

УДК 66.011+541.12+536.77

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕОРИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

© 2023 г. Ю. К. Товбин*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

**e-mail: tovbinyk@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Анализ литературы показывает, что основным методом моделирования равновесных характеристик реакционных систем при повышенных давлениях, включая процессы при сверхкритических условиях, являются уравнения состояния, описывающие неидеальность паровых и жидких фаз, тогда как для описания кинетики элементарных и брутто-стадий используется закон действующих масс. Указанное различие в типах моделей, используемых для описания равновесных и кинетических характеристик одной и той же изучаемой экспериментальной системы нарушает второе начало термодинамики, сформулированное Клаузиусом. Единственным теоретическим методом, согласующимся со вторым началом термодинамики, является молекулярная теория на основе модели решеточного газа. Для удовлетворения второму началу термодинамики молекулярные модели должны обеспечить самосогласованное описание равновесия и скоростей элементарных стадий брутто-процесса. Т.е. молекулярные модели должны дать единый математический аппарат расчета состояний системы как вне точки равновесия, так и в самой точке равновесия. Молекулярные модели могут различаться видом эффективных параметров межчастичного взаимодействия, и способами уточнения этих моделей за счет учета различий в размерах, учета вкладов колебательных движений компонентов, а также точностью описания эффектов корреляции. Для обеспечения самосогласованности описания равновесия и кинетики модели должны как минимум отражать эффекты прямых корреляций. Любые одночастичные приближения (среднего поля, хаотическое, функционала плотности) не отвечают условию самосогласования и нарушают второе начало термодинамики.

Ключевые слова: математическое моделирование, высокие давления, сверхкритические условия, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, модель решеточного газа

DOI: 10.31857/S0040357123060192, **EDN:** FNXXSS

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование является неотъемлемой частью разработки и практической реализации всех реальных химико-технологических процессов [1–10]. Достоинством математического моделирования является возможность проводить численные эксперименты для таких условий, которые были бы невозможны в реальности из-за высоких временных и материальных затрат. Без математического моделирования сегодня немислим поиск оптимальных режимов реализации химических и физико-химических процессов в любых условиях. Изучаемые процессы, как правило, сложны и при их описании приходится принимать во внимание большое количество факторов, влияющих на ход процессов. Последнее приводит к необходимости совершенствования методов описания изучаемых процессов. В данной статье в качестве основного

физико-химического фактора, влияющего на ход химического превращения, рассматривается роль повышенного давления. Многие химические процессы в газовой и жидких фазах протекают при повышенных давлениях [11–13]. К ним относятся “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 до 100–1000 атмосфер [11–13].

Применение повышенного давления сдвигает химическое равновесие в благоприятную сторону и увеличивает выход конечного продукта, если реакция идет с участием одного или нескольких газообразных компонентов и протекает с уменьшением объема. Это все реакции, протекающие с уменьшением объема, газообразных веществ с га-

зами (например, синтез аммиака, метанола и др.), с жидкими веществами (жидкофазное гидрирование, окисление ряда соединений кислородом воздуха и пр.) и с твердыми веществами (синтез карбониллов различных металлов). Если реакция идет в жидкой фазе с участием одного или нескольких газообразных компонентов, то повышение давления позволяет увеличить температуру реакции вплоть до критической температуры жидкого вещества, и тем самым повышает во много раз скорость химического процесса. Это реакции взаимодействия органических и неорганических веществ в жидкой фазе при температурах выше их точки кипения (под нормальным давлением), например, синтез мочевины, процессы омыления и аминирования органических хлоропроизводных и др.

Многие производства возможны только под высоким давлением, например, указанные выше синтез аммиака и метанола, гидрогенизация каменного угля и тяжелых углеводородов, гидратация этилена и пропилена, синтез неогексана и метиламина, производство карбонила железа и никеля, синтез мочевины и муравьиной кислоты, полимеризация этилена и т.д.

Высокие давления могут давать положительный эффект и в приложениях к газовым синтезам, идущим без изменения объема (окисление окиси углерода водяным паром), а также во вспомогательных процессах химической технологии (процессы разделения газов, в абсорбционных процессах при поглощении газов жидкостями, ректификационных процессах, и ряде других ситуаций).

В последнее время выделился ряд процессов, относящихся к сверхкритическим (СК) условиям, когда помимо высокого давления используются и высокие температуры [14–16]. Процессы в СК флюидах (СКФ) выделяются в отдельную область исследований и практического применения в силу своих физико-химических свойств: для них температура и давление превышают критические параметры, поэтому фазы газа и жидкости неразличимы. Многие физические свойства СКФ (плотность, вязкость, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами жидкости и газа. СКФ сочетают свойства газов при высоких давлениях (низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность); они обладают быстрым массопереносом, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии в объемной фазе. Помимо этого, СКФ характеризуются пренебрежимо малым межфазным натяжением, низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющим СКФ проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями.

При обсуждении методов математического моделирования изучаемых систем следует разделять методы расчета равновесных и кинетических характеристик. Исторически оба вида методов были основаны в общем подходе, сформулированном Гульдбергом и Вааге, сначала для описания кинетических измерений (на конференции [17] в 1964 г. отмечалось столетие его опубликования), а затем и для равновесных состояний систем. Однако, в последствии методы описания равновесных и кинетических экспериментов развивались независимо друг от друга. Важную роль в разработке методов расчета равновесных характеристик сыграла разработка равновесной термодинамики Гиббсом [18], которая позволила дать общий подход к описанию фазового равновесия гетерогенных систем, и на основе которой де-Донде обобщил подход Гиббса на случай равновесия химических реакций [19]. Описание неравновесных процессов, стартуя с позиций кинетической версии закона действующих масс, получило свое развитие в работах Онсагера [20] и Пригожина [21] в виде основ неравновесной термодинамики (см. также работы [22, 23]).

Параллельно шло развитие микроскопических методов расчета равновесных и кинетических характеристик. Гиббс разработал основы статистической физики для расчета равновесных характеристик [24], а Чепмен и Энског разработали подходы [25] для решения кинетического уравнения Больцмана [26]. Эти разработки статистической физики относились к идеальному газу, которые в последствии были обобщены на неидеальные системы в работах Урселла и Майера [27, 28] в виде построения вириальных выражений для равновесных характеристик, и в работах [29–32], сформулировавших методы расчета неидеальных систем произвольной плотности на основе молекулярных функций распределений — это так называемая цепочка уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) (см. также [33, 34]). Следует отметить, что в методе корреляционных функций все неидеальные системы могли одновременно рассматриваться как для равновесных, так и для неравновесных систем [29–31].

Однако практическое применение указанных подходов, как в плане дальнейшего развития, так и в плане общности приложений, различалось по разным направлениям. Наиболее интенсивно развивались методы расчета равновесных характеристик, а менее активно для кинетических характеристик. Это наглядно видно на примере обсуждаемого вопроса по расчету процессов с повышенным давлением P . В идеальных условиях всем известно уравнение состояния $PV = nRT$, где n — число молей, V — объем, R — газовая постоянная, T — температура. Первым обобщением этого уравнения было уравнение ван-дер-Ваальса [35, 36], которое объяснило природу двухфазных со-

стояний с кривой расслаивания (или бинодалью). В этом уравнении вводились поправки на объем молекул и на взаимное влияние молекул друг на друга за счет потенциала межмолекулярного взаимодействия [36–39]. Вслед за ним было предложено еще несколько десятков модельных уравнений состояний, а также формально общее выражение для уравнения состояния в виде вириального ряда [36]. Активную роль в этом развитии сыграли и молекулярные методы расчета равновесных характеристик [37–39], которые позволяют отразить свойства неидеальных смесей. Именно эти уравнения до сих пор и являются основными при расчете равновесных характеристик — это видно из анализа работ по моделированию СК процессов [40, 41].

В тоже время для подавляющего числа работ по моделированию кинетических характеристик используется закон действующих масс. Так он был использован в работах при описании реакционной способности *b*-пинена в реакции термической изомеризации при атмосферном давлении и в среде СК этанола при 120 атм [42], и для взрывного окисления эйкозана, бензола, нафталина и битума (остаток вакуумной дистилляции нефти) в смеси H_2O/O_2 при СК условиях окисления после впрыска в цилиндрический реактор со смесью H_2O/O_2 [43] в диапазонах изменения температуры и давления 390–430°C и 26.7–38.7 МПа соответственно. В обоих случаях описания процессов составлены уравнения химической кинетики для идеальных смесей с разными энергиями активаций стадий, на основе температурных зависимостей констант скоростей по закону Аррениуса.

Аналогичные кинетические уравнения идеальных реакционных систем использовались в работах с применением гидродинамических уравнений при описании превращение исходной топливно-воздушной смеси воды (пара), моно- и диоксида углерода и водорода, присутствующей в камере сгорания дизельного двигателя [44, 45] в диапазоне давлений 0.05–20 МПа и температур 280–3000 К. Также, гидродинамические уравнения с соответствующими диссипативными коэффициентами использовались при изучении переноса тепла в СКФ по радиационно-кондуктивному режиму в плоских слоях углеводородов [46], и для двух задач — конвекции Рэлея—Бенара в горизонтальном слое при подогреве снизу и нестационарном теплопереносе в замкнутом объеме при подогреве границ [47], и при нестационарном изотропическом расширении в вакуум СКФ- CO_2 [48] при анализе процесса перехода “клубок—глобула” в полимерных цепях в среде СКФ- CO_2 .

Точно такая же ситуация наблюдается в литературе как при описания разных кинетических процессов в СК условиях [49–63], так и при более детальном рассмотрении одного, например, про-

цесса СК экстракции [64–80]. Данная тенденция является общепринятой в подавляющем числе работ по моделированию технологических процессов при повышенных давлениях: сегодня все технологические процессы при повышенных давлениях в неидеальных реакционных системах описываются равновесными уравнениями для неидеальных систем, тогда как кинетические процессы описываются на основе закона действующих масс, т.е. идеальными моделями.

Необходимость выделения различий в методах описания равновесных и кинетических характеристик связано с нарушением основного положения для самого понятия “равновесия” — его динамического характера, обусловленного равенством противоположно направленных элементарных процессов каждой стадии. Приравнивая скорости противоположных направлений любой стадии, мы никогда не сможем на основе закона действующих масс получить уравнения равновесного состояния, которые бы учитывали неидеальность реакционной системы. Это легко видно из того факта, что уравнения состояния неидеальных систем содержат параметры взаимодействия между компонентами неидеальной смеси, которые в принципе отсутствуют в законе действующих масс.

Для того чтобы учесть параметры взаимодействия между компонентами, необходимо перейти на модели неидеальных реакционных систем. Такие модели хорошо известны в статистической физике конденсированных сред. К ним относятся следующие методы моделирования молекулярного уровня: метод молекулярной динамики (МД) [81–85], кинетический метод Монте-Карло [86–90], броуновский (или Ланжевена) динамика [91, 92], уравнение Больцмана (для газов, континуума) [93, 94] и дискретное уравнение Больцмана [96–99], модель решеточного газа (МРГ) [100–103], микроскопическая гидродинамика [104, 105] и метод решеточных автоматов [106–110]. Эти методы имеют разные сильно отличающиеся возможности моделирования скоростей отдельных стадий и кинетических процессов в целом — они подробно рассмотрены в Приложении 8 монографии [68]. Там же изложены их основы и диапазоны интервалов времени для их применения.

Ниже остановимся на самом общем подходе, который является наиболее удовлетворительным по скоростям и точности расчетов как равновесных, так и кинетических характеристик, а также по областям применений. Речь идет о упомянутой выше МРГ, которая представляет собой модель микроскопического уровня с дискретным распределением частиц в пространстве [102, 103]: объем системы разбивается на ячейки, которые могут быть заняты частицами или свободны. Частицы внутри ячейки могут иметь свои внутрен-

ние степени свободы поступательного, вращательного и колебательного движений. Данный подход позволяет рассматривать любые агрегатные состояния (пар, жидкость, твердое) и их границы раздела фаз с учетом неидеальности реакционных систем, в том числе и СКФ системы [111].

В то же время МРГ является единственным подходом, который полностью соответствует второму началу термодинамики, сформулированным Клаузиусом [112], тесно связанным с понятием динамического характера состояния равновесия.

Напомним, что второе начало термодинамики записывается в виде $\delta S \geq \delta Q/T$, где δQ – количество теплоты, T – абсолютная температура (знак равенства относится к обратимым процессам). Для проверки того, что достигнут максимум или нет необходимы, как минимум, два набора термодинамических параметров в неравновесном состоянии окрестности точки равновесия $\{P\}_{ne}$ и в самой точке равновесия $\{P\}_e$ (здесь символ $\{P\}$ означает набор термодинамических параметров изучаемой замкнутой системы). В общем случае эта запись отражает максимум величины энтропии в точке равновесия ($S(\{P\}_{ne}) < S(\{P\}_e)$). При этом сам переход от состояния $\{P\}_{ne}$ к состоянию $\{P\}_e$ описывается кинетическими уравнениями [113]. Т.е. второе начало термодинамики имеет сложную природу и одновременно отражает два свойства состояния системы: релаксационный этап переход системы от состояния неравновесия к состоянию равновесия с увеличением величины энтропии, и само предельное значение энтропии на больших временах в состоянии равновесия [113, 114].

Учет релаксационного этапа эволюции системы к равновесию означает, что скорости элементарных стадий в прямом и обратном направлениях еще не полностью скомпенсированы друг другом (как это имеет место в состоянии полного равновесия) и это отличие уменьшает текущую величину энтропии. Однако, описание общего процесса с помощью использованных методов моделирования не может меняться на этом этапе процесса, и в пределе условие равенства противоположно направленных скоростей стадии должно давать уравнения равновесного распределения. Такое свойство означает, что динамический характер равновесия подразумевает при моделировании процесса использование единого типа уравнений, которые обеспечивают самосогласованность описания в рамках принятой модели скоростей стадий и равновесия. Только в этом случае методы моделирования согласуются со вторым началом термодинамики, который как базовый принцип термодинамики указывает на суть процесса, а не на математический аппарат его описания.

В своей работе Гиббс [115, 116] указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса, но за основу второго начала термодинамики был взят знак равенства ($\delta S = \delta Q/T$) для строго равновесных состояний. Это означает, что рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \rightarrow \infty$, когда достигается полное равновесие системы. Выбор Гиббса ввел понятие о квазистатическом процессе, как основного процесса достижения равновесия, в котором отсутствуют времена релаксации. В этом случае любой рассматриваемый процесс реализуется бесконечно медленно, а между временами релаксации разных свойств изучаемой системы, участвующих в роли термодинамических параметров $\{P\}$, исчезает различие, или они имеют одинаковое время релаксации в окрестности точки равновесия, что противоречит экспериментальным данным [114, 117, 118]. Таким образом, выбор знака равенства $\delta S = \delta Q/T$ устраняет потребность в кинетических уравнениях, и задача описания равновесного состояния во многом упрощается. Но одновременно исключается возможность описать релаксационный этап перехода системы от неравновесного состояния в равновесное.

Различие времен релаксаций термодинамических параметров хорошо известно в неравновесной термодинамике и кинетической теории [20–23, 25, 26, 102–104]. Однако, предполагалось, что отсутствие информации о временах релаксации не искажает равновесные характеристики изучаемых систем. Результаты последнего времени [113, 118] показали, что это не так: обнаруженные проблемы в термодинамическом подходе к малым системам, а также смешение понятий полного фазового равновесия системы и для механического равновесия деформированного твердого тела указывают на то, что содержание второго начала термодинамики существенно более общее, чем трактовка Гиббса.

Противоречие квазистатического процесса экспериментальным данным привело к введению приоритета условия механического равновесия над условием химического равновесия. На практике этот приоритет выражается в том, что зафиксированное давление влияет на обсуждаемое значение химического потенциала. Заметим, что такое положение противоречит результатам самого Гиббса для однородного флюида в поле гравитации [114, 115], и это искажает описание полного фазового равновесия малых систем [118]. В экспериментах всегда выполняются соотношения: $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_\mu$ [114, 117, 118], где введены обозначения для времен релаксации передачи импульса τ_p , передачи энергии τ_T и перемещения массы τ_μ , но для искривленных границ раздела фаз классиче-

ская и статистическая термодинамики неявно используют соотношение $\tau_p \gg \tau_\mu$ [118].

Понятие о временах релаксаций необходимо для строгого отражения концепции Клаузиуса [112] о предельном переходе в равновесие из близлежащих неравновесных состояний во втором начале термодинамики. Это потребовало введение двух уточнений основ термодинамики [118]: *Уточнение 1.* О необходимости самосогласованного описания динамики и равновесного состояния системы. Для идеальных систем это положение хорошо известно в рамках закона действующих масс.

Уточнение 2. О необходимости учета различий в характерных временах релаксаций τ при переносе разных свойств: импульса (τ_p), энергии (τ_T) и массы (τ_μ). Эти механические инварианты сохраняют свой смысл и для макроскопических ансамблей, как в равновесной, так и в неравновесной термодинамике и статистической механике. Уточнение 2 отражает опыт изучения динамических процессов и необходимо как отражение реальных экспериментальных измерений. В силу неравноценности физических параметров термодинамической системы они с разной скоростью стремятся к своему равновесию. Этот факт отражается также, как наличие “частичного равновесия” при введении понятия *спродства* для неравновесных процессов с химическими реакциями [119], протекающих при постоянных давлениях и температуре, для которых выполняется диапазон времени $\tau_p, \tau_T \leq \tau_\mu$.

Изложенное общее состояние моделирования для систем с повышенным давлением уточняется ниже в ходе обсуждения следующих вопросов: самосогласование в идеальных реакционных системах и как происходит переход на неидеальные системы с использованием термодинамики (с коэффициентами активности) и молекулярных моделей. Далее изложены основы МРГ и даны некоторые примеры ее применения для ряда экспериментальных ситуаций. Основное внимание уделяется условиям реализации самосогласования в неидеальных реакционных системах. А также почему не обобщаются подходы равновесной термодинамики на кинетические модели для неидеальных систем через активности (или коэффициенты активности).

ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Обнаруженные относительно недавно проблемы в термодинамическом подходе к малым системам и к описанию механического равновесия деформированного твердого тела [113, 118] указывают на необходимость вернуться к описанию процессов на основе исходной трактовки второго начала термодинамики, данной Клаузиусом [112].

Это важно для общего подхода к разным термодинамическим задачам, особенно для активно исследуемых в последние десятилетия сложных неоднородных систем, включая нано-объекты. Т.е. в качестве стартовой позиции должны быть кинетические уравнения изучаемых процессов, которые на больших временах обеспечивают получение равновесных соотношений между всеми компонентами реакционной системы.

Это путь хорошо известен для идеальных реакционных систем, для которых опытным путем был установлен закон действующих масс и математически описанный Гульдбергом и Вааге [23, 120, 121]. В данном законе скорость элементарной стадии химической реакции $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightarrow \text{продукты}$, где символы A_i означают различные реагирующие частицы, величины v_i равны отрицательным и положительным значениям стехиометрического коэффициента (знак коэффициента определяется местом их расположения: в левой или правой части уравнения), согласно закону действующих масс записывается как

$$w = K \prod_i [c_i]^{v_i}, \quad (1)$$

где K — константа скорости стадии, c_i — концентрация молекул, измеряемая как число молекул сорта i в единице объема. Численное значение константы K равно скорости реакции при единичных значениях концентрации каждого их реагентов в рассматриваемом направлении.

Для обратимых реакций общего вида можно записать $\sum_i v_i [A_i] \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \sum_j v_j [A_j]$, где символы A_i и A_j в квадратных скобках также означают различные реагирующие частицы, величины v_j и v_i равны отрицательным и положительным значениям стехиометрического коэффициента. Константы k_1 и k_2 являются константами скоростей реакции в прямом и обратном направлениях.

Скорость рассматриваемой обратимой реакции в рамках закона действующих масс запишется как $w = k_1 \prod_i c_i^{v_i} - k_2 \prod_j c_j^{v_j}$. В состоянии равновесия скорость равна нулю $w = 0$ и из чего следует, что константы скоростей в прямом и обратном направлениях связаны между собой в виде $k_1/k_2 = \prod_j c_j^{v_j} / \prod_i c_i^{v_i} = K_e$, где $K_e = k_1/k_2$ представляет собой константу равновесия данной стадии.

Т.о. константа равновесия может быть определена разными путями: либо из равновесных, либо из кинетических измерений. В общем случае, приравнивая выражения для скоростей реакции любой из стадий, протекающих в прямом и обратном направлениях, должны получаться уравнения, описывающие равновесное распределение

молекул данной системы. В этом смысле можно говорить, что эмпирические закономерности для описания скоростей реакции и равновесия в рассматриваемой системе, дают *самосогласованное* описание данного процесса на любых временных интервалах, включающих конечные отклонения от равновесного состояния, как и сам предельный случай равновесия. Т.о. понятие самосогласованности выражений для скоростей элементарных стадий и состояния равновесия реакционной системы является ключевым с позиции Клаузиуса. Это позволяет не только отразить релаксационный этап состояний системы при переходе от неравновесного состояния в равновесное, но и описать равновесное состояние системы.

Хорошо известно, что закон действующих масс активно используется до настоящего времени во многих исследовательских работах и практических приложениях при описании многих кинетических процессов. Реальный химический процесс всегда состоит из нескольких стадий, зависящих от механизма брутто-реакции и транспорта молекул. Знание концентрационных зависимостей транспортных коэффициентов также важно для моделирования общего процесса в аппаратах непрерывного или периодического действия.

Равновесная версия закона действующих масс обоснован для идеальных газовой смеси и разбавленных растворов, для которых можно выписать следующее выражение для химического потенциала $\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(c_i)$, где μ_i^0 — значение химического потенциала стандартного состояния для компонента i [119].

В общем случае для состояния равновесия связь между химическими потенциалами записывается в виде $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ (здесь символ компонента i относится ко всем реагентам стадии) [114].

На молекулярном уровне использование закона действующих масс дополняются представлениями о способе расчета констант скоростей реакций. Для них наибольшее распространение получила теория абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [122, 123], которая связывает константы скорости реакций со статистическими суммами реагентов и активированного комплекса (АК).

Так для бимолекулярной стадии скорость в идеальной системе записывается как

$$w_{ij} = k_{ij} c_i c_j, \quad k_{ij} = k_{ij}^0 \exp(-E_{ij}/k_B T), \quad (2)$$

где k_{ij} — константа скорости элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$, k_{ij}^0 — предэкспонента константы скорости, E_{ij} — энергия активации реакции между реагентами i и j , k_B — константа Больцмана. Если для бимолекулярной стадии

гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции, то поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как “степень заполнения” поверхности θ_i , тогда вместо уравнения (2) можно записать $w_{ij} = k_{ij} \theta_i \theta_j$ [121], где $\theta_i = c_i v_0$, здесь v_0 — объем области локализации частицы в плотной системе (объем узла решеточной системы).

НЕИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Термодинамическая трактовка. В плотных фазах межмолекулярные взаимодействия приводят к отклонениям от законов идеальных реакционных систем, поэтому говорят о неидеальных реакционных системах. Для неидеальных систем в термодинамике используют переход от концентраций к активностям, сохраняя ту же связь между химическими потенциалами в виде $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$,

$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(a_i)$, где a_i — молярная объемная активность компонента i (здесь также символ компонента i относится ко всем реагентам стадии) [119]. В этом случае появляется различие между термодинамическим и молекулярным описаниями, т.к. активности представляют собой сложные функции от концентраций, зависящие также от энергий межмолекулярного взаимодействия [38, 39, 124–126]. При построении молекулярных моделей равновесия важную роль играют эффекты корреляции между взаимодействующими компонентами, которые определяют их пространственное расположение.

Естественно, что такой же путь формальной замены c_i на a_i (или $a_i = c_i \alpha_i$, где α_i — коэффициент активности компонента i) был предложен и для построения моделей кинетики — описание скоростей элементарных стадий [127, 128]. В неидеальных реакционных системах основными выражениями для скорости элементарных стадий также являются выражения, построенные в рамках ТАСР [122]. Для бимолекулярной стадии, вместо уравнения (1), скорость запишется как

$$w_{ij} = k_{ij}^* c_i c_j, \quad (3)$$

где k_{ij}^* — константы скоростей элементарных реакций, которые представляются в виде

$$k_{ij}^* = k_{ij}^0 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^*} \exp(-E_{ij}/k_B T) = k_{ij} \alpha_i \alpha_j / \alpha_{ij}^*, \quad (4)$$

где k_{ij}^0 — предэкспонента константы скорости, E_{ij} — энергии активации реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$; k_{ij} — константа скорости в идеальной реакционной системе (1); α_{ij}^* — коэффициенты активно-

сти АК. Расчет коэффициентов активности α_i и α_{ij}^* предполагает использование связи, которые дает равновесная теория неидеальных растворов.

На молекулярном уровне скорости стадий в ТАСР строятся в рамках соответствующих молекулярных моделей. Впервые влияние повышения давления относительно атмосферного на каталитический процесс синтеза аммиака было исследовано в работе М.И. Темкина [129] (см. также [121]). В ней было показано, что в отличие от выражений (3) и (4), неидеальность реакционной системы при повышенных давлениях может быть учтена без использования активностей реагентов.

Теория неидеальных химических реакций. Строгий подход для описания скоростей стадий неидеальных реакционных систем был дан с помощью ТАСР в рамках МРГ, которая оперирует параметрами межмолекулярного взаимодействия [102, 104, 118, 130]. Будем учитывать латеральные взаимодействия между всеми ближайшими соседними молекулами в квазихимическом приближении (КХП), которое описывает эффекты корреляции ближнего порядка. Напомним, что эта теория позволяет рассматривать весь диапазон плотностей флюидов от разреженного газа до жидкости и в широком диапазоне температур от тройной точки системы до температур, многократно превышающих критическую температуру. Данный подход обеспечивает получение самосогласованного описания равновесного состояния реакционной смеси и скоростей элементарных стадий, что дает возможность рассмотрения сложных многостадийных физико-химических процессов на основе моделей атомно-молекулярного уровня. Основные положения этой теории многократно публиковались, поэтому здесь для наглядности ограничимся уравнениями для равновесного распределения компонентов и на скорость бимолекулярной реакции.

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i , где $1 \leq i \leq s-1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной), в этом случае индекс $i = s$. Как указано выше, θ_i – степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем

выполняются условия нормировки $\sum_{i=1}^s \theta_i = 1$. В этой

записи доля свободных узлов равна $\theta_s = 1 - \theta$, где θ – полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i , $1 \leq i \leq s-1$, $\theta = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i$.

Отношения $x_i = \theta_i / \theta$ – представляют собой мольную долю компонента i среди всех молекул смеси.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ϵ_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Межчастичные взаимодействия приводят к коррелированному пространственному распределению реагентов (вместо хаотического). Для описания этого факта необходимо использовать парные функции распределений частиц θ_{ij} , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которая протекает на малых расстояниях между реагентами. Именно этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться, в первую очередь, рассмотрением пространственного распределения только ближайших соседей.

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

$$\theta_{ij}\theta_{ss} = \theta_{is}\theta_{sj} \exp(-\beta\epsilon_{ij}), \quad \sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i. \quad (5)$$

Из уравнений (5) следует, что $\theta_{ij} > \theta_i\theta_j$, если частицы i и j притягиваются между собой при $\epsilon_{ij} > 0$, аналогично $\theta_{ij} < \theta_i\theta_j$, если частицы i и j отталкиваются при $\epsilon_{ij} < 0$.

Выражение для скорости бимолекулярной реакции типа Лэнгмюра–Хиншельвуда w_{fg}^{AB} , протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами $A + B$, согласно теории неидеальных реакционных систем [102, 130], запишется следующим образом:

$$w_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta\epsilon_{AB(fg)}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \quad (6)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, $k_B T$ – произведение константы Больцмана k_B на абсолютную температуру T ;

функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} имеет вид

$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^B, \quad (7)$$

$$S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj})).$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^B одновременно индексы A и f в (7) заменяются на индексы

B и g ; ϵ_{ij}^* – параметр взаимодействия АК реакции, образуемого из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (6) и (7) функция $t_{jh}^{ij} = \theta_{jh}^{ij}/q_f^i$ – условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i , здесь функции θ_{jh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{jh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{jh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AB} – константа скорости полагается постоянной и равной константе скорости в уравнении (1). В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_i\theta_j$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнения переходят в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i\theta_j$.

Латеральные взаимодействия двояко влияют на скорости элементарных реакций. Они меняют: 1) вероятность встречи реагентов (в формуле (6) находится сомножитель θ_{AB} вместо произведения $\theta_A\theta_B$); и 2) высоты активационных барьеров по сравнению с идеальной системой (с газовой фазой) – этот вклад описывает функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} . В функциях S_A и S_B суммирование ведется по всем s сортам соседних частиц, обозначаемых индексом j . Функции S_j представляют собой компоненты функции неидеальности реакционной системы, которые учитывают влияние соседних частиц на высоту активационного барьера реакции. Разность $\delta\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ij}$, присутствующая в формуле (7), определяет изменение энергии активации реакции $A + B$ за счет влияния соседней частицы j , находящейся рядом с реагентом i , по сравнению с величиной энергии активации E_{AB} в константе скорости реакции в формуле (6) для малых степеней заполнения (или для идеальной системы).

Наличие парных функции распределений частиц θ_{ij} в формулах (6) и (7) отражает эффекты корреляции и самосогласованность описания равновесия скоростей элементарных стадий и равновесия в системе. Если эффекты корреляции отсутствуют, то в системе нарушается данное самосогласование, и константы скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях не обеспечивают расчет константы локального равновесия [102, 104, 118, 130]. Корректность расчета элементарных стадий, в свою очередь, позволяет рассчитать все диссипативные коэффициенты при переносе импульса (коэффициент сдвиговой вязкости), энергии (коэффициент теплопроводности) и массы (коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии).

САМОСОГЛАСОВАННОСТЬ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ НЕИДЕАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Концепция самосогласованного описания скоростей кинетических процессов и равновесия в неидеальных и неоднородных системах, использованная в работах [102, 130], является ключевой для взаимосвязи равновесия и кинетики, как предельного перехода по времени. Она означает, что из условия равенства скоростей в прямом и обратном направлениях элементарной реакции должны вытекать уравнения равновесного распределения молекул в реакционной системе. В кинетической теории газов такая проверка является обязательной для всех новых предлагаемых подходов. В конденсированных фазах она практически не проводилась по многим причинам (что, в первую очередь, связано с отсутствием уравнения состояния в плотных жидких, адсорбционных и твердых фазах).

Смысл понятия самосогласованности можно формально пояснить так, что выражение для константы равновесия K бимолекулярной реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ можно рассматривать как произведение двух независимых мономолекулярных процессов $A \leftrightarrow C$ и $B \leftrightarrow D$. Т.е. полное равновесие не зависит от пути, которым оно реализуется в системе – оно идет через разные реакции к своему равновесию или совпадает с условием равновесия среды в целом. Если это выполняется в теории неидеальных реакционных систем, то реализуется выполнение второго начала термодинамики точно также, как и в теории идеальных реакционных систем.

Ограничимся иллюстрацией основного результата без его детального математического доказательства, которое многократно публиковалось, на примере бимолекулярной стадии $A + B \leftrightarrow C + D$ ($U_{AB} = U_{CD}$). В рассматриваемом КХП, которое учитывает эффекты прямых корреляции между взаимодействующими компонентами, имеем для константы равновесия K следующие соотношения

$$w_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta\epsilon_{AB(fg)})\theta_{fg}^{AB}\Lambda_{fg}^{AB}, \quad (8)$$

или $U_{fg}^{ij}(\alpha) = K_{fg}^{ij}(\alpha) \exp(-\beta\epsilon_{fg}^{ij})\theta_{fg}^{ij}\Lambda_{fg}^{ij},$

$$K = \frac{K_{AB}(\alpha)}{K_{CD}(\alpha)} = \frac{V_{CD}(\alpha)}{V_{AB}(\alpha)} = \frac{\theta_A\theta_B}{\theta_C\theta_D} \times \left[\sum_{j=1}^s t_{Aj} \exp[\beta(\epsilon_{Cj} - \epsilon_{Aj})] \sum_{j=1}^s t_{Bj} \exp[\beta(\epsilon_{Dj} - \epsilon_{Bj})] \right]^z, \quad (9)$$

$$K = \frac{K_{AB}(\alpha)}{K_{CD}(\alpha)} = K_{A \rightleftharpoons C} K_{B \rightleftharpoons D},$$

$$K_{A \rightleftharpoons C} = \frac{K_A(\alpha)}{K_C(\alpha)} = (S_C(A))^z, \quad (10)$$

$$S_C(A) = \sum_{j=1}^V t_{Cj} \exp[\beta(\epsilon_{Aj} - \epsilon_{Cj})],$$

где условные парные вероятности $t_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} / \theta_f^i$ определены выше.

В работах [102, 104, 118, 130] были проанализированы различные версии учета межчастичных взаимодействий на однородных и неоднородных поверхностях. Доказательство выполнения условия самосогласования для общего случая учета неоднородности поверхности и латеральных взаимодействий в КХП было дано в работе [130]. Было доказано, что теория обеспечивает самосогласованное описание динамики и равновесия на всех пространственных масштабах для любых плотностей, температур, интенсивностей латеральных взаимодействий и внешних полей только в случае учета эффектов корреляции как минимум для ближнего порядка.

Условие самосогласованности также было продемонстрировано для более сложных молекулярных моделей, которые помимо учета взаимодействия соседей на разных расстояниях R и неоднородности решетки допускают: 1) учет влияния соседней частицы рядом с реагентами на m центральных узлах ($m = 1$ и 2), и 2) внутренних состояний реагентов и АК [131]. К первому случаю относятся сильнонеравновесные системы, влияние инициации реакции за счет столкновений с налетающей частицей, и включение в процесс элементарного акта реакции компонентов окружающей среды (или реорганизация растворителя). Ко второму случаю относится учет внутренних движений частиц, зарядов и электронной поляризации среды.

Эффекты корреляции содержатся в функциях t_{fg}^{ij} . Если пренебречь эффектами корреляции, то $t_{fg}^{ij} = \theta_g^j$, то это позволяет переписать функцию $S_p(i)$ в приближении среднего поля как $S_p(i) = \exp \left[\sum_{j=1}^s \beta(\epsilon_{pj} - \epsilon_{ij}) \theta_j \right]$. В этом случае скорость бимолекулярной стадии запишется в виде

$$U_{fg}^{ij}(\alpha) = K_{fg}^{ij}(\alpha) \exp(-\beta \epsilon_{fg}^{ij}) \theta_f^i \theta_g^j \Lambda_{fg}^{ij},$$

$$\Lambda_{fg}^{ij} = \prod_{h \in z_f - 1} S_{fh}^i \prod_{h \in z_g - 1} S_{gh}^j, \quad (11)$$

$$K = \frac{K_{AC}(\alpha)}{K_{BD}(\alpha)} = \frac{V_{BD}(\alpha)}{V_{AC}(\alpha)} = \frac{\theta_B \theta_D \exp(-\beta \epsilon_{BD})}{\theta_A \theta_C \exp(-\beta \epsilon_{AC})} [S_B(A) S_D(C)]^{z-1}. \quad (12)$$

И для нее получается следующая формула

$$K = \frac{K_{AB}(\alpha)}{K_{CD}(\alpha)} \neq K_{A \rightleftharpoons C} K_{B \rightleftharpoons D},$$

$$K_{A \rightleftharpoons C} = \frac{K_A(\alpha)}{K_C(\alpha)} = (S_C(A))^z \quad (13)$$

которая показывает, что условие самосогласованности не выполняется.

Этот результат является общим для любых приближений, в которых нет эффектов корреляции — они не обеспечивают самосогласованности описания скоростей стадий и равновесия (подробнее см. [102, 130]). В частности, к таким несамосогласованным выражениям для скоростей бимолекулярных стадий относятся также все одночастичные приближения без учета эффектов корреляции — это хаотическое приближение и приближение функционала плотности. Поэтому эти приближения не могут быть использованы для описания динамики в плотных фазах.

Однако необходимо указать, что концепция самосогласованности является необходимой, но не достаточной. Наличие самосогласованности не означает автоматически корректности уравнений для скорости стадий, так как одновременно могут быть некорректными и уравнения для изотерм. В качестве примера укажем на приближения среднего поля, хаотическое и функционала плотности для любых одно- и двухузельных стадий на однородной поверхности, а также для одноузельных стадий на неоднородной поверхности в приближении среднего поля, так как оно нивелирует все неоднородности системы [106]. То же самое относится и к уравнениям [129, 132], использующим это же приближение. Для однородной поверхности уравнения (11) не дают расщепления термодесорбционных кривых, на которые указывают многочисленные эксперименты [130, 133]. Этот недостаток является следствием отсутствия учета эффектов корреляции. Наконец, это в такой же мере относится ко всем случаям использования уравнения закона действующих масс, когда оно не отражает физического состояния системы, обусловленного взаимодействиями между компонентами реакционной системы.

ПРИМЕРЫ ПРИЛОЖЕНИЙ МРГ

Отметим, что первой работой по данной модели является работа 1937 г. [136], в которой использовалась кинетическая модель столкновений жестких сфер для расчета констант скоростей ад-

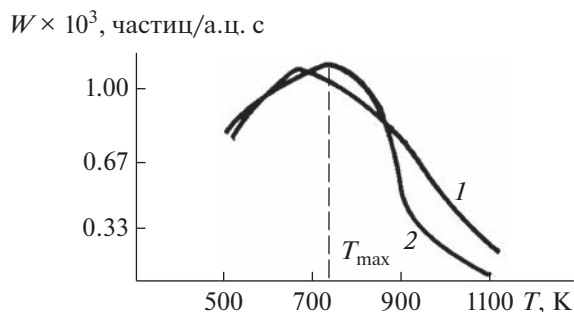


Рис. 1. Зависимость стационарной скорости окисления СО (в единицах частица/активный центр) от температуры при низких давлениях $P_{\text{CO}} = 2.5 \times 10^{-7}$ и $P_{\text{CO}} = 6.0 \times 10^{-8}$ мм рт. ст. Кривая 1 — эксперимент, кривая 2 — расчет с молекулярными параметрами, указанными в [102, 137].

сорбции и десорбции. Переход к теории абсолютных скоростей реакций был осуществлен только в 1974 г. [130] при описании адсорбционных поверхностных процессов и диффузии в объемной фазе сплавов. Позже этот подход использовался для расчета диссипативных коэффициентов объемных фаз пара и жидкости, а также внутри пористых материалов.

На сегодняшний день МРГ обеспечивает учет следующих физических факторов в кинетической теории атомно-молекулярных процессов в конденсированных фазах: 1) неоднородность поверхности или объема твердых тел, 2) взаимное влияние ад- и абсорбированных частиц, 3) разные размеры частиц и блокировка реагентами нескольких адсорбционных центров, 4) ограниченной скорости подвижности реагентов, 5) перестройка поверхности и/или объема твердых тел, 6) внешние поля, и 7) большие давления в газовой фазе.

Эти возможности были использованы для описания экспериментальных данных в разных публикациях [41, 102, 104, 111, 130, 134, 135]: (а) Объемные фазы, уравнения состояния и обобщенные сжимаемости. (б) Поверхностные процессы: адсорбция и десорбция, кинетические процессы. (в) Кристаллизация и образование новых фаз. (г) Мембранные процессы. Обобщенные зависимости для коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии. (д) Пористые системы. Фазовые диаграммы. (е) Микроскопическая гидродинамика.

Для наглядности приведем два примера использования МРГ для низких давлений и примеры для высоких давлений (коэффициент сжимаемости или уравнение состояния и коэффициенты вязкости и теплопроводности).

На рис. 1 показаны значения стационарной скорости процесса окисления молекул СО на платиновых металлах как функции температуры

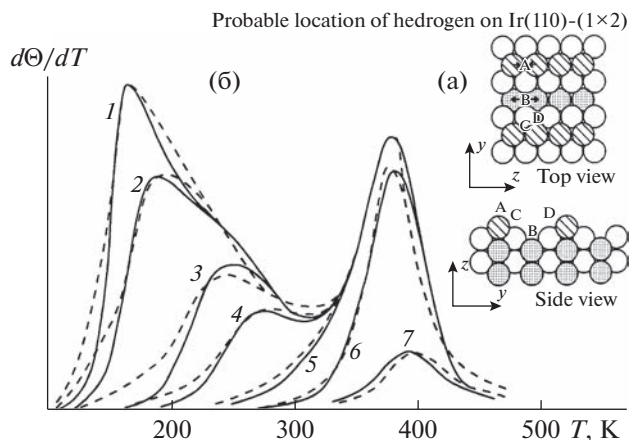


Рис. 2. Рассчитанные кривые ТДС для H_2 на $\text{Ir}(110)2 \times 1$ для разных начальных заполнений (пунктир — эксперимент) $\theta_0 = 0.99$ (1), 0.86 (2), 0.61 (3), 0.48 (4), 0.37 (5), 0.27 (6), 0.068 (7) [135]. На вставке справа показаны положения атомов водорода на ступенчатой грани $\text{Ir}(110)2 \times 1$.

[102, 137], рассчитанные в КХП. Смысл обсуждаемого примера состоит в том, что данный процесс является трехстадийным: адсорбция—десорбция молекул СО (без диссоциации) и O_2 (с диссоциацией) с последующей их поверхностной реакцией и образованием молекулы CO_2 , которая покидает поверхность. Параметры двух отдельных стадий для молекул СО и О были определены из независимых экспериментальных термодесорбционных спектров, что позволяли значительно сократить число независимых параметров, т.к. модель обеспечивает самосогласованное описание каждой из стадий в присутствии любого числа компонентов адсорбционной системы. Этого нельзя получить при использовании одночастичные приближения или через коэффициенты активности (детали см. в оригинальной статье [137]).

На рис. 2 показаны термодесорбционные спектры молекул водорода с неоднородной поверхности иридия. Модель одновременно учитывает неоднородность грани поверхности (110) и латеральные взаимодействия, ответственные за образование сверхструктур типа (1×2) [135].

При повышенных давлениях расчеты в МРГ проводились для описания обобщенного коэффициента сжимаемости для семейства молекул, которые описываются законом соответственных состояний [125]. Точность описания всего семейства на рис. 3 кривых до 3–4% в широкой области изменения температуры (от 0.7 до $10T_c$) и нормированного давления P_r в единицах критической величины (от 0.1 до $30P_c$). Детали смотри в работе [138].

Коэффициенты сдвиговой вязкости (а) и теплопроводности (б) в объемной фазе представлены на рис. 4. Как и выше, считалось, что семейство

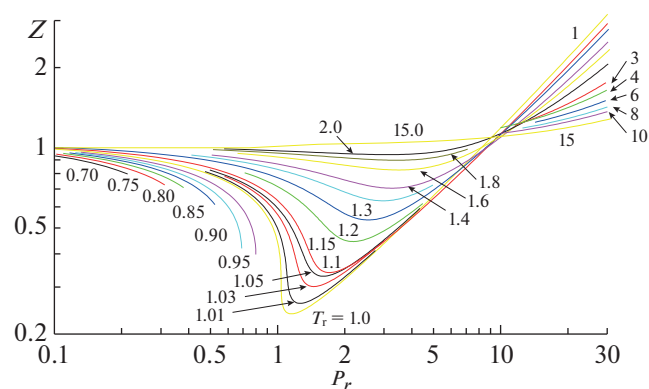


Рис. 3. Обобщенный фактор сжимаемости плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний [138].

молекул удовлетворяет закону соответственных состояний. Область изменения по температуре для поля (а) равна от 0.8 до $30T_c$, а область изменения давления P_r от 0.1 до $10P_c$. На поле (б) область изменения по температуре равна от 1.0 до $4T_c$, а область изменения P_r от 0.7 до $7P_c$. Оси ординат также представлены в нормированных величинах на критическое значение коэффициента.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ИХ СВЯЗЬ С КИНЕТИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ

Во Введении указано, что феноменологические уравнения состояния и методы статистической физики достаточно широко распространены для расчета равновесных характеристик. Многие из феноменологических моделей были построены по типу уравнения ван-дер-Ваальса. Так в работе были применены разные 14 вариантов уравнений состояния для описания одной и той же

экспериментальной системы [139]. Общим этих уравнений является то, что они строятся непосредственно в терминах средних величин концентрации и удельного объема, приходящихся на одну молекулу, в терминах термодинамических параметров системы.

Этот случай был специально обсужден в работе [140] на примере уравнения ван-дер-Ваальса. В работе Фишера М.Е. [140] было показано, что уравнение состояния для неидеальных газов ван-дер-Ваальса отвечает в МРГ приближению среднего поля. Все другие построения феноменологических уравнений состояния в том же стиле [141–144] также соответствуют ПСП, поэтому они не могут быть использованы для самосогласованного описания скоростей кинетических стадий в конденсированных фазах. Этот вывод согласуется с выводом, данным во Введении настоящей работы – о наличии противоречия при моделировании СКФ процессов: различные уравнения состояния отражают неидеальность системы, а уравнения для кинетических моделей – не отражают неидеальность реакционной системы. Такая ситуация с моделированием нарушает концепцию самосогласованного описания большинства СКФ процессов.

Уравнения состояния в молекулярных моделях хорошо известны – идет обобщение равновесных связей в рамках статфизики [124–126].

Что выйти из этого противоречия необходимо использовать уравнения и для кинетики в неидеальных реакционных системах в рамках МРГ. В этой теории все особенности движения молекул в СКФ условиях могут быть отражены через внутренние статсуммы молекул с учетом эффектов корреляций и сохранением самосогласованности описания кинетики и равновесия. Такие работы были реализованы для объемной фазы и

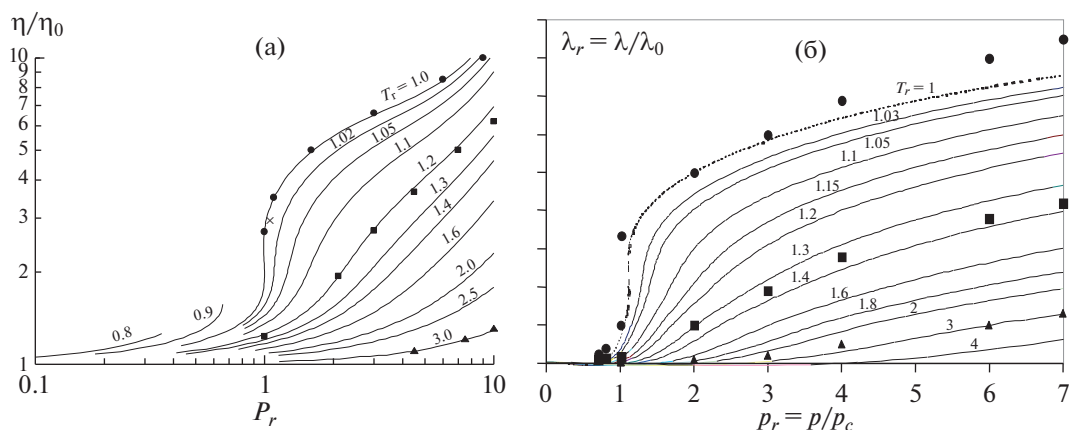


Рис. 4. Примеры применения данной модели для описания диссипативных коэффициентов бинарных смесей указаны в работах [41, 111].

для процессов переноса пористых материалах на примере стержнеобразных молекул [104].

ПОЧЕМУ НЕЛЬЗЯ ИСПОЛЬЗОВАТЬ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ДЛЯ АК В МОДЕЛЯХ КИНЕТИКИ

Проблемы с самосогласованием возникают при учете межчастичных взаимодействий, ответственных за неидеальное поведение реальных систем. Расчет коэффициентов активности на базе моделей статистической термодинамики предполагает использование связи, которые дает равновесная теория неидеальных растворов [124–126]. Однако для кинетических моделей такой путь приводит к ошибкам. Это обусловлено тем, что для расчета коэффициента активности какого-либо компонента в неидеальной смеси требуется проведение усреднений по всем конфигурациям соседних компонентов. Анализ применимости ТАСР к конденсированным фазам в виде уравнений (3) и (4) показал [131, 145, 146], что в них нарушено основное условие ТАСР о наличии равновесия между АК и окружающими молекулами в ходе элементарного акта. Данное условие означает, что элементарная стадия реализуется при фиксированных положениях всех соседей, т.к. времена релаксации окружения соседей много больше, чем время формирования АК. Поэтому введение понятия об коэффициенте активности для АК искажает это основное положение ТАСР. В результате использование уравнений (4) и (5) вместо уравнений (6)–(7) может приводить к заметным отличиям в величинах скоростей.

Концепция с использованием коэффициента активности (4) и (5) была предложена в работах Эйринга и др. [122], тогда как необходимость привлечения молекулярных моделей без привлечения термодинамики было указана Темкиным [129, 132].

По определению активности в термодинамике величина a_i зависит от всех концентраций компонентов раствора и от всех их молекулярных свойств, в том числе от энергий межмолекулярного взаимодействия [119]. Поэтому через коэффициенты активности константа скорости “зацепляется” за все физико-химические свойства реакционной системы [127, 128]. Дополнительные противоречия связаны с тем, что в случае отсутствия равновесия в системе не существует понятие “химический потенциал” μ_i , а также вели-

чина коэффициента активности АК (a_{ij}^*) не всегда может быть определена и обоснована. В ходе ее построения требуется усреднение по всем возможным состояниям окружения (по всем конфигурациям и сортам соседних молекул), тогда как

смена соседа меняет условия протекания реакции. Выход из этой ситуации возможен только через прямой учет молекулярных взаимодействий и отказ от термодинамических связей.

В этом отношении работы Темкина М.И. [129, 132] были ориентированы на включение прямых модельных построений, отражающих взаимодействия АК с соседями, чтобы избежать использования термодинамических соотношений. В качестве иллюстрации противопоставления концепций Темкина (отсутствие коэффициента активности АК) и Эйринга (присутствие коэффициента активности АК) приведем два примера по этим двум способам учета влияния среды для изотермического и неизотермического процесса десорбции. Для простейшей однокомпонентной системы “среду” представляют другие молекулы А, и релаксация (установление равновесия) состоит в перераспределении молекул вокруг АК при их миграции.

На рис. 5а показаны рассчитанные скорости быстрой (б) и медленной (м) мономолекулярной реакции и величина $-\ln\eta_A$, где $\ln\eta_A = -\ln(U_A(м)/U_A(б)) = -\beta[\Delta E_A^{ef}(м) - \Delta E_A^{ef}(б)]$, $\beta\Delta E_A^{ef} = -\ln(U_A/U_A^{уд})$ для всего диапазона изменения плотности реагента А [145]. Данные расчеты отвечают скорости недиссоциативной десорбции на квадратной решетке ($z = 4$). Здесь эффективные энергии активации характеризуют степень отклонения скорости реакции в неидеальной реакционной системе по сравнению с идеальной. На вставке рис. 1 показаны концентрационные зависимости отношений $T_{AA} = t_{AA}^*/t_{AA}$ (где t_{AA} и t_{AA}^* — вероятности нахождения частицы А рядом с другой частицей А и рядом с АК соответственно), которые характеризуют локальные изменения распределений компонентов А за счет их миграции под влиянием АК для медленной реакции. Это отношение стремится к единице при $\theta \geq 1$, а при малых θ проявляется максимальное влияние АК: $T_{AA} = \theta \exp(\beta\delta\epsilon_{AA})$. Для быстрой реакции $T_{AA} = 1$ при всех θ .

Рис. 5а показывает качественное отличие концентрационных зависимостей скоростей реакций для разных релаксаций среды: в отсутствие релаксации $\ln U_A(б)$ меняется практически линейно с увеличением θ , а при равновесной релаксации среды $\ln U_A(м)$ резко меняется в областях $\theta < 0.2$ и $\theta > 0.8$ и остается практически постоянным при $0.2 < \theta < 0.8$.

Это общее свойство влияния характера релаксации среды сохраняется и для других ситуаций: моно- и бимолекулярные стадии в растворах, которые были исследованы в работе [145]. Оно составляет основу при анализе экспериментальных концентрационных зависимостей логарифмов

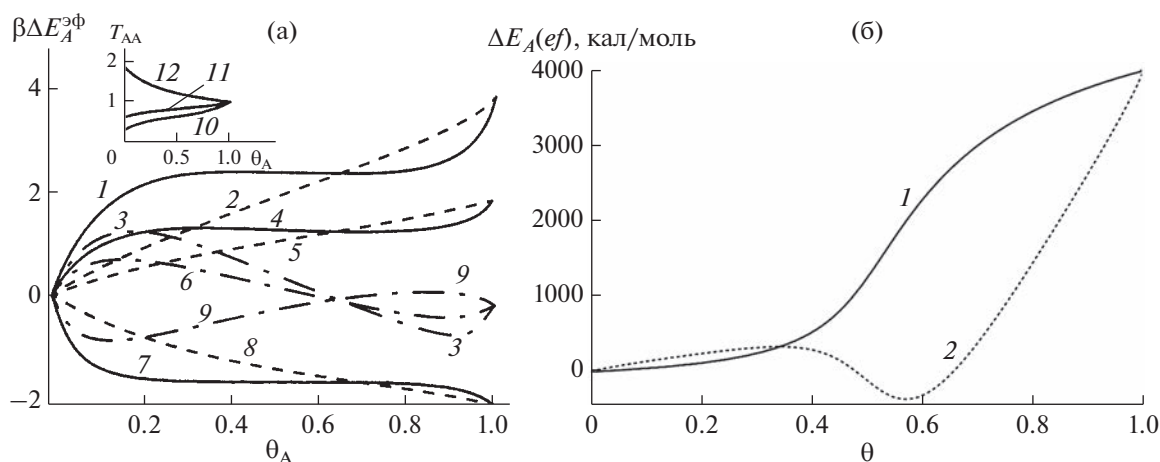


Рис. 5. (а) Эффективные энергии активации для скоростей медленной ΔE_A^{ef} (а) (1, 4, 7) и быстрой ΔE_A^{ef} (б) (2, 5, 8) мономолекулярной реакции, их разности $\beta[\Delta E_A^{ef}(a) - \Delta E_A^{ef}(b)]$ (3, 6, 9) и функции $T_{AA} = t_{AA}^*/t_{AA}$ (10–12) (вставка); $s = 2$, $\beta\epsilon_{AA} = 1$, $\epsilon_{AA}^*/\epsilon_{AA} = 0$ (1–3, 10); 0.5 (4–6, 11); 1.5 (7–9, 12) [145]. (б) Концентрационная зависимость величины $E_A(ef)$ для мономолекулярной десорбции при $T = 300$ К, рассчитанной в случае быстрой (кривая 1) и медленной (2) элементарной стадии десорбции [146].

скоростей реакций в широком диапазоне концентраций.

Рисунок 5б показывает различие эффективных энергий активаций процесса десорбции, рассчитанные в моделях с медленной (1) и быстрой (2) релаксации окружения вокруг десорбирующейся частицы [146] в ходе линейного нагрева поверхности по закону $T = T_0 + bt$, где b — скорость нагрева (град/с), T_0 — начальная температура, для которой в начальный момент времени считается заданной начальная степень заполнения поверхности θ_0 . Решается дифференциальное уравнение $d\theta/dT = -U_D$, где U_D — скорость десорбции при заданном начальном заполнении $\theta_{t=0} = \theta_0$. Кривые относятся к начальной степени заполнения поверхности $\theta_0 = 0.99$.

Кривая 1 отвечает подходу Темкина, а кривая 2 — подходу Эйринга. Видно, что ход кривых качественно отличается. В системе с сильным отталкиванием хемосорбированных молекул СО реализуется монотонное изменение эффективной энергии активации, что соответствует ее физическому смыслу. По схеме Эйринга получается характерная кривая для фазового перехода первого рода, соответствующая случаю сильного притяжения частиц системы (что качественно искажает физический смысл параметров межчастичного взаимодействия). Приведенные примеры показывают, что концепция Темкина является физически корректной в отличие от концепции Эйринга.

ДЕФОРМАЦИЯ СВЯЗЕЙ

В химических производствах начинают находить применение все более и более высокие давления: полимеризация этилена проводится при давлениях до 2000 ат. [13] Увеличение давления связано с проявлением нового фактора, влияющего на поведение вещества под сверхвысоким давлением — это деформация атомов и связей в молекулах.

Возможность использования МРГ во всем диапазоне плотностей позволяет экстраполировать экспериментально измеренные характеристики при относительно малых давлениях на более высокие плотности. С этой целью были сопоставлены условия использования ЛД потенциала с учетом его деформации по сравнению с традиционно применяемым для высоких давлений потенциалом Букингема [36, 147]. Учет зависимости эффективного диаметра молекул от плотности системы по аппроксимационной формулы Больцмана (подробности см. в работе [147]) позволили описать зависимости факторов сжимаемости аргона от давления в диапазоне до 1000 МПа для нескольких значений температур $T = 308, 373$ и 473 К.

На рис. 6 сравнены расчетные (штриховые линии) по МРГ [147] и экспериментальные (значки) [148]. Видно, что при давлениях, превышающих примерно 400 МПа (т.е. порядка $10p_c$), расчетные кривые начинают расходиться с экспериментальными, причем тем раньше, чем ниже температура газа. Для преодоления этого расхождения необходимо учесть эффект влияния высоких давлений

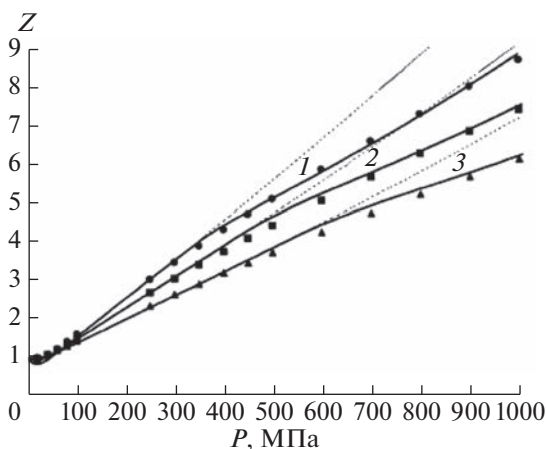


Рис. 6. Учет сжимаемости молекул при высоких давлениях. Зависимость коэффициента сжимаемости аргона Z от давления P с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые) концентрационной зависимости диаметра частицы σ при $T = 308$ К (1), 373 К (2), 473 К (3); значки — эксперимент [148].

на деформацию “твердой” сферы молекулы аргона. Учет деформации связей привел к хорошему согласию между экспериментом [148] и теорией (расхождение значений не превышает 5%) во всем диапазоне рассматриваемого давления.

Для наших целей важно отметить, что учет деформаций в МРГ сохраняет учет эффектов корреляции и самосогласование моделей для равновесных и кинетических характеристик. Это дает возможность моделирования многих процессов в твердофазных системах в широком диапазоне давлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суть выявленной проблемы в современном состоянии методов моделирования процессов с высоким рабочим давлением, включая сверхкритические процессы, заключается в том, что при описании уравнений состояния и расчета констант равновесий паро-жидкостных систем активно используются уравнения состояния для неидеальных сред, начало которых было положено общеизвестным уравнением Ван-дер-Ваальса (в настоящее время число таких уравнений не поддается полному учету, но число активно используемых уравнений превышает несколько десятков). В то же время при моделировании кинетических процессов выражения для скоростей элементарных стадий при высоких давлениях, включая всю область СКФ, строятся на основе закона действующих масс, который не отражает свойства неидеальных реакционных систем. Такая ситуация означает, что кинетические модели для идеальных реакционных систем в принципе не могут дать корректное описание процесса на

больших временах при переходе в равновесное состояние системы. В итоге, нарушается второе начало термодинамики, которое предполагает релаксационный переход из неравновесных состояний в равновесное состояние с помощью единых уравнений, описывающих эволюцию системы.

В качестве решения данного противоречия предлагается использовать теорию неидеальных реакционных систем, которая обеспечивает самосогласованное описание, как скоростей элементарных стадий химических превращений, так и предельного равновесного состояния процесса. Молекулярные модели могут различаться видом эффективных параметров межчастичного взаимодействия, и способами уточнения этих моделей за счет учета различий в размерах, учета вкладов колебательных движений компонентов, а также повышение точности описания эффектов корреляции. Существующая кинетическая теория неидеальных реакционных систем отражает все множество термодинамических параметров трех-агрегатных систем, что позволяет иметь однотипные модели для всех физико-химических процессов в многофазных системах.

Наличие парных функции распределений частиц θ_{ij} отражает эффекты корреляции и самосогласованность описания равновесия скоростей элементарных стадий и равновесия в системе. Корректность расчета элементарных стадий, в свою очередь, позволяет рассчитать все диссипативные коэффициенты на макроуровне в уравнениях гидродинамики при переносе импульса (коэффициент сдвиговой вязкости), энергии (коэффициент теплопроводности) и массы (коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии).

Введение коэффициентов активностей для активированного комплекса скоростей стадий искажает смысл теории абсолютных скоростей реакций, поэтому они не могут использоваться для расчета скоростей стадий при формальном использовании традиционного обобщения в термодинамике с помощью перехода от концентраций к активностям (и коэффициентам активности).

Возвращение на точку зрения Клаузиуса указывает на новый шаг в развитии термодинамики и следствий из нее для кинетики неидеальных реакционных систем. Включение времен релаксаций в основы равновесной термодинамики отражает внутренние свойства материи, основанные на прямых экспериментальных данных по временам релаксации. Самое главное понятие для конденсированных систем по Клаузиусу это строгая взаимосвязь между равновесием и кинетикой — самосогласованность описания скоростей элементарных стадий и равновесного распределения компонентов. Самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в теории химической кинетики неидеальных систем для би-

молекулярной стадии реализуется только при учете эффектов корреляций взаимодействующих молекул. Если эффекты корреляции отсутствуют, то в системе нарушается самосогласование, и константы скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях не обеспечивают расчет константы локального равновесия, поэтому одночастичные приближения типа среднего поля, хаотического и функционала плотности не могут использоваться для построения кинетических моделей.

Учет реальных времен релаксаций всех стадий процессов при любых давлениях также необходим для выхода на моделирование масштабного перехода в технологических моделях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a_i	молярная объемная активность компонента i
c_i	концентрация молекул i -типа
E_{ij}	энергия активации реакции между i и j реагентами
$E_A(ef)$	эффективная энергия активации десорбции
k_B	постоянная Больцмана
k_{ij}	константа скорости элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$
k_{ij}^0	предэкспоненциальный множитель константа скорости для элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$
k_1 и k_2	константы скорости реакций в прямом и обратном направлениях
K	константа равновесия стадии
Q	количество тепла
P	давление
P_r	нормированное значение давления в единицах критической величины
s	количество состояний занятости любой ячейки или узла
S	энтропия
T	температура
$t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$	условная вероятность того, что j частица находится рядом с i частицами (fh представляет собой узлы, содержащие эти частицы)
U	внутренняя энергия
U_{ij}	скорость элементарной стадии бимолекулярной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$

V	объем системы
v_0	объем области локализации частицы в плотной системе
$x_i = \theta_i / \theta$	молярная доля компонента i среди всех молекул смеси
z	ближайшие соседи любого сайта или ячейки
Z	коэффициент сжимаемости
α_i	коэффициент активности реагентов i -го типа
α_{ij}^*	коэффициент активности АК
$\alpha_{ij} = \varepsilon_{ij}^* / \varepsilon_{ij}$	для простоты для обоих реагентов используется $\alpha_{ij} = \alpha$
ε_{ij}	параметр этого взаимодействия между ij парами соседних частиц
ε_{ij}^*	параметр взаимодействия для реакции АС с использованием частиц i -типа и соседних частиц j -типа
η	коэффициент сдвиговой вязкости
λ	коэффициент теплопроводности
Λ_{fg}^{AB}	функция неидеальности для двухузловой стадии
μ_i	химический потенциал компонента i
μ_i^0	химический потенциал стандартного состояния компонента i
θ_i	нормированная концентрация частиц типа i в системе (поверхностной или объемной)
θ	полная заселенность решеточной системы всеми i компонентами системы, $1 \leq i \leq s - 1$
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)
τ	время релаксации
v_i	стехиометрический коэффициент компонента i

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. Гоникбер М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 273 с.
12. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций: Справочник. М., 1989. 384 с.
13. Электр. ссылка <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=63&article=1105>
14. Галкин А.А., Лунин В.В. // Вода в суб- и сверхкритическом состоянии — универсальная среда для осуществления химических реакций. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24–40.
15. Лунин В.В. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 3–8.
16. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 1. № 1. 2006. С. 27–51.
17. The Law of Mass Action (A Century volume 1864–1964). Oslo: Universitetsforl., 1964. 194 p.
18. Gibbs J.W. Thermodynamics: Statistical Mechanics (Ox Bow Press, Woodbridge, CN, 1981).
19. de Donde T., van Russelberg P. Термодинамическая теория сродства (Книга принципов). М.: Металлургия, 1984. 134 с. [de Donder Th., van Rysselberghe P. Thermodynamic Theory of Affinity. Stanford Univ. Press, Stanford, 1936.]
20. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405.
21. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. 160 с. [Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Charles C Thomas Springfield, Illinois, U.S.A., 1955]
22. de Groot C., Mazur P. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. [de Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. Amsterdam. North – Holland Publ. Company. 1962.]
23. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с. [Haase R. Thermodynamik der Irreversible Prozesse. Darmstadt. Dr. Dierrich Steinkopff Verlag. 1963.]
24. 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.]
25. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с. [Chapman S. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge. The University Press. 1952]
26. Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 589 с.
27. Ursell H.D. The evaluation of Gibbs’ phase-integral for imperfect gases // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
28. Майер Дж., Геннерт-Майер М., Статистическая механика. М.: Мир, 1980. [Mayer J.E., Mayer M.G. Statistical Mechanics, New York, 1940.]
29. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 120 с. [Bogolyubov N. N. Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics. Interscience, New York, 1962].
30. Born M. Green H.S. A General Kinetic Theory of Liquids I. The Molecular Distribution Functions // Proc. Roy. Soc. 1946. V. A188. P. 10–18.
31. Kirkwood J.G. Statistical mechanical theory of transport processes. I. General theory // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 1. P. 180–186.
32. Yvon J. Theorie statistique des fluids et l’equation d’etat. Actualites Scientifiques et Industrielles. 1935. № 203.
33. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1979. [Croxtton C.A. Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.]
34. Мартынов Г.А. Классическая статическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
35. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. М.: ОНТИ, 1936. 452 с. [van der Vaalse J.D., Kohnstamm Ph. Lehrbuch der Therdynamik. Bd. 1. Maas and van Suchtelen. Amsterdam. 1908]
36. 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.]
37. Уравнения состояния газов и жидкостей. Под ред. Новикова И.И. М.: Наука, 1975. 260 с.
38. Pruasnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid – phase equilibria. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1986.
39. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
40. Товбин Ю.К. Моделирование процессов и физико-химических свойств флюидов в около и сверхкритических областях параметров состояния. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 2. С. 3–51.
41. Tovbin Yu. K. Molecular Modeling of Supercritical Processes and the Lattice—Gas Model // Processes. 2023. V. 11. P. 2541.
42. Чибиряев А.М., Ермакова А., Кожевников И.В. Сравнительная реакционная способность β -пи-

- нена в реакции термолитиза для газофазных и сверхкритических условий // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. №4. С. 66.
43. *Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н.* Особенности взрывного окисления углеводородов в смеси H_2O/O_2 при сверхкритических условиях. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 83.
 44. *Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С.* Свойства реальных газов — n -алканов, O_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2 и H_2 в условиях эксплуатации дизельного двигателя // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 56.
 45. *Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Герасимов А.А.* Термодинамические свойства нормального гексана. М.: Изд-во стандартов, 1990.
 46. *Гумеров Ф.М., Аляев В.А., Михайлова С.Н., Панфилович В.К., Нейндр Б. Ле.* Радиационно-кондуктивный перенос тепла в суб- и сверхкритических флюидных средах // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 3.
 47. *Емельянов В.М., Горбунов А.А., Леднев А.К., Никитин С.А.* Особенности теплопереноса в сверхкритическом флюиде: результаты математического и физического моделирования // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 71.
 48. *Лазарев А.В., Татаренко К.А.* Газодинамическая модель расширения импульсной струи сверхкритического диоксида углерода. Автомодельное решение // Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 2016. Т. 11. № 1. С. 59. [*Lazarev A.V., Tatarenko K.A.* Gas Dynamic Model of Expansion of the Pulse Jet of Supercritical Carbon Dioxide. Self-Similar Solution // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. P. 1248.]
 49. *Knez Z., Markocic E., Leitgeb M., Primožic M., Hrnčič K.M., Škerget M.* Industrial applications of supercritical fluids: A review // Energy. 2014. P. 1.
 50. *Gandhi K., Arora S., Kumar A.* Industrial applications of supercritical fluid extraction: A review // International J. Chemical Studies. 2017. V. 5. № 3. P. 336.
 51. *Mukhopadhyay M.* Natural extracts using supercritical carbon dioxide. Boca Raton, FL: CRC Press. 2015.
 52. *Gopaliya P., Kamble P.R., Kamble R., Chauhan C.S.* A Review Article on Supercritical Fluid Chromatography // International J. Pharma Research & Review. 2014. V. 3. № 5. P. 59.
 53. *Martinez A.C., Meireles M.* Application of Supercritical Fluids in the Conservation of Bioactive Compounds: A Review // Food and Public Health. 2020. V. 10. № 1. P. 26.
 54. *Bhardwaj L., Sharma P.K., Visht S., Garg V.K., Kumar N.* A review on methodology and application of supercritical fluid technology in pharmaceutical industry // Der Pharmacia Sinica. 2010. V. 1. № 3. P. 183.
 55. *Sapkale G.N., Patil S.M., Surwase U.S., Bhatbhage P.K.* Supercritical fluid extraction // Int. J. Chem. Sci.: 2010. V. 8. № 2. P. 729.
 56. *Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Биалов Т.Р., Яруллин Р.С.* Перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред для получения биодизельного топлива // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 1. № 1. 2006. С. 66.
 57. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Фан, 2007. 320 с.
 58. *Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д.* Сверхкритическая флюидная экстракция радионуклидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 2. № 3. 2007. С. 5–24.
 59. *Ahmad T., Masoodi F. A., Rather Sajad A.S., Wani M., Gull A.* Supercritical Fluid Extraction: A Review // J. Biol. Chem. Chron. 2019. V. 5. № 1. P. 114.
 60. *Parhil, R., Suresh P.* Supercritical Fluid Technology: A Review // J. Advanced Pharmaceutical Science And Technology. 2013. V. 1. № 1. P. 13–36.
 61. *Zhou J., Gullón B., Wang M., Gullón P., Lorenzo J.M., Barba F.J.* The Application of Supercritical Fluids Technology to Recover Healthy Valuable Compounds from Marine and Agricultural Food Processing By-Products: A Review // Processes 2021. V. 9. P. 357.
 62. *Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F.* Review of supercritical fluids in inorganic materials science // J. Supercritical Fluids. 2006. V. 38. № 2. P. 242.
 63. *Manjare S.D., Dhingra K.* Supercritical fluids in separation and purification: A review // Materials Science for Energy Technologies. 2019. V. 2. P. 463–484
 64. *Goto M., Roy B.C., Kodama A., Hirose T.* Modeling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solute-Solid Interaction J. Chem. Eng. of Japan. 1998 V. 31. № 2. P. 171.
 65. *Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M.* Review of kinetic models for supercritical fluid extraction // Chemical Engineering Research and Design. 2011. V. 89. P. 1104–1117.
 66. *Al-Jabari M.* Kinetic models of supercritical fluid extraction // J. Separation Science / 2002. V. 25. № 8. P. 477.
 67. *Sovová H.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO_2 . I. Modelling of extraction curves // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 409.
 68. *Sovová H.* Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 33. P. 35.
 69. *Sovová H.* Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 66. P. 73.
 70. *Rai A., Punase K.D., Mohanty B., Bhargava R.* Evaluation of models for supercritical fluid extraction // International J. Heat and Mass Transfer. 2014. V. 72. P. 274–287.
 71. *Promraksa A., Siripatana C., Rakmak N., Chusri N.* Modeling of Supercritical CO_2 Extraction of Palm Oil and Tocopherols Based on Volumetric Axial Dispersion // J. Supercritical Fluids. 2020. V. 166. P. 105021.
 72. *Roodpeyma M., Street C., Guigard S.E., Stiver W.H.* A hydrodynamic model of a continuous supercritical fluid extraction system for the treatment of oil contaminated solids // Separation Science and Technology. 2018. V. 53. № 1. P. 44.
 73. *Garcia E.C.C., Rabi J.A.* Lattice-Boltzmann Simulation of Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil from Gorse: Influence of Process Parameters on Yields. // In “Mathematics and Computers in Biology and Biomedical Informatics” 2013. P. 62.

74. *Duba K.S., Fiori L.* Supercritical fluid extraction of vegetable oils: different approach to modeling the mass transfer kinetics. *Chemical Engineering Transactions*. 2015. V. 43. P. 1051.
75. *Markom M., Hassim N., Hasan M., Dauda W.R.W.* Modeling of supercritical fluid extraction by enhancement factor of cosolvent mixtures // *Separation Science and Technology*. 2021. V. 56. № 7. P. 1290.
76. *Gadkari P.V., Balaraman M.* Mass Transfer and Kinetic Modelling of Supercritical CO₂ Extraction of Fresh Tea Leaves (*Camellia sinensis* L.) // *Brazilian J. Chemical Engineering*. 2017. V. 34. № 3. P. 799.
77. *Dimi'c I., Pezo L., Raki'c D., Tesli'c N., Zekovi'c Z., Pavli'c B.* Supercritical Fluid Extraction Kinetics of Cherry Seed Oil: Kinetics Modeling and ANN Optimization // *Foods*. 2021. V. 10. P. 1513.
78. *Cabeza A., Sobrón F., García-Serna J., Cocero M.J.* Simulation of the supercritical CO₂ extraction from natural matrices in packed bed columns: User-friendly simulator tool using Excel // *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 116. P. 198.
79. *Amani M., Ardestani N.S., Honarvar B.* Experimental Optimization and Modeling of Supercritical Fluid Extraction of Oil from *Pinus gerardiana* // *Chemical Engineering Technology*. 2021. V. 44. № 4. P. 578.
80. *Bushnaq H., Krishnamoorthy R., Abu-Zahra M., Hasan S.W., Taher H., Alomar S.Y., Ahmad N., Banat F.* Supercritical Technology-Based Date Sugar Powder Production: Process Modeling and Simulation // *Processes*. 2022. V. 10. P.
81. *Method of molecular dynamics in physical chemistry.* Ed. by Yu. K. Tovbin. Moscow: Nauka, 1996.
82. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 2002.
83. *Haile J.M.* Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. New York: Wiley, 1992.
84. *Molecular dynamics simulation of statistical mechanics systems* / Eds. G. Ciccotti, W.G. Hoover, Amsterdam: North-Holland, 1986. 610 p.
85. *Evans D.J., Morriss G.P.* Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids, Second Edition, Cambridge: University Press, 2008.
86. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics.* Ed. by K. Binder. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
87. *Nicolson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Academ. Press, 1982.
88. *Allen M.P.* Introduction to Monte Carlo simulations. In *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids* / M. Baus, L.F. Rull, J.-P. Ryckaert, Eds. / Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995. P. 339.
89. *Jorgensen W.L.* Monte Carlo simulations for liquids. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* // Schleyer P.V.R., Ed. / New York: Wiley, 1998. P. 1754.
90. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* Monte Carlo vs Molecular Dynamics for Conformational Sampling. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 34. P. 14508.
91. *Binder K., Landau D.P.* Capillary condensation in the lattice gas model: A Monte Carlo study // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 1444.
92. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics // *Molecular Simulation*, 1995. V. 15. P. 223.
93. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution by collisional dynamics method // *J. Computational Chemistry*. 1996. V. 17. P. 1685.
94. *Bird G.A.* Molecular Gas Dynamics. Oxford University Press. Oxford. 1976.
95. *Nonequilibrium Phenomena I. / The Boltzman Equation. Studies in Statistical Mechanics.* Eds J.K. Lebowitz, E.W. Montroll. North-Holland Publishing Company. Amsterdam, New York, Oxford. 1983.
96. *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods (for Physics, Chemistry and Natural Science). Second Edition 1985. Springer Series in Synergetics. V. 13 (Ed. Haken H.) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
97. *Succi S.* The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond. Oxford University Press. Oxford. 2001.
98. *Mohamad A.A.* Lattice Boltzmann Method: Fundamentals and Engineering. Applications with Computer Codes, Springer-Verlag, 2011.
99. *Timm K., Kusumaatmaja H., Kuzmin A., Shardt O., Silva G., Viggen E.* The lattice Boltzmann method: principles and practice, Springer, 2016.
100. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с. [*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. McGraw-Hill, New York, 1956]
101. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. [*Huang K.* Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sons, Inc. 1963]
102. *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.]
103. *Товбин Ю.К.* Молекулярные основы микродинамики: перенос молекул в узких порах // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 1. С. 76. [*Tovbin Yu.K.* Molecular Approach to Micro-dynamics: Transfer of Molecules in Narrow Pores. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 76. № 1. P. 64.]
104. *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.]
105. *Wolfram S.* // *Cellular Automata*. Los Alamos Sci. 1983. V. 9. P. 2.
106. *von Neumann J.* // *Theory of Self-Replicating Automata*, A. Burks, ed. University of Illinois. Press, Urbana, 1966.
107. *Toffoli T., Margolus N.* Cellular Automata Machines. The MIT Press, Cambridge, MA, 1987.
108. *Wolfram S.* A New Kind of Science. Wolfram Media, Champaign, IL, 2002.

109. Kier L.B., Seybold P.G., Cheng C.-K. Cellular Automata Modeling of Chemical Systems. Dordrecht: Springer. 2005.
110. Wolf-Gladrow D.A. Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models: an Introduction, Springer, 2000.
111. Товбин Ю.К. Возможности молекулярного моделирования кинетических процессов в сверхкритических условиях // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 3. С. 324. [Tovbin Y.K. Possibilities of the Molecular Modeling of Kinetic Processes under Supercritical Conditions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021. V. 95. № 3. P. 429.]
112. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. John van Voorst: London, UK, 1867.
113. Товбин Ю.К. Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации // Журн. физ. химии. 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, 95, 637.]
114. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с. [Landau L.D., Lifshitz E.M. Course of Theoretical Physics. V. 5: Statistical Physics. Pergamon, Oxford, 1980.]
115. Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Trans. Conn. Acad. Arts Sci. 1878. V. 16. P. 441.
116. Gibbs J.W. The Collected Works of J.W. Gibbs, in 2 Volumes; Longmans Green: New York, NY, USA, 1928. V. 1.
117. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
118. 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.]
119. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с. [Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green, London, 1954.]
120. Benson S.W. The Foundations of Chemical Kinetics; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1960.
121. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
122. 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. New York. London. 1941]
123. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с. [Eyring H., Lin S.H., Lin S. M. Basic Chemical Kinetics. J. Wiley and Sons. Inc., New York. 1980]
124. Guggenheim E.A. Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
125. 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].
126. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., Куранов Г.Л., Балашова И.М., Рукинский И.Б., Алексеева М.В., Викторов А.И. Термодинамика паро-жидкостного равновесия. Л.: Химия, 1989.
127. Энтеллис С.Г., Тигер Р.Л. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
128. Мелвин-Хьюз Б.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 470. [Moelwyn-Hughes E.A. The chemical statics and kinetics of solutions. Academic Press, London/N. Y. 1971]
129. Темкин М.И. Кинетика синтеза аммония при высоких температурах // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1312.
130. Tovbin Yu.K. Lattice-gas model in kinetic theory of gas-solid interface processes // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
131. Товбин Ю.К. Самосогласованность теории скоростей реакций элементарных стадий реакций обратимых процессов и равновесного состояния распределения компонентов реакционной смеси // Журн. физ. химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 929–946. [Tovbin Yu.K. Self-Consistency of the Theory of Elementary Stage Rates of Reversible Processes and the Equilibrium Distribution of Reaction Mixture Components // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 6. P. 1115.
132. Темкин М.И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между молекулами // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
133. Товбин Ю.К. Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул. III. Термодесорбционные спектры // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1226.
134. Tovbin Yu.K. Theory of adsorption – desorption kinetics on flat heterogeneous surfaces // Dynamics of Gas Adsorption on heterogeneous Solid Surfaces / Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240–325.
135. Tovbin Yu.K. Atomic-Molecular Kinetic Theory of Physico-Chemical Processes in Condensed Phase and Interfaces // in Physico-Chemical Phenomena in thin films and at solid surfaces / Eds by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, and Olusegun J. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam 2007. P. 349.
136. Wang J.-S. Properties of adsorbed films with repulsive interaction between the adsorbed atoms // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. V. 161. P. 127–140.
137. Еленин Г.Г., Синило А.В., Товбин Ю.К. Учет неидеальности реакционной системы при описании процесса окисления СО на платине // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 960.
138. Товбин Ю.К. “Модель решеточного газа” в молекулярно-статистической теории равновесных систем”. Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140. [Tovbin Y.K. Lattice gas model in the molecular-statistical theory of equilibrium systems. Russ. J. Phys. Chem. A 2005. V. 79. С. 1903.]
139. Базаев А.Р., Карабекова Б.К., Абдурашидова А.А. р, Т, х-зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов // Сверхкрити-

- ческие флюиды: Теория и практика. 2013. Т. 8. № 2. С. 11–38.
140. *Fisher M.E.* The Nature of Critical Points; Lectures in Theoretical Physics; Volume VII. University of Colorado Press: Boulder, CO, USA, 1965.
141. *Зимняков Д.А., Баграташвили В.Н., Ювченко С.А., Славнецков И.О., Калачева А.В., Ушакова О.В.* Квази-адиабатическое расширение полилактидной пены: особенности формирования пористых матриц в области перехода между суб- и сверхкритическими состояниями пластифицирующего диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 14–31.
142. *Ross S.* Bubbles and Foam: New General Law // *Ind. Eng. Chem.* 1969. V. 61. № 10. P. 48.
143. *Рыбалтовский А.О., Аракчеев В.Г., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Цыпина С.И.* Формирование наночастиц и плазмонных структур в пористых материалах с использованием лазерных и СКФ-технологий // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 47–66.
144. *Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В.* Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании // Сверхкритические флюиды: Теория и практика 2021. Т. 16. № 1. С. 17–51.
145. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* Влияние релаксации среды на величины скоростей реакций в модели решеточного газа // *Журн. физ. химии*, 1997. Т. 71. № 1. С. 271–276.
146. *Товбин Ю.К., Титов С.В.* Роль релаксации локального окружения в расчете скоростей реакций в неидеальных средах // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 6. № 2. 2011. С. 35.
147. *Комаров В.Н., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.* “Расчет концентрационных зависимостей транспортных характеристик плотных смесей газов.” *Теплофизика высоких температур*. 2007. Т. 45. № 4. С. 463–472. [*Komarov V.N., Rabinovich A.B. Tovbin Yu.K.* Calculation of Concentration Dependences of the Transport Characteristics of Binary Mixtures of Dense Gases // *High Temperature*. 2007. V. 45. № 4. С. 463.]
148. *Robertson S.L., Babb S.E.* Isotherms of nitrogen to 400°C and 10000 bar. // *J. Chem. Phys.*, 1969. V. 50. № 10. P. 4560.