реакционных систем на основе теории абсолютных скоростей реакций [58,59] следующее выражение в КХП:

$$U_{fg}^{AV} = k_{fg}^{AV} V_{fg}^{AV} = k_{fg}^{AV} \theta_{fg}^{AV} \Lambda_{fg}^{AV}, \quad (2)$$

где $K_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV0} \exp(-\beta E_{fg}^{AV})$ – константа скорости двухузельной стадии перескока молекулы между узлами f и g , K_{fg}^{AV0} – предэкспонента константы скорости, E_{fg}^{AV} – энергия активации стадии перескока, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана; $V_{fg}^{AV} = \theta_{fg}^{AV} \Lambda_{fg}^{AV}$ – концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{AV} = \theta_f^A \theta_g^V$); функция неидеальности Λ_{fg}^{AV} имеет вид:

$$\Lambda_{fg}^{AV} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^V, \quad S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj})). \quad (3)$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^V одновременно индексы A и f в (3) заменяются на индексы V и g ; ϵ_{ij}^* – параметр взаимодействия активированного комплекса (АК) реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j . Именно этот параметр отражает влияние окружающих молекул неидеальной среды на скорость элементарной стадии [58, 59].

В выражениях (2) и (3) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$ – условная вероятность нахождения частиц j

рядом с частицами i , здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j в соседних узлах f и g . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AV}^{fg} – константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_i \theta_j$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнение (2) переходит в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$. В ПСП формулы (2) и (3) переписываются как [11, 58, 59]:

$$U_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV} \theta_f^A \theta_g^V \Lambda_{fg}^{AV},$$

$$S_{fh}^A = \exp\left[\sum_{j=1}^s \beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj}) \theta_j\right]. \quad (4)$$

Процесс переноса массы частиц состоит в том, что частица, переходя в свободный узел, одновременно вызывает поток вакансий в обратную сторону. В неравновесных условиях коэффициент переноса массы (или коэффициент диффузии) характеризует поток частиц при малом градиенте их плотности вдоль некоторого направления по оси x в сторону пониженной плотности (в отличие от коэффициента самодиффузии, который характеризует перенос метки в равновесных условиях) [58, 59]. При наличии градиента концентрации веществ каждая плоскость (или линия для поверхностной диффузии) характеризуется своими значениями концентраций $\theta_f = \theta + \rho d\theta/dx$, где θ_f – концентрация частиц в слое f , ρ – длина перескока, равная расстоянию между соседними плоскостями. В данной записи номера узлов f и g относятся к узлам, расположенным в плоскостях, перпендикулярных направлению градиента плотности по оси x (внутри этих плоскостей плотности считаются одинаковыми).

Оценку концентрационной зависимости коэффициента диффузии легко получить, рассматривая потоки частиц между двумя плоскостями, если пренебречь изменением функциональной зависимости между θ и θ_{AA} за счет градиента концентрации [58] (т.е. предполагается выполненным условие локального равновесия). В работе [61] приведено уточненное выражение для коэффициента переноса массы по сравнению с выражением в [58]:

$$D_m = U_{fg}^{AV} \partial(\beta\mu) / \partial\theta, \quad (5)$$

где μ — химический потенциал молекул в рассматриваемом приближении.

Можно использовать прямые выражения для химического потенциала молекул μ в каждом из приближений [62] либо использовать изотермы, которые связывают между собой произвольные плотности θ в решеточной системе и внешним давлением P идеального газа в термостате [58], которые записываются как:

$$\exp(\beta\mu) = a_0 P = \theta \Lambda / \theta_V, \quad \Lambda = S^z, \quad (6)$$

где $a_0 = \beta F_A / F_A^0$ — коэффициент удерживания системой термостата молекулы (в адсорбции и абсорбции это коэффициент Генри), F_A и F_A^0 — статсуммы молекулы А в решеточной системе и в термостате, $\theta_V = 1 - \theta$, Λ — функция неидеальности, зависящая от используемого приближения учета взаимодействия между молекулами. Для ПСП множитель функции неидеальности равен $S = \exp(-\beta\epsilon_{AA}\theta)$, а для КХП — $S = 1 + x_{AA}t_{AA}$,

$$x_{AA} = \exp(-\beta\epsilon_{AA}) - 1,$$

$$t_{AA} = \theta_{AA} / \theta = 1 - 2\theta_V / (1 + \delta),$$

$\delta = \{1 + 4\theta\theta_V(\exp(\beta\epsilon_{AA}) - 1)\}^{1/2}$, где ϵ_{AA} есть параметр взаимодействия между соседними частицами АА.

Внутри объемной фазы решеточной системы внутреннее давление молекул π (или так называемое давление расширения) выражается через плотность объемной фазы θ как $\beta v_0 \pi = -\ln \theta_V - z \ln[\theta_{VV} / (\theta_V)^2] / 2$, где θ_{VV} есть вероятность нахождения двух вакансий рядом. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объемной фазе определялись по рассчитываемым изотермам с помощью построения Максвелла [58, 62, 63].

Можно показать, что в идеальной системе поток массы не зависит от плотности системы (см., например, [58]). Для идеальной системы в отсутствие латеральных взаимодействий выражение (4) упрощается: $U_{AV} = K_{AV} \theta_f^4 \theta_g^V$, и формула (5) (обозначаемая символом 0) переходит в следующую формулу: $D_m^0 = \rho^2 z^* K_{AV}$, где z^* — число соседей в направлении потока ($z^* \sim z/3$), ρ — длина перескока, K_{AV} — константа скорости перескока.

Условия численного анализа. Решеточными компонентами системы $s = 2$ являются частицы А и вакансии V. Величина параметра межчастичного взаимодействия ϵ_{AA} считается фиксированной — она соответствует притяжению между молекулами, приводящему при понижении температуры системы к их конденсации.

Температура измеряется в единицах критической температуры (T_c) для данного обсуждае-

мого приближения: $\tau = T/T_c$. Величина T_c зависит от приближения расчета КХП или ПСП и от числа соседей z . При температурах ниже T_c реализуются двухфазные состояния паро-жидкостных систем, которым отвечает кривая бинодали. Аналогично величины давления и плотности измеряются в единицах значений критической точки.

Прежде чем обсуждать характеристики диффузии и флуктуации, напомним ход кривых изотерм, связывающих давление в системе и ее плотность в КХП. На рис. 1 показаны типовые кривые изотерм неидеального газа для КХП, $z = 12$ вблизи критической точки. В рамках МРГ удельный объем задается как $v = 1/\theta$, давление выражается в безразмерных единицах $\beta P v_0$, где v_0 — объем ячейки решеточной структуры [58, 62, 63].

На рис. 1 для двух субкритических изотерм пунктиром указаны положения секущих, проведенных по правилу Максвелла [58, 62, 63]. Пересечения секущих с кривыми изотермами определяют положения точек бинодали при данной температуре. Эти точки бинодали сходятся в точке перегиба для кривой 3, определяющей положение критической точки. Такого рода кривые хорошо известны в литературе (аналогичные кривые получаются в ПСП) [58, 62, 63].

В работе анализировались решеточные структуры $z = 4$ (соответствующие структуре молекул воды [64, 65]), 6 (как модельная величина для ряда простых молекулярных систем [37–40, 66]), 12 (отвечающая идеальным газам [66, 67]).

Константа скорости перескока для простоты принимается равной как в идеальной модели, поэтому в этих условиях проведения численно-

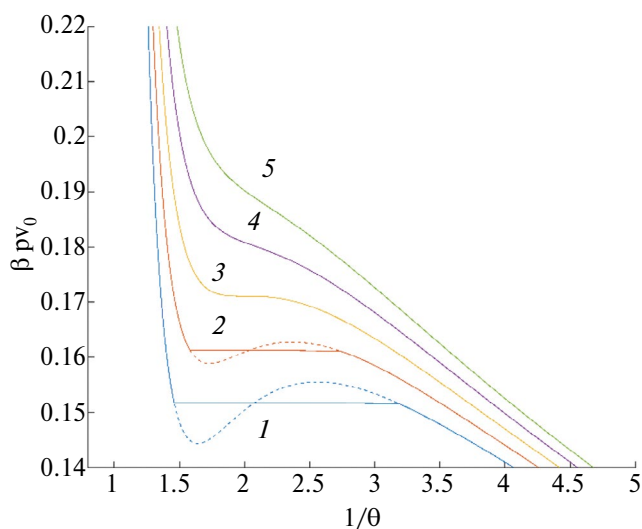


Рис. 1. Расчет изотерм в МРГ для КХП, $z = 12$, $\tau = 0.96$ (1), 0.98 (2), 1.00 (3), 1.02 (4), 1.04 (5).

го анализа основным молекулярным параметром остается величина $\alpha = \varepsilon_{AA}^*/\varepsilon_{AA}$, отражающая отличие взаимодействия АК с соседней частицей $A \varepsilon_{AA}^*$ от взаимодействия ε_{AA} . Ниже все расчеты скоростей перескоков проведены при фиксированной величине параметра $\alpha = 0.5$ (варьирование параметра [61] качественно сохраняет все обсуждаемые эффекты). Величины коэффициентов переноса массы D_m представлены ниже на рис. 2 в безразмерном виде как $D = D_m/D_m^0$. Точно так же все другие расчеты данной работы представлены в безразмерном виде по отношению к соответствующим выбранным величинам.

Все расчеты в данной работе основаны на использовании закона соответственных состояний с потенциалом Леннарда–Джонса [37, 40]. Этот закон указывает на подобное поведение уравнения состояния для атомарных газов, двухатомных газов и ряда простых молекул без специфического взаимодействия между ними, если использовать приведенные величины для давления, объема и температуры. Удобным способом введения указанных приведенных величин является их привязка к таким величинам для критической точки, которая находится в центре внимания данной работы. Поэтому выбор конкретной системы, удовлетворяющей закону соответственных состояний для проведения расчетов, не имеет значения. Можно считать, что речь идет об атомах аргона как простейшего объема многочисленных молекулярных расчетов [37, 40].

Вторым фактором, обеспечивающим получение общих выводов без конкретной привязки к сорту частиц, является сопоставление неидеальных и идеальных систем, подчиняющихся уравнениям на основе закона действующих масс. В этом случае перемещение частицы с константой скорости перескока K_{AV} в (4) соответствует тепловой скорости движения частиц идеального газа [60]. Поэтому нормировка величины D на величину K_{AV} исключает специфику молекул, участвующих в переносе массы. Все представленные расчеты отличаются между собой только способом приближения учета межмолекулярного взаимодействия.

КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕНОСА МАССЫ

Концентрационные зависимости коэффициента переноса массы в КХП и ПСП для $z = 4, 6$ и 12 представлены на рис. 2а для соответствующих значений критической температуры $\tau = 1$. Эти кривые наглядно иллюстрируют, что для разных приближений и структур коэффициент переноса массы обращается в ноль при достижении крити-

ческой плотности (одинаковой для всех кривых и равной $\theta_c = 0.5$). Рисунок показывает, что притяжение молекул уменьшает коэффициент диффузии D по мере увеличения роли латеральных взаимодействий с увеличением плотности вещества:

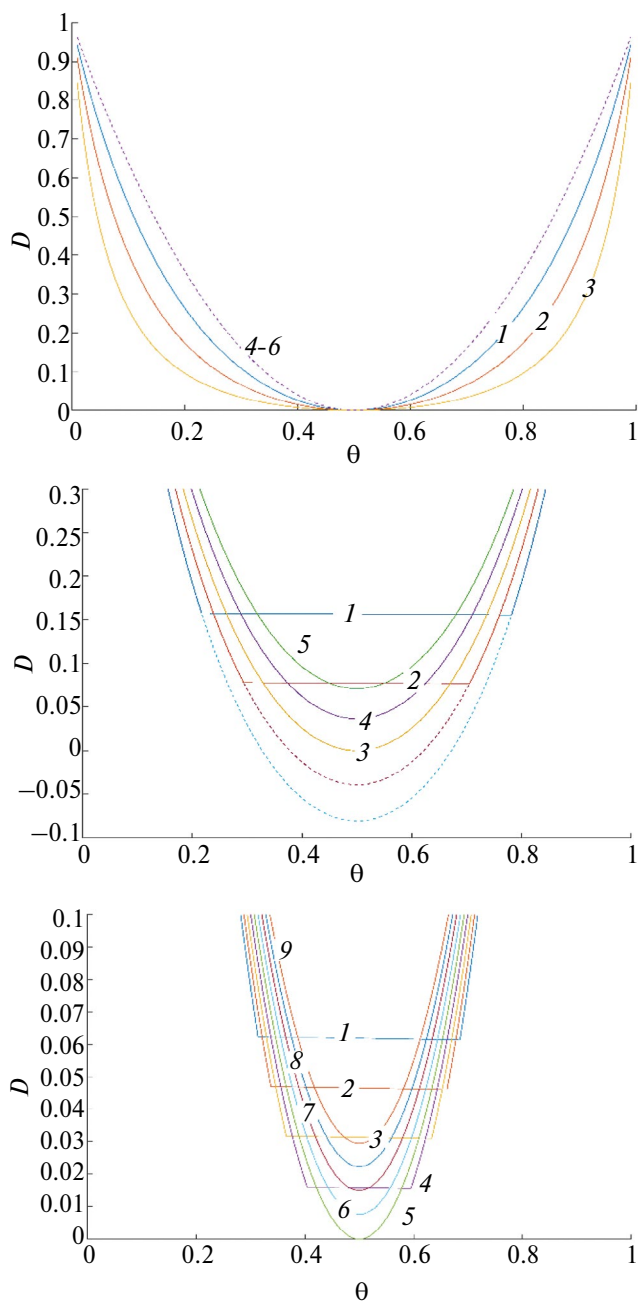


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии D притягивающихся молекул. (а) расчет при $\tau = 1$ для КХП с $z = 12$ (1), 6 (2), 4 (3) и для ПСП (4); (б) расчет D для КХП, $z = 12$, $\tau = 0.9$ (1), 0.95 (2), 1.0 (3), 1.05 (4) и 1.1 (5). Расчет кривых с правилом Максвелла (сплошные линии) и без него (пунктирные линии). (в) расчет D для КХП, $z = 12$, $\tau = 0.96$ (1), 0.97 (2), 0.98 (3), 0.99 (4), 1.0 (5), 1.01 (6), 1.02 (7), 1.03 (8), 1.04 (9).

при малых ($\theta \sim 0$) и больших ($\theta \sim 1$) плотностях, когда в системе имеются практически изолированные частицы или вакансии, они свободно перемещаются как в идеальной системе.

Для КХП реализуется сильная зависимость от структуры: чем меньше z , тем шире двухфазная область и тем более резко уменьшается коэффициент диффузии с ростом плотности. Критическая температура в КХП связана со структурой как $\beta_{\epsilon_{AA}} = 2\ln[z/(z-2)]$ [58, 62, 63], где $\beta_{\epsilon} = (k_B T_c)^{-1}$. Кривые ПСП для разных z вырождаются в одну кривую, которая расположена внутри кривой для $z = 12$ в КХП. Этот факт отражает известную особенность ПСП как модели, отражающей усредненное взаимодействие любой молекулы с большим числом соседей. В ПСП $\beta_{\epsilon_{AA}} = 4/z$ [58, 62, 63], поэтому использование безразмерной величины температуры $\tau = T/T_c$ нивелирует явную зависимость от структуры решетки.

Традиционно околокритическую область оценивают, как $\Delta\tau$ составляют 10% от T_c или $\Delta T/T = T_c - T/T_c \sim 1/z$ [40, 41, 58]. Для простых флюидов эти оценки близки (но не для структурированных жидкостей типа воды). Уровни замедления диффузии D можно оценивать, например, в один и два порядка от диффузии в идеальной системе при $\theta_c = 0.5$, и им будут соответствовать разные значения температур τ и среднеквадратичных флуктуаций χ .

На поле 2, б приведены кривые коэффициента диффузии в крупном масштабе изменения приведенной температуры для КХП, $z = 12$. Видно, что 10% изменения диапазона температур (вверх и вниз) приводят к соответствующим изменениям коэффициента диффузии примерно в 12 и 7 раз соответственно, по сравнению с величиной D идеальной системы. При изменении D на 1 порядок: вниз величине 0.1 D соответствует $\tau = 0.94$ (с учетом правила Максвелла), вверх величине 0.1 D соответствует $\tau \sim 1.12$.

Для субкритических температур приведены два варианта расчета: при полном равновесии системы (сплошные линии) и для метастабильных состояний системы (пунктирные линии). Эти семейства отражают ход кривых для изотерм с учетом правила Максвелла или при его отсутствии, согласно временному интервалу описания состояния системы. При температуре ниже критической на больших временах реализуется равновесное двухфазное состояние вещества, и в широкой области плотностей величина коэффициента диффузии остается фиксированной согласно правилу рычага [58, 59]. На малых временах в промежуточной области между сосуществующими плотностями для плотной и разреженной фаз ве-

личина D может быть отрицательной, что соответствует тенденции притягивающихся частиц к конденсации (или сгущению) для термодинамических параметров внутри бинодали, в отличие от традиционной трактовки диффузии как расплывания исходного ансамбля (невзаимодействующих) частиц. Ранее этот факт отмечался в работах [58, 59].

На рис. 2в даны кривые D для мелкого шага изменения приведенной температуры при условии полного фазового равновесия. Шкала по оси ординат в 10 раз меньше, чем на рис. 2а. При изменении D на 2 порядка: вниз величине 0.01 D соответствует $\tau = 0.995$ (с учетом правила Максвелла). Вверх величине 0.01 D соответствует $\tau \sim 1.010$.

Т.е. изменение вверх примерно в два раза больше, чем вниз, как и на рис. 2б для сверхкритических температур величины критического замедления D в окрестности критической плотности примерно в два раза больше, чем для субкритических температур при одинаковом сдвиге по модулю τ .

Формула (5) состоит из двух сомножителей: скорости теплового движения молекул и термодинамического фактора, представляющего собой производную от плотности по химпотенциалу, которая характеризует среднеквадратичные флуктуации числа частиц при заданных температуре и числе частиц. Как следует из кинетической теории, тепловое движение частиц сохраняется вблизи критической точки, как и вне этой окрестности [61]. Поэтому основной эффект в критическом замедлении коэффициента диффузии связан с термодинамическим фактором $\partial(\beta\mu) / \partial\theta$.

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ

Среднеквадратичные флуктуации $\chi(\theta)$ определяются через изотерму в координатах “химпотенциал – число частиц” либо через изотерму “давление – объем на частицу”. Т.е. $\chi(\theta)$ есть обратный наклон изотермы в координатах $\beta P - v$ (где $v = \theta^{-1}$):

$$\chi(\theta) = \partial\theta / \partial(\beta\mu)_{T,N}. \quad (7)$$

Здесь использовано стандартное определение среднеквадратичной флуктуации числа частиц N [68, 69] в виде $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \partial N / \partial(\beta\mu)_{T,V}$, записанное для безразмерной величины плотности в МРГ $\theta = N/M$ и нормированное на число узлов системы M . Для идеальной системы хорошо это известный результат, равный $\langle (\Delta N)^2 \rangle = M\theta(1-\theta)$ [70–72], что соответствует $\chi_{\theta}(\theta) = \theta(1-\theta)$.

На рис. 3а показаны среднеквадратичные флуктуации для структуры $z = 12$ в КХП (сплошные линии) и ПСП (пунктирные линии) для шкалы изменения температуры, как на рис. 2б. Расчет проведен для полного фазового равновесия с учетом правила рычага для сосуществующих паро-жидкостных плотностей, которые связаны секущими прямыми.

Более подробно кривые для двух приближений учета взаимодействий в КХП и ПСП на более мелкой шкале температур при $\tau > 1$ показаны на рис. 3б. С ростом температуры максимум функции $\chi(\theta)$ убывает. Концентрационные зависимости в КХП и ПСП симметричны относительно критической плотности.

Указанным выше изменениям коэффициента диффузии на один порядок соответствуют следующие величины флуктуаций χ : для $\tau = 0.94$ в субкритике (~ 2.0) и 1.12 в сверхкритике (~ 3.0). Уменьшение коэффициента диффузии на два порядка отвечает $\tau = 0.995$ в субкритике — на рис. 4а (~ 2 , знак минус отражает направление хода изотермы в метастабильной области) и $\tau = 1.01$ в сверхкритике (больше ~ 40).

Для критической температуры зависимость $\chi(\theta)$ расходится при $\theta \rightarrow \theta_c = 1/2$. Отклонения температуры в сторону суб- и сверхкритических значений приводят к убыванию флуктуаций. Величины $\chi(\theta)$ для КХП и ПСП достаточно близки для $z = 12$ и заметно отличаются для $z = 4$. Диапазон изменения концентрационной зависимости величины $\chi(\theta)$ взаимодействующих частиц многократно превышает соответствующую величину для идеальной системы, равную $\chi_0(\theta)$ (максимум $\chi_0(\theta)$ отвечает $1/4$).

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости характеристик: среднеквадратичных

флуктуаций (а) и изотермической сжимаемости (б) в узком суб- (в метастабильном режиме) и сверхкритическом температурных интервалах для КХП, $z = 12$. Шкала температур, как на рис. 2б.

В обоих случаях учет метастабильных участков изотерм приводит к появлению отрицательных величин обсуждаемых характеристик. Пояснения к знаку характеристик аналогичны, как для отрицательных величин D выше — они обусловлены на малых временах рассмотрения тенденцией молекул к конденсации и образованию более плотных областей в ходе процесса установления равновесного состояния системы. В отличие от среднеквадратичных флуктуаций, для коэффициента изотермической сжимаемости ($K_T = -1/V_s (\partial V_s / \partial p)_{T,N} = \nu \chi_0(\theta)$, где ν — удельный объем, приходящийся на молекулу) при малых плотностях реализуется резкий максимум (рис. 4б), обусловленный резким уменьшением объема при увеличении давления. В пределе $\theta \rightarrow 0$ коэффициент неограниченно возрастает как $\nu = \theta^{-1}$, т.к. идеальный газ практически не занимает объем системы. В области средних плотностей коэффициент изотермической сжимаемости ведет себя пропорционально среднеквадратичным флуктуациям [69, 73].

Следует обратить внимание на вид переменных, в которых могут быть представлены изотермы. Традиционными являются изотермы в переменных $(\beta\mu - \theta)$ и $(\beta p v_0 - \nu)$ [58, 63, 69, 73], в которых проводится проверка согласованности правила равных площадей Максвелла на каждой изотерме (концы секущих должны совпадать). Кроме них, возможно использовать изотермы в нетрадиционных координатах $\mu - \nu$ (тогда обратный наклон этой изотермы определяет K_T) и ко-

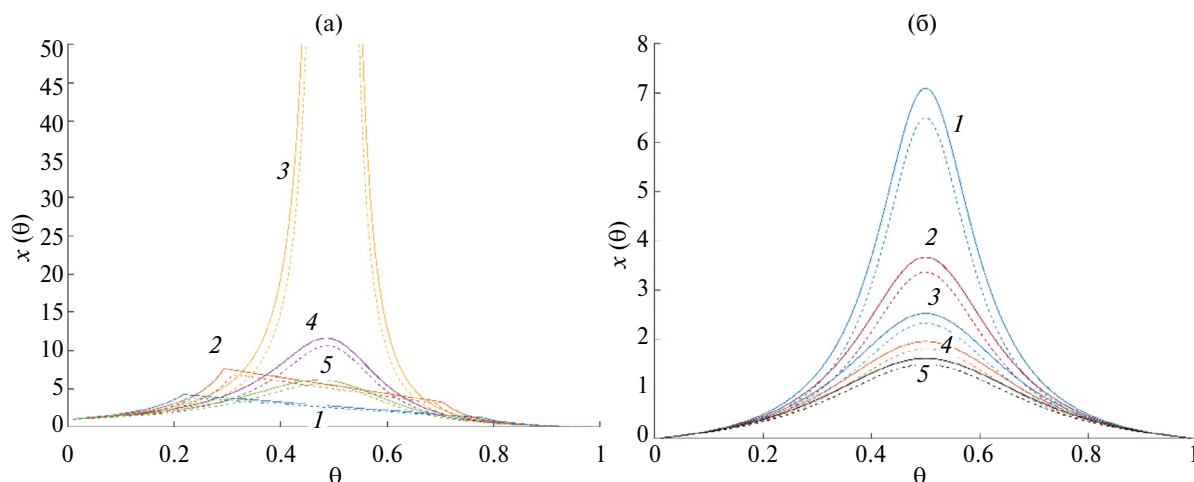


Рис. 3. Среднеквадратичные флуктуации, $z = 12$, в КХП (сплошные линии) и ПСП (пунктирные линии). (а) шкала температур: $\tau = 0.9$ (1), 0.95 (2), 1.00 (3), 1.05 (4) и 1.10 (5). (б) $\tau = 1.04$ (1), 1.08 (2), 1.12 (3), 1.16 (4), 1.20 (5).

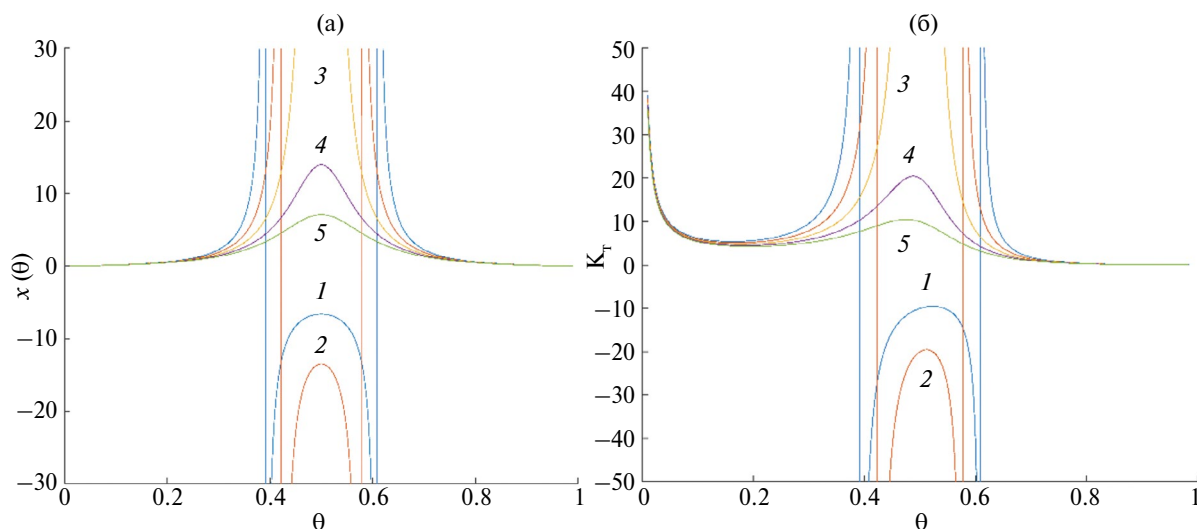


Рис. 4. Концентрационные зависимости среднеквадратичной флуктуации (а) и изотермической сжимаемости (б) в узком суб- (метастабильный режим) и сверхкритическом температурных интервалах для КХП, $z = 12$ при $\tau = 0.96$ (1), 0.98 (2), 1.0 (3), 1.02 (4), 1.04 (5).

ординатах $\beta p v_0 - \theta$ (обратный наклон этой изотермы есть флуктуации $\chi(\theta)$).

Для идеальных систем кривая $\chi_0(\theta) = \theta(1 - \theta)$ не имеет точек перегиба, тогда как для систем с взаимодействующими частицами на рис. 3 и 4 наблюдаются резкие увеличения кривых $\chi(\theta)$ при стремлении слева для пара и справа для жидкости к точкам бинадали при субкритических температурах и в области средних плотностей при сверхкритических температурах. Основываясь на условии отсутствия точек перегиба для кривых $\chi(\theta)$ при плотностях меньше критической плотности, можно ввести понятие высоких температур T^* , для которых кинетическая энергия молекул превосходит их потенциальную энергию. В этом случае можно считать, что величина T^* является критерием на отсутствие влияния критической точки на характеристики флюида при выше $T > T_c$. Хотя сама величина флуктуаций для взаимодействующих частиц остается много больше флуктуаций для идеальной системы.

На рис. 5 показаны флуктуации для высоких температур в КХП (значения флуктуаций в ПСП аналогичны и меньше примерно на 10%). С ростом температуры положение максимума флуктуаций смещается к величине $\chi_0(\theta)$ (максимум для кривой 7 равен 0.289). При температурах $\tau \sim 4.1$ и выше точка перегиба на кривой флуктуаций $\chi(\theta)$, наблюдаемая на кривых 1–3, исчезает. Для $\tau \sim 10$ максимум флуктуаций равен 0.2804 — реализуется очень медленная сходимость к положению максимума на кривой $\chi_0(\theta)$. Т.е. идеальной модели отвечает температура T^* , существенно превосходящая $10T_c$.

Исходный смысл температуры T^* заключается в том, что при таких тепловых энергиях исчезают кооперативные эффекты в величинах флуктуаций от потенциала притяжения между частицами. Тем не менее флуктуации сохраняются и при более высоких температурах, т.к. они связаны с блокировкой для движущейся частицы доступного объема общей системы из-за присутствия других соседних частиц системы. Эти флуктуации сохраняются даже для идеальной системы, т.к. собственный объем частиц важен при высоких плотностях — такие флуктуации присутствуют всегда. В данном случае можно говорить, что также имеются флуктуации обусловленные меж-

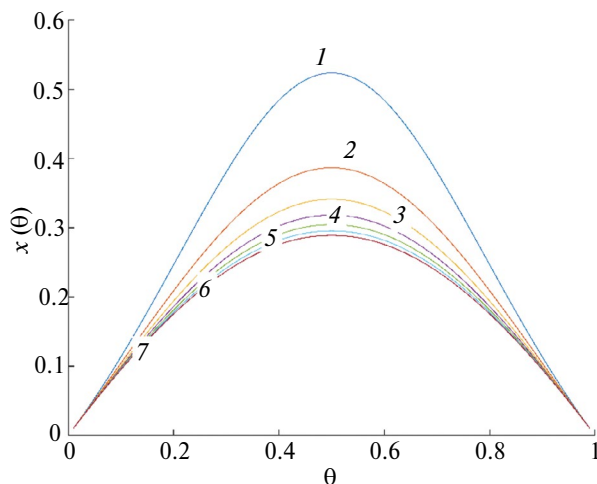


Рис. 5. Температурные зависимости флуктуаций в КХП, $z = 12$, в сверхкритической области: $\tau = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7).

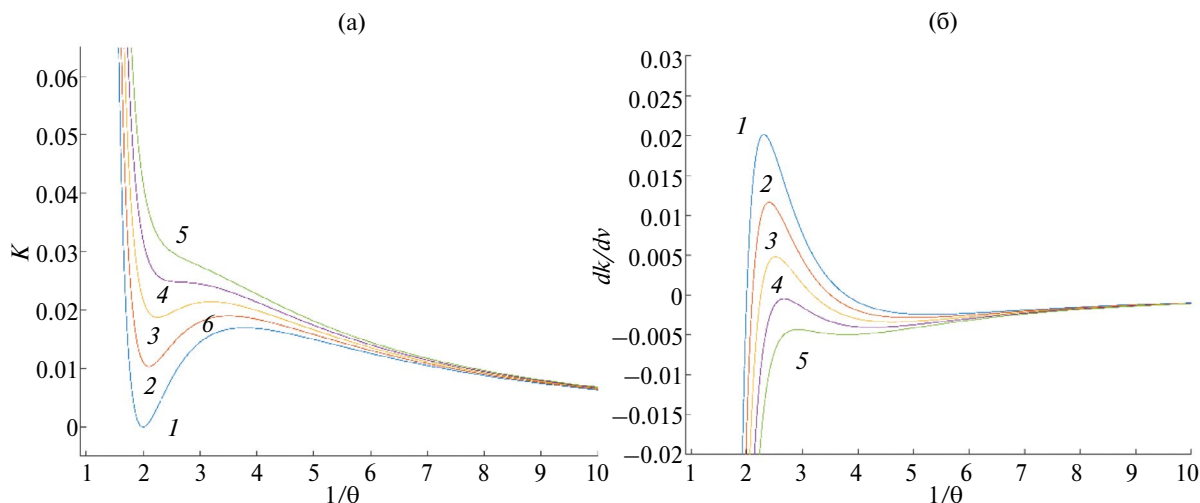


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента устойчивости K (а) и его производной dK/dv (б) в сверхкритической области температур, КХП, $z = 12$, для $\tau = 1$ (1), 1.025 (2), 1.050 (3), 1.075 (4), 1.100 (5).

частичным взаимодействием, хотя сейчас речь идет о взаимодействиях между твердыми сферами частиц (но которые также отражаются потенциальной функцией).

Таким образом, закон действующих масс должен выполняться для τ больше 10, но в таком большом диапазоне температур могут не сохраняться положения моделей, заложенных для анализа T_c . В частности, может меняться состояние системы за счет протекания химических реакций и ионизации молекул. В этом отношении исключение превалирования кооперативного влияния соседей за счет межмолекулярного притяжения, по сравнению с их индивидуальными вкладами в флуктуации, не означает применимость закона действующих масс.

ЗАКРИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

Концепция закритических превращений в сверхкритическом флюиде основана на наличии точек перегиба на изотермах в окрестности критической точки [57]. В этих точках минимален так называемый коэффициент устойчивости, который определяется как $K = \partial P / \partial V_s|_T$. Такой коэффициент устойчивости обратно пропорционален флуктуации плотности, поэтому он минимален в критической точке. Линия минимальной устойчивости, проходящая через точки перегибов изотерм (эти точки на поле (а) рис. 6 относятся к минимумам кривых), была названа В.К. Семенченко квазиспинодалью — она является продолжением обычной спинодали из метастабильной области в сверхкритическую область.

Кривая квазиспинодали заканчивается в сверхкритической точке (SC), для которой выполняются условия $\partial K / \partial V_s|_{T_{SC}} = 0$ и $\partial^2 K / \partial V_s^2|_{T_{SC}} = 0$ (на поле (б) это $\tau = 1.075$).

Сверхкритическая точка SC характеризуется температурой T_{SC} , определяющей границу монотонного поведения коэффициента устойчивости, и плотностью θ_{SC} (или удельным объемом v_{SC}). Дополнительно к критической и сверхкритической точкам была предложена точка (MSC) максимума величины флуктуаций $\partial \delta N / \partial V_s|_{T_{MSC}} = 0$ при той же температуре $T_{MSC} = T_{SC}$.

В итоге была выделена треугольная область, в которой реализуются большие флуктуации плотности и минимум устойчивости системы [19, 74]. С точки зрения технологии такие условия являются неблагоприятными для проведения технологических процессов в связи со сложностью контроля за качеством исходных и целевых продуктов существующими методами математического моделирования. Именно эта особенность возможностей моделирования была отмечена авторами [17], и они рекомендовали ее обходить при планировании эксперимента.

В табл. 1 представлены координаты точек С, SC и MSC для трех структур в КХП и общие координаты для разных структур в ПСП.

Таким образом, температурный интервал построенных треугольников укладывается в пределах шкалы $\tau < 1.1$, указанной выше, как традиционная единица отклонений для размера околоскритической области вблизи критической точки.

Общепринятая трактовка дополнительно охватывает и субкритические температуры. На рис. 7

Таблица 1. Термодинамические параметры точек C, SC, MSC

	$z = 4$	$z = 6$	$z = 12$
Критические значения в точке C ($\beta_c \varepsilon$, θ_c , $\beta_c P_c v_0$)			
КХП	1.3863, 0.5, 0.1178	0.8109, 0.5, 0.1462	0.3646, 0.5, 0.1711
ПСП*	1.0000, 0.5, 0.1931	0.6667, 0.5, 0.1931	0.3333, 0.5, 0.1931
Сверхкритическая точка SC (T/T_c , θ/θ_c , P/P_c)			
КХП	1.0510, 0.7381, 1.1650	1.0620, 0.7498, 1.1744	1.0724, 0.7557, 1.1798
ПСП*		1.0820, 0.7675, 1.1871	
Координаты точки MSC (T/T_c , θ/θ_c , P/P_c)			
КХП	1.0510, 1, 1.2530	1.0620, 1, 1.2702	1.0724, 1, 1.2823
ПСП*		1.0820, 1, 1.2939	

*В ПСП разные $\beta_c \varepsilon$, но одинаковые величины θ_c и $\beta_c P_c v_0$ для разных z , а также координаты точек SC и MSC не зависят от z .

выделена область термодинамических параметров, неблагоприятных для проведения технологических процессов из-за замедления процессов переноса массы вблизи критической точки [30]: точки A и B относятся к точкам на бинадали в субкритическом диапазоне температур, точки SC и MSC относятся к сверхкритическому диапазону температур. (Следует отметить, что четыре точки A, SC, MSC, B не находятся на одной плоскости, а критическая точка C является “внутренней” точкой внутри выделяемой области запрещенных термодинамических параметров.)

В целом использование концепций закритических переходов и коэффициента устойчивости не противоречит существующим представлениям о роли больших флуктуаций в термодинами-

ческих функциях и об областях параметров, отвечающих этим большим флуктуациям. В то же время представление о замедлении процессов переноса в близкритической области отражает более общую тенденцию существования больших флуктуаций, т.к. одновременно относится как к субкритической, так и к сверхкритической области температур.

ЛОКАЛЬНЫЕ КОРРЕЛЯТОРЫ НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

Большие флуктуации в околоскритической области, оказывающие заметное влияние на кинетику химических процессов в неидеальных реакционных системах, убывают по мере

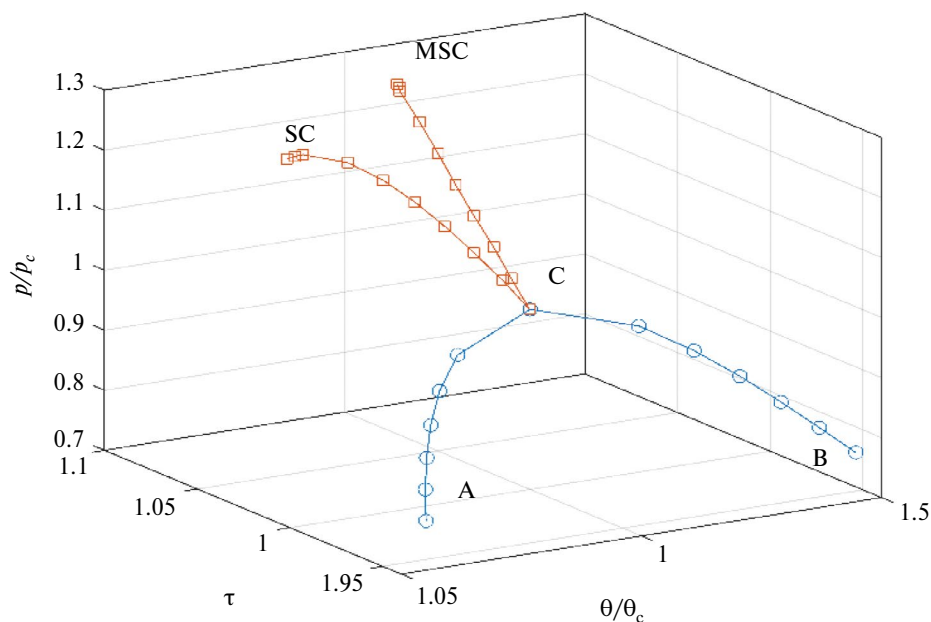


Рис. 7. Четырехугольник А–SC–MSC–В–А, формирующий область термодинамических параметров, неблагоприятных для проведения технологических процессов вблизи критической точки.

увеличения температуры (при температурах T^* и выше). Это убывание происходит медленно, и формально можно поставить вопрос о том, насколько сильно флуктуации влияют на описание кинетических процессов по сравнению с законом действующих масс. С этой целью в работе проанализировано влияние учета неидеальности реакционной системы на простейших примерах кинетики: рассмотрено поведение концентрационной зависимости (а) парной корреляционной функции, которая отражает вероятность сближения двух молекул на ближайшее расстояние, чтобы могла произойти реакция, и (б) кластерной корреляционной функции, отражающей вероятность формирования вокруг некоторой частицы полного окружения такими же частицами. Ситуация (б) отражает процесс мономолекулярной десорбции в системе латерально взаимодействующих хемосорбированных частиц на поверхностях ($z = 4$ [75]), размер кластера $K_1 = 1 + z$.

Указанные вероятности были рассчитаны в КХП $\xi(n|\tau) = \theta(n|\tau)_{\text{КХП}} / \theta(n|\tau)_{\text{ПСП}}$ нормированные на аналогичные вероятности в ПСП, в котором, как и в законе действующих масс, не учитываются эффекты корреляции между взаимодействующими частицами. Здесь через $\theta(n|\tau)$ обозначены вероятности образования n — частичных вероятностей сформировать пару $n = 2$ (а) или кластер $n = 1 + z$ (б) при температуре τ .

Для анализа применимости закона действующих масс для указанных систем проведены расчеты отношений: $\theta_{AA} / (\theta_A)^2$ и $\theta(K_1) / (\theta_A)^{1+z}$ как функции τ от 1 до 10 при фиксированных величинах $\theta_A = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ для $z = 4$. (Отметим, что для больших плотностей КХП и ПСП практически совпадают (это строго

следует из формулы для функции t в (6)) и эффекты корреляции уменьшаются.)

Кривые на рис. 8 указывают на резкое отличие локальных корреляционных функций, вводимых по отношению к хаотическому распределению частиц для пары и кластера K_1 . С ростом температуры все кривые убывают, начиная от кривой 1 при малых плотностях. Также кривые постепенно уменьшаются с ростом плотности (и номера кривых). Эти кривые показывают, что эффекты корреляции между взаимодействующими частицами важны при расчете скоростей элементарных стадий. Если даже допустить, что закон действующих масс будет отклоняться на 20% (это грубое предположение) от корректного результата при учете неидеальности системы, то такая точность достигается при расчете встречи регентов на кривой 8 для $\tau = 1$ и $\theta = 0.05$ (рис. 8а) и больше, но для кривых 1 и 3 данная точность достигается только для $\theta = 0.7$ и больше при τ порядка 10.

На рис. 8б при $\tau = 1.0$ и малых плотностях кривым 1, 2 и 3 отвечают отношения $\xi(n|\tau)$ соответственно в 100, 60 и 20 раз. Для кластера K_1 (рис. 8б) обсуждаемая точность 20% будет достигаться при расчетах τ порядка 8–10 только для $\theta = 0.6$ и больше. Для всех остальных кривых данная точность не достигается.

Таким образом, приведенные данные на рис. 8 показывают, что отличия между законом действующих масс и теорией для неидеальных реакционных систем при расчете скоростей элементарных стадий сохраняются для широкого диапазона температур, поэтому традиционное использование закона действующих масс вносит заметное искажение в ход описания моделируемого процесса.

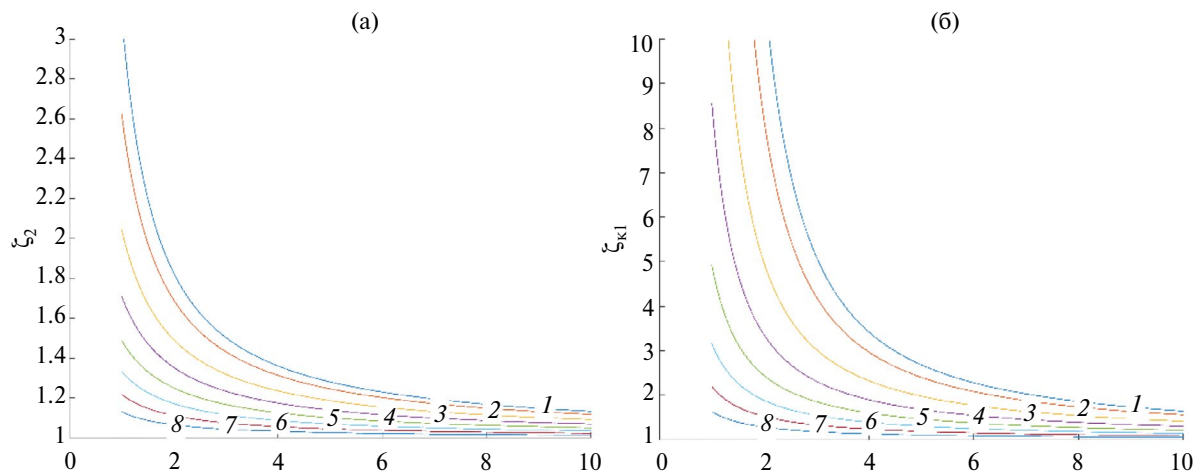


Рис. 8. Отношения локальных корреляторов для $n = 2$ (а) или кластер $n = 5$ (б), $z = 4$, как функции приведенной температуры τ для плотностей $\theta = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ показал, что существующие методы математического моделирования процессов при высоких давлениях (закон действующих масс и теория МРГ) следует строго разделять по областям применения. В широком диапазоне по плотностям и по температуре до $8-10 T_c$ (возможно, и выше) закон действующих масс применяться не должен. Это область применимости теории МРГ. Закон действующих масс может быть применен только при очень малых плотностях, когда можно пренебречь влиянием притягивающего потенциала между молекулами (это области θ меньше 0.01).

Более того, вблизи критической точки существует область термодинамических параметров, внутри которой теория МРГ в современном состоянии может быть использована с большой осторожностью, т.к. большие флуктуации плотности могут вызывать сильные отличия в локальных характеристиках процессов, что указывает на сомнительность и целесообразность проведения в таких условиях реальных технологических процессов. Выше показано, что большие флуктуации плотности тесно связаны с сильным торможением процессов переноса массы и это сказывается на целесообразности проведения таких процессов.

Рассмотренные уровни замедления массопереноса на один и два порядка ясно указывают на нежелательность захода в область параметров вблизи критической точки, в которой происходит сильное замедление массопереноса. Приведенные примеры демонстрируют сам факт сильных термодинамических и кинетических ограничений вблизи критической области. Уточнение молекулярных моделей будет менять численные значения околокритической области. В частности, учет эффективного парного потенциала взаимодействия молекул и внутренних движений в молекулах [11, 30, 66] смещает кривую бинодали симметричного вида, характерную для жесткой решетки в МРГ, к ее несимметричному экспериментально наблюдаемому виду во всех системах. Эти изменения не меняют суть обсуждаемых вопросов об областях ограничений применения существующий подходов к моделированию химических процессов при высоких давлениях.

Этап моделирования торможения процесса массопереноса требует использования кинетической теории, которую стараются заменить моделированием равновесных характеристик. В частности, для этой цели может быть применен аналогичный анализ на основе среднеква-

дратичных флуктуаций, которые, являясь равновесными характеристиками, тем не менее остаются косвенными показателями. Для них также возможно построение соответствующих шкал значений флуктуаций, которые могут быть привязаны к допустимым для реализации процессов размерам околокритической области.

Неприменимость закона действующих масс наглядно демонстрируется температурой T^* , которая исключает флуктуации за счет притяжения между молекулами, но сохраняет флуктуации за счет блокировки общего объема объемом молекул, его заполняющих. Величины этих флуктуаций заметно отличаются от флуктуаций идеальной системы.

Проведенный дополнительный анализ концепции закритических переходов указывает на его альтернативность в сверхкритическом флюиде, но он ограничен, по сравнению с более общей концепцией критического замедления массопереноса, которая распространяется также и на субкритическую область, а также непосредственно связана с кинетическими характеристиками.

Для корректного описания процессов при повышенных давлениях необходимо использовать молекулярные модели для неидеальных реакционных систем, которые в явном виде отражают эффекты взаимодействия между молекулами, как и уравнения состояния для неидеальных газов, используемые для расчета равновесных характеристик. Это позволяет сохранить согласие со вторым началом термодинамики, которое предполагает релаксационный переход из неравновесных состояний в равновесное состояние с помощью единых уравнений, описывающих эволюцию системы.

Работа одного из соавторов (Т.Ю.К.) проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

E_{fg}^{AV}	энергия активации стадии перескока, Дж/моль
K	коэффициент изотермической сжимаемости, Па^{-1}
k_B	постоянная Больцмана, Дж/К
K_{fg}^{AV}	константа скорости перескока в безразмерной концентрации, сек^{-1}
K_{fg}^{AV0}	предэкспоненциальный множитель константы скорости перескока в безразмерной концентрации, сек^{-1}
N	число частиц

M	число ячеек или узлов
P	давление, Па
P_r	нормированное значение давления в единицах критической величины
s	количество состояний занятости любой ячейки или узла
T	температура, К
$t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$	нормированная условная вероятность того, что j -частица находится рядом с i -частицами (fh представляет собой узлы, содержащие эти частицы)
U_{ij}	скорость бимолекулярной реакции $i + j \rightarrow$ продукты в безразмерных концентрациях, сек ⁻¹
V_s	объем системы, м ³
V	символ вакансии
v	безразмерный объем системы, приходящийся на частицу
v_0	объем области локализации частицы в плотной системе, м ³
z	число ближайших соседей любого узла или ячейки
$\alpha_{ij} = \varepsilon_{ij}^* / \varepsilon_{ij}$	безразмерный параметр, для простоты используется $\alpha_{ij} = \alpha$
χ	безразмерная среднеквадратичная флуктуация числа частиц
ε_{ij}	параметр этого взаимодействия между ij парами соседних частиц, Дж/моль
ε_{ij}^*	параметр взаимодействия АК для центральной частицы i -типа с соседними частицами j -типа, Дж/моль
Λ_{fg}^{AB}	безразмерная функция неидеальности для двухузельной стадии
μ_i	химический потенциал компонента i , Дж/моль
θ_i	нормированная (числовая) концентрация частиц типа i в системе
θ_{fh}^{ij}	нормированная вероятность нахождения двух частиц i и j в ближайших соседних узлах f и h (для однородной системы θ_{ij} — функция распределения пар частиц сортов i и j)
τ	приведенная температура

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия 1968.
2. Бенедик А., Ласло А. Научные основы химической технологии М.: Химия, 1970.
3. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972.
4. Кроу К. Математическое моделирование химических процессов. М.: Мир, 1973.
5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976.
6. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978.
7. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии М.: Химия, 1980.
8. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1982.
9. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высшая школа, 1991.
10. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теор. основ хим. техн. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.
11. Товбин Ю.К. Методы моделирования химических процессов при повышенных давлениях и теория неидеальных реакционных систем // Теор. основ хим. техн. 2023. Т. 57. № 6. С. 736–755.
12. Гоникбер М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: изд-во АН СССР, 1960. 273 с.
13. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций: справочник. М.: 1989. 384 с.
14. <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=63&article=1105>
15. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. John van Voorst: London, UK, 1867.
16. Товбин Ю.К. Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 4. С. 483. [Tovbin, Y.K. Second law of thermodynamics, Gibbs' thermodynamics, and relaxation times of thermodynamic parameters // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 637.]
17. Лазарев А.В., Татаренко П.А., Татаренко К.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017 Т. 12. № 4. С. 3. [Lazarev A.V., Tatarenko P.A., Tatarenko K.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 1152. <https://doi.org/10.1134/S1990793118070060>]
18. Николаев П.Н. Параметризованное уравнение состояния для области между критической и сверхкритической изотермами и потенциал взаимодействия // Вестн. Моск. ун-та. физ. астрон. 2014. № 2. С. 31. [Nikolaev P.N. A parameterized equation of state for the region between the critical and supercritical isotherms and the interaction potential // Moscow University Phys. Bull. 2014. V. 69. P. 134.]
19. Николаев П.Н. Устойчивость и флуктуации числа частиц в сверхкритической области // Вестн. Моск. ун-та. физ. астрон. 2012. № 5. С. 3. [Nikolaev P.N. Stability and particle number fluctuations in a supercritical domain // Moscow University Phys. Bull. 2012. V. 67. P. 413.]
20. Semenchenko V.K. Phase transitions and thermodynam-

- ical stability // Periodica Politechnica. Chemical Engineering. 1966. V. 10. № 4. P. 471–493.
21. Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A., Morita T. Density fluctuation of a van der Waals fluid in supercritical state // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 3. 1341–1346.
22. Лазарев А.В., Татаренко К.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика”, 2016, Т. 11. № 1. С. 59–71 [Lazarev A.V., Tatarenko K.A. Gas dynamic model of expansion of the pulse jet of supercritical carbon dioxide. Self-similar solution // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika, 2016. V. 11. № 1. P. 59.)
23. Sun L., Kiselev S.B., Ely J.F. Multiparameter crossover equation of state: Generalized algorithm and application to carbon dioxide // Fluid Phase Equilibrium. 2005. V. 233. P. 204–219.
24. Mirels H., Mullen J.F. Expansion of gas clouds and hypersonic jets bounded by a vacuum // A.I.A.A. 1963. V. 1. P. 596–602.
25. Cocero M.J., Martin A., Mattea F., Varona S. Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids fundamentals and applications. // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 47. P. 546–555.
26. Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. // СКФ-ТП 2014. Т. 9. № 3. С. 66. [Tatarenko K.A., Lazarev A.V., Trubnikov D.N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. P.1048.
<https://doi.org/10.1134/S199079311507012X>]
27. Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. // СКФ-ТП 2015. Т. 10. № 4. С. 1. [Tatarenko K.A., Lazarev A.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. P. 1171. <https://doi.org/10.1134/S1990793116080066>]
28. Чекмарев С.Ф. Импульсные течения газа в сверхзвуковых соплах и струях. Новосибирск: изд-во ИТ СО АН, 1990. [Chekmarev S.F. Pulsed Flows of Gases in Supersonic Nozzles and Jets. Inst. Teplofiz. Sib. Otd. Akad. Nauk, Novosibirsk, 1990.]
29. Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. Влияние плотности растворителя и геометрии канала на морфологию и размер получаемых микрочастиц в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 43. [Gil'mutdinov I.M., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2008. Vol. 3. No 1. P. 43.]
30. Tovbin Yu. K. Molecular modeling of supercritical processes and the lattice – gas model // Processes. 2023. V. 11. P. 2541.
31. Лифшиц И.М. К теории твердых растворов. 1. Корреляции в твердых растворах // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. № 4. С. 481.
32. Фишер И.З. Проблемы многих тел и физика плазмы. М.: Наука, 1967. С. 204.
33. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1963.
34. 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.
35. Guggenheim E.A. Mixtures: the theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
36. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
37. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. [Prigogine I.P. The molecular theory of solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957.]
38. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. И.И. Новикова. М.: Наука, 1975. 260 с.
39. Pruasnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid – phase equilibria. Prentice -Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1986.
40. Смирнова Н.А. Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
41. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с. [Stanley H.E. Introduction to phase transitions and critical phenomena. Oxford: Clarendon Press. 1971.]
42. Wilson K.G., Kogut J. The renormalization group and the ϵ -expansion // Phys. Reports. 1974. V. 12C. № 2. P. 75.
43. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
44. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. [Ma Sh.-K. Modern theory of critical phenomena. W.A. Benjamin, Inc., London, 1976.]
45. Kikuchi R. A theory of cooperative phenomena // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
46. Kikuchi R. A theory of cooperative phenomena. II. Equation of states for classical statistics // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230. <https://doi.org/10.1063/1.1748002>
47. Theory and applications of the cluster variation and path probability methods / Eds. J.L. Moran-Lopez, J.M. Sanchez. New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
48. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. Уточнение эффектов корреляции взаимодействующих молекул в модели Изинга // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 3. С. 339. [Votyakov E.V., Tovbin Yu.K. Refinement of the correlation effects of interacting particles in the ising model // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022, V. 96. № 3. P. 485.]
49. Товбин Ю.К. Методы описания адсорбции на неоднородной поверхности с учетом латерального взаимодействия молекул // Журнал физической химии, 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
50. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2012. 624 с. [Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. CRC, Boca Raton, FL, 2017.]

51. Товбин Ю.К. Расчет адсорбционных характеристик в “квазитоочечном” приближении на основе модели решеточного газа // Журнал Физической химии, 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
52. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. Калибровочные функции в приближенных методах расчета равновесия адсорбционных характеристик // Известия АН. серия химическая. 2002. № 9. С. 1531.
53. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. Phase diagrams of adsorption systems and calibration functions in the lattice-gas model // Langmuir 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
54. Мартынов Г.А. Флуктуационная теория критических явлений в жидкостях // ЖФХ. 2016. Т. 90. С. 1338.
55. Мартынов Г.А. Флуктуационная теория жидкостей // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. 353.
<https://doi.org/10.7868/S0040364418030055>
56. Михайлов И.Г., Соловьев В. А., Сырников Ю.Р. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
57. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1964. [Semenchenko V.K. Selected Chapters in Theoretical Physics. Education: Moscow, Russia, 1966.]
58. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. [Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.]
59. Tovbin Yu.K. The lattice – gas model in kinetic theory of gas-solid processes // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–236.
60. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: изд-во иностр. лит., 1948. [Glasston S., Laidler K.J., Eyring H. The theory of rate processes. Princeton Univer. NewYork. London, 1941.]
61. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. Влияние не прямых корреляций между взаимодействующими частицами на коэффициенты переноса метки, массы и импульса // ЖФХ. 2024. Т. 98. [Russ. J. Phys. Chem. A, 2024, V. 98. No. 8, P. 1687–1697. DOI: 10.1134/S0036024424700730].
62. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics, London, 1939.)
63. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. [Hill T.L. Statistical mechanics. Principles and selected applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.]
64. Bell G.M. Statistical mechanics of water: Lattice model with directed bonding // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. P. 889–905.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/9/004>
65. Тутов С.В., Товбин Ю.К. Решеточная модель полярной жидкости // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 12–20. [Titov S.V., Tovbin Y.K. Lattice model of a polar liquid // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 11–19.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0002-5>]
66. Товбин Ю.К. Модель решеточного газа в молекулярно-статистической теории равновесных систем // Журнал физической химии, 2005. Т. 79. № 12. С. 2140. [Tovbin Yu.K. The lattice gas model in the molecular-statistical theory of equilibrium systems // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. № 12. P. 1903–1920.]
67. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. [Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. N.Y.: Wiley. 1954.]
68. Gibbs J.W. Elementary principles in statistical mechanics, developed with especial references to the rational foundations. N.Y., 1902. [Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики, 1902.]
69. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М.: Наука, 1976. 584 с. [Landau L.D., Livshits E.M. Course of theoretical physics. V. 5: Statistical Physics 2nd ed. Pergamon, Oxford, 1980.]
70. Feller W. Introduction to probability theory and its applications. V. 1. Moscow: Mir, 1984.
71. Oh B.K., Kim S.K. Fluctuation in adsorbed phases // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 3427.
72. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. [Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.]
73. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с. [Kubo R. Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1965.]
74. Николаев П.Н. Расчет положения особых точек сверхкритической области для системы с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса // Вестник Моск. Универ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2016. № 1. С. 60. [Nikolaev P.N. The calculation of singular points in the supercritical region for a system with a Lennard–Jones interaction potential // Moscow University Physics Bulletin. 2016. V. 71. № 1. P. 75–80.]
75. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. Влияние не прямых корреляций между притягивающимися частицами на скорости адсорбции и десорбции при физической адсорбции // ЖФХ. 2024. Т. 98. [Russ. J. Phys. Chem. A, 2024. V. 98. No. 6, P. 1293–1300.]