

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПОНЯТИЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

© 2024 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2023 г.

После доработки 01.10.2023 г.

Принята к публикации 05.10.2023 г.

Проведен анализ молекулярных двухфазных распределений внутри щелевидной и цилиндрических пор с однородными стенками в широком диапазоне давлений и температур, когда в ней находятся жидкость и пар. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для флюида. Состояние обеих фаз “жидкость в поре” и “пар в поре” удовлетворяют равенству химического потенциала с химическим потенциалом объемной фазы и между собой. Расчет распределений молекул проведен в рамках модели решеточного газа (МРГ) с простейшим парным потенциалом взаимодействия ближайших соседей. Распределение плотности молекул в неоднородном поле стенок пор связано с локальными распределениями двух видов давлений: изотермического, связанного с химическим потенциалом системы, и внутреннего механического давления (или давления расширения в терминах МРГ). Разность каждого из двух видов давлений с соответствующим давлением в объемной фазе определяет расклинивающее давление, которое активно используется при термодинамической интерпретации характеристик тонких прослоек в зависимости от их ширины. Теория позволяет учесть влияние потенциала взаимодействия адсорбент–адсорбат и его протяженности, отличие геометрии поры от исходной щелевидной формы, температуры, на значения расклинивающего давления. Молекулярная теория на базе МРГ позволила дать термодинамический анализ расклинивающего давления как характеристики ограниченных систем, отличающихся от макроскопических систем. Показано, что понятие расклинивающего давления в двухфазной системе может быть расширено на любые плотности флюида (от пара до жидкости) и на любые геометрии пор.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, малые системы, поры, размерный фактор, расклинивающее давление

DOI: 10.31857/S0044185624020011, **EDN:** NRJLKR

ВВЕДЕНИЕ

Понятие расклинивающего давления Π [1] активно используется при анализе гистерезиса процесса адсорбции и десорбции, а также гистерезиса краевых углов на открытых поверхностях в задачах смачивания поверхностей и во многих других вопросах [1–3]. Молекулярный анализ понятия Π проводился ранее методами молекулярной теории [3–6]. Основным ограничением этих работ была проблема учета строго химического равновесия с объемной фазой. В работе [7] молекулярный анализ понятия Π был проведен в рамках молекулярной дискретно-континуальной теории на базе модели решеточного газа (МРГ), которая по своему построению обязательно сохраняет химическое равновесие в системе. Было получено, что возможно существо-

вание двух видов расклинивающего давления по отношению к изотермическому (выражаемому через химический потенциал) и внутреннему механическому (выражаемому через давление расширения) давлениям в объемной фазе. Оба вида расклинивающего давления могут быть введены для флюида произвольной плотности (от пара до жидкости) и для пор любой геометрии при их достаточной ширине, а не только для жидкости по отношению к щелевидной геометрии системы. Уменьшение характерного размера поры увеличивает величину расклинивающего давления. Чем больше потенциал взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, тем выше величина расклинивающего давления. Уменьшение протяженности потенциала адсорбент–адсорбат уменьшает величину расклинивающего

давления из-за разного характера его убывания от стенки вглубь поры. С уменьшением температуры расклинивающее давление, полученное через химический потенциал, не меняется, а расклинивающее давление, полученное через внутренние давления, уменьшается в жидкости и увеличивается в паре.

Эти же термодинамические аспекты по анализу величины Π с микроскопической точки зрения рассматриваются в данной работе для двухфазных систем флюида, находящегося внутри щелевидных и цилиндрических пор (см. Приложение). Также использована молекулярная теория на базе МРГ, которая позволяет с единой точки зрения рассматривать три агрегатных состояния системы: расслаивающийся пар и жидкость, а также стенки пор. Проведен анализ молекулярных двухфазных распределений внутри щелевидной и цилиндрической пор с однородными стенками, формирующими внешнее поле для флюида. Состояние фаз “жидкость в поре” и “пар в поре” определяется согласно условию, что обе “фазы в поре” находятся в химическом равновесии с насыщенным паром в объеме, что соответствует исходному определению расклинивающего давления по Дерягину с прямой связью с объемной фазой.

Двухфазные состояния хорошо известны в адсорбции [9–12], которые традиционно связываются с заполненными и свободными порами при данном внешнем давлении адсорбата. Их одновременное присутствие в пористой системе определяется размером данного локального участка пор, имеющих давление насыщенного пара $P_s(H)$ для пор шириной H . Для пор шириной $H_1 > H$ пора шириной H_1 свободна, а при $H_2 < H$ пора шириной H_2 – заполнена ($H_1 > H_2$). Долгое время интерпретация этих закономерностей связывалась с уравнением Кельвина. Однако, в конце 20 века экспериментальные и теоретические исследования однозначно показали, что уравнение Кельвина является некорректным, и оно было исключено из процедур обработки экспериментальных данных в порометрии [9, 13, 14].

Понятие расклинивающего давления Π было введено для макроскопических систем, которые являются аналогами щелевидных пор. Оно было введено двумя способами [1], которые не являются идентичными. Первый способ определяет $\Pi = P_l - P_o$, как разность между давлениями в прослойке на поверхности стенки P_l (в ограниченной по высоте щели) и в объемной фазе P_o , чтобы обеспечить механическое равновесие

прослойки (стр. 31–32 [1]), и через разность давлений на прослойку в жидкой и парообразной (в газовом пузырьке) фазах (стр. 32–33 [1]), здесь разность $P_l - P_o$ заменяется уравнением Лапласа–Юнга, и считается выполненным условие химического равновесия $\Pi = -RT \ln(P / P_s) / v_o$, где P_s – давление насыщенного пара, v_o – объем, приходящийся на молекулу.

Анализ термодинамической части понятия расклинивающего давления, как термодинамической характеристики ограниченной по размеру системы обсуждается в Приложении. Следует отметить, что эти две ситуации возникли из-за использования в термодинамических подходах представления о квазистатическом процессе, который является основным процессом в равновесной термодинамике, и он не различает времени релаксации процессов переноса импульса (уравнения гидродинамики) и массы (уравнения диффузии) [15]. В такой ситуации условия механического равновесия считаются эквивалентными условию химического равновесия, хотя времена релаксации давления и химического потенциала в парожидкостных системах отличаются от трех–четырех порядков и более [15, 16].

В работе сопоставлены обе размерные зависимости от ширины поры H , введенные для механического (внутреннего) и изотермического (внешнего) давлений. Основы МРГ многократно публиковались, поэтому ниже дано краткое их напоминание. В расчетах варьируются характеристики потенциала адсорбат–адсорбент, а также геометрия пор и температура. В адсорбционных системах стенки пор считают инертными, что относится к сильнонеравновесным состояниям, т.к. между компонентами твердого тела и адсорбатом нет обмена частиц, а состояние адсорбента слабо меняется под влиянием адсорбата.

МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП) на жесткой решеточной структуре с числом соседей $z = 6$ [7–9, 15]. Рассматривается система, представляющая собой поровое пространство шириной H , которое разбивается на ячейки со стороной λ (λ – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Все размеры в статье представлены в безразмерных величинах, нормированных на величину λ . Ячейки объединяются по номеру монослоя q (плоского в щелевидной поре

и цилиндрического в цилиндрической поре), отсчитываемого от стенки поры, $1 \leq q \leq H/2$, где $q = 1$ – монослой у стенки, $q = H/2$ – монослой в центре поры. Также ячейки объединяются по типу узлов f (всего t типов: $1 \leq f \leq t$).

Узлы одного типа f обладают общими физико-химическими свойствами, т.е. между собой они образуют однородную область. Под общий тип f объединяются узлы, которые имеют одинаковое структурное окружение, например, удаленность от стенки поры. В случае однородной поверхности стенок пор и однофазного состояния флюида все узлы одного монослоя q имеют одинаковую плотность, т.е. имеют один и тот же тип f . В настоящей работе рассматривается однородная поверхность стенок пор и двухфазное состояние флюида в поре (см. рис. 1) (без рассмотрения переходной области между “паром в поре” и “жидкостью в поре”), в которой число типов узлов f в монослое удваивается, так что плотность отличается со стороны “пара в поре” и со стороны “жидкости в поре”. В итоге, общее число типов узлов в системе N равно удвоенному числу монослоев между стенкой поры и центром поры: $N = H$.

Каждый тип узлов f составляет долю F_f от общего числа узлов в системе: $\sum_{f=1}^t F_f = 1$. В случае двух фаз в щелевидной поре значения F_f для всех f равны: $F_f = 1/H$ (выражение записано для случая полной симметрии относительно одинаковых однородных стенок пор), в случае двух фаз в цилиндрических порах величина F_f зависит от радиуса кривизны $R_{q|f}$ соответствующего монослоя q , в котором лежит узел типа f : $F_f = 4R_{q|f}/H$.

Каждый узел системы f имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла типа f с узлами типа g обозначим как z_{fg} . Для них выполняется баланс: $\sum_g z_{fg} = z$.

Система уравнений на равновесное распределение молекул имеет общую структуру для щелевидных и цилиндрических пор, отличающихся значениями чисел z_{fg} ($g \neq f$) и долями узлов разного типа F_f . Выполняется баланс $F_f z_{fg} = F_g z_{gf}$. Также в цилиндрических порах выполняются следующие зависимости от радиуса кривизны цилиндрического монослоя q , $R_{q|f}$, для чисел пар внутри одного монослоя f , z_{ff} и между соседними монослоями $f \pm 1$, $z_{f \pm 1}$ (по аналогии с [15]):

$$\begin{aligned} z_{ff-1}(R_{q|f}) &= z_{ff \pm 1}^*(1 - 1/R_{q|f}), \\ z_{ff+1}(R_{q|f}) &= z_{ff \pm 1}^*, \end{aligned} \quad (1a)$$

$$z_{ff}(R_{q|f}) = z_{ff}^* - z_{ff \pm 1}^*(1 - 2)/R_{q|f} \quad (16)$$

где $z_{ff \pm 1}^*$ и z_{ff}^* – числа пар на плоской решетке, т.е. при $R_{q|f} \rightarrow \infty$; данный набор числа пар отвечает термодинамическим построениям.

Состояния фаз “жидкость в поре” и “пар в поре”, и в частности, локальные плотности в узлах f , θ_f определяются согласно условию, что обе “фазы в поре” находятся в химическом равновесии с насыщенным паром в объеме, что соответствует исходному определению расклинивающего давления [1]. Состояние насыщенного пара в объеме определяется по положению секущей Максвелла относительно изотермы для химического потенциала (см. работы [8, 15]).

Тогда молекулярные распределения частиц флюида, задаваемые плотностями θ_f частиц A в узлах типа f , $1 \leq f \leq t$, описываются в КХП следующей системой уравнений

$$\begin{aligned} a_f P &= \frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \Lambda_f, \quad \Lambda_f = \prod_{g \in G(f)} (1 + x t_{fg})^{z_{fg}}, \\ x &= \exp(-\beta \epsilon_{AA}) - 1, \quad t_{fg} = 2\theta_f / [\delta_{fg} + b_{fg}], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\delta_{fg} = 1 + x(1 - \theta_f - \theta_g), \quad b_{fg} = [\delta_{fg}^2 + 4x\theta_f\theta_g]^{1/2},$$

где θ_f^i – вероятность нахождения частицы i в узле f ; t_{fg}^{ij} – условная вероятность нахождения частицы j в узле g при наличии частицы i в соседнем узле f (для простоты записи $\theta_f = \theta_f^A$ и $t_{fg} = t_{fg}^{AA}$); P – изотермическое давление в объеме или давление насыщенного пара в объеме; $a_f = a^0 \exp(\beta Q_f)$ – константа Генри молекул в узлах f , a^0 – предэкспоненциальный фактор, Q_f – потенциал поля стенки в узле f , нормированный на ϵ_{AA} (в настоящей работе задавался потенциал в пристеночном монослое поры $Q = Q_{q=1}$, а в следующих монослоях потенциал рассчитывался как $Q_{2 \leq q \leq h} = Q_{q=1}/q^3$, где $h = 9$ – монослой поры, до которого действует потенциал стенки поры включительно, $Q_{q>h} = 0$), ϵ_{AA} – параметр латерального

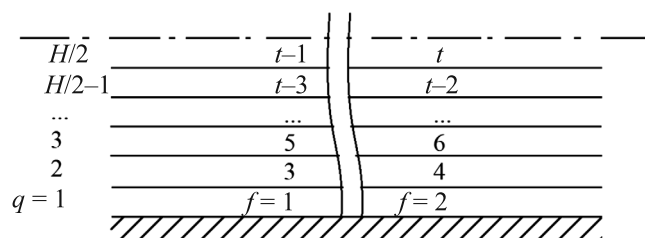


Рис. 1. Схема разбивки узлов по типам в двухфазной системе в поре шириной H .

взаимодействия ближайших соседей, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей θ_{fg}^{ij} , $\theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i \theta_g^j$ нахождения частиц i и j на соседних узлах в слоях f и g : $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{AV} = \theta_f^A \equiv \theta_f^A$ и $\theta_{fg}^{VA} + \theta_{fg}^{VV} = \theta_f^V = 1 - \theta_f^A$ (индекс V означает вакансию — свободный узел), а также $\theta_f^A + \theta_f^V = 1$. Данная система решается по отношению к величинам плотности и химического потенциала, получаемого при равновесии фаз в объеме при фиксированной температуре. Это позволяет рассчитать локальные слоевые плотности внутри пор со стороны “пара в поре” и “жидкости в поре”.

Равновесное распределение частиц по всему множеству узлов $\{\theta_f\}$ находили итерационным методом Ньютона из системы уравнений (2), задавая равенство химического потенциала $\ln(a_0 P)$ в объеме и во всех узлах поры. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Химический потенциал $\ln(a_0 P)$ сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме определялись с помощью построения Максвелла [8, 17].

Отметим, что те же самые профили плотности стенка — “жидкость в поре” и стенка — “пар в поре” можно также получить, решая отдельно две системы для “жидкости в поре” и “пара в поре” при прежнем условии равенства химического потенциала $\ln(a_0 P)$ в объеме и во всех узлах поры. Получаемые два решения отвечают состоянию системы в точках на ветви жидкости и ветви пара изотермы адсорбции в поре, в которых их пересекает прямая на уровне химического потенциала в объеме.

Знание концентрационных профилей $\{\theta_f\}$ между противоположными стенками поры со стороны “жидкости в поре” и со стороны “пара в поре” позволяет ввести для каждой из “фаз в поре” по две усредненные по ширине поры величины расклинивающего давления, получаемые через локальные химические потенциалы μ_f (3) и через локальные внутренние давления π_f (4), в виде

$$\begin{aligned} \Pi(\mu | H) &= \frac{1}{v_0} \sum_f F_f (\mu_f - \mu_0), \\ \mu_f &= -\frac{1}{\beta} \ln(a_f P(H)), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Pi(\pi | H) &= \sum_f F_f (\pi_f - \pi_0), \\ v_0 \pi_f &= -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где сумма по f ведется по одной из “фаз в поре”; μ_0 и π_0 — химический потенциал и давление молекул в объемной фазе, выражающиеся в данной модели и следующие через плотность объемной фазы θ_0 : $\beta \mu_0 = \ln \theta_0 - \ln(1 - \theta_0) + z \ln(1 + x t^{AA})$, и $v_0 \pi_0 = -\beta^{-1} \ln \theta^V - \frac{z \beta^{-1}}{2} \ln \frac{\theta^{VV}}{(\theta^V)^2}$, $\theta^V = 1 - \theta_0$, где v_0 — объем одной ячейки со стороны в межмолекулярное расстояние λ .

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Рассматривается равновесное парожидкостное расслаивание аргона в объеме при заданной приведенной температуре $\tau = 0.86$, $\tau = T/T_{cr}$, T_{cr} — критическая температура расслаивания аргона в объеме. При том же равновесном для объема химическом потенциале рассматривается жидкое или парообразное состояние аргона в щелевидной поре шириной H и цилиндрической поре диаметром H (измерения в числах монослоев λ , где λ есть среднее расстояние между молекулами в плотной фазе).

Вариант с двухфазной системой демонстрирует важную особенность термодинамического анализа Π — влияние потенциала стенки на внутренние состояния флюида. В полной системе, содержащей прослойку флюида, в щели устанавливается полное фазовое равновесие между паром в объеме и жидкостью в объеме расслаивающего флюида (т.е. есть три равновесия [18]: механическое, тепловое и химическое). В системе также устанавливается химическое равновесие между паром в объеме и паром в поре и между жидкостью в поре и жидкостью в объеме, а также между паром в поре и жидкостью в поре. В то же время между внутренними фазами не реализуется механическое равновесие.

Это различие в их механических состояниях будет компенсировано потенциалом стенки, хотя между этими внутренними фазами есть химическое равновесие. Иными словами, состояние пара и жидкости внутри общей поры формируется не их прямым механическим контактом, а потенциалом стенки поры и химическим потенциалом в объемной фазе.

Потенциал поля стенки составляет в первом монослое $q = 1$, примыкающем к стенке, величину Q в единицах энергии взаимодействия ϵ^{AA} и убывает как $Q_q = Q/q^3$ вплоть до монослоя $h = 9$, так что при $q > h$ прямое взаимодействия молекул аргона со стенкой отсутствует. Параметр h

отражает протяженность действия потенциала адсорбент–адсорбат, например, для потенциала стенки $Q = 5$ с $h = 9$ потенциал убывает как $5 : 0.63 : 0.19 : 0.078 : 0.04 : 0.023 : 0.015 : 0.0098 : 0.0069$. Такие малые значения потенциала гарантируют полноту учета влияния потенциала при анализе фазовых состояний адсорбата в порах разной геометрии и гистерезисных явлений по сравнению с общепринятыми оценками $h = 5$.

Рассматривается парожидкостное расслаивание аргона в щелевидных и цилиндрических порах с шириной/диаметром $H = 40$ и 100 межмолекулярных расстояний (все расстояния в данной работе представлены, будучи нормированными на среднее расстояние между атомами молекулами в жидкой фазе λ) и при потенциале стенок пор $Q/\varepsilon^{AA} = 0, 0.5, 1.5$ и 5 . Приведенные значения величины Q отражают диапазон энергий взаимодействия адсорбент–адсорбат, встречающихся в адсорбции [9]: 5.0 – аргон-силикагель, 1.5 – полимерные матрицы со слабым притяжением с атомами аргона, 0.5 – плохо смачиваемые полимерные матрицы, содержащие фтор, 0 – отсутствие взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Величины расклинивающего давления приводятся в виде Pv_0 в единицах кал/моль, где v_0 – объем ячейки – фиксированная величина в рассматриваемой жесткой МРГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Диапазон возможных двухфазных состояний сосуществующих фаз (плотности и химического потенциала) в поре можно оценить по петле Ван-дер-Ваальса на изотерме адсорбции, по которой также можно определить величины плотностей сосуществующих фаз в поре при заданном химическом потенциале.

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции аргона в щелевидной поре шириной $H = 40$ (кривые 1 и 3) и 100 (2 и 4) и потенциалом стенок пор $Q = 0$ (1 и 2) и 5 (3 и 4). Для каждой изотермы адсорбции поперек петли Ван-дер-Ваальса сплошной линией проведена своя секущая Максвелла. Данные секущие устанавливаются на уровне химического потенциала, отвечающего давлению насыщенного пара в поре $P_s(H, Q)$ для заданных H и Q . На рис. 2 также пунктирной линией отмечен химический потенциал, соответствующий давлению насыщенного пара в объеме $P_s(\text{bulk})$.

Согласно рис. 2, в отсутствие взаимодействия адсорбата со стенкой $Q = 0$ (1 и 2) давление насыщенного пара в поре $P_s(H, Q)$ растет с

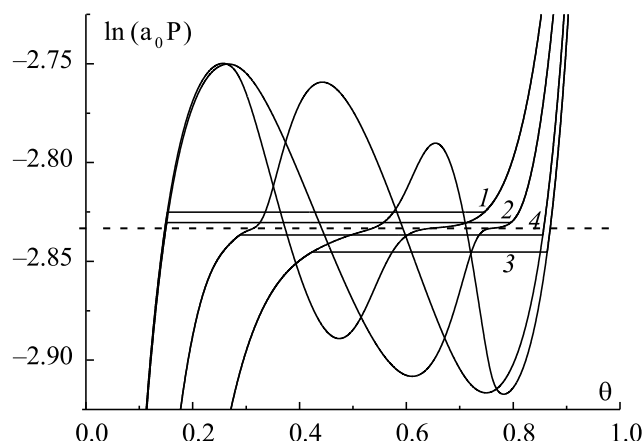


Рис. 2. Изотермы адсорбции аргона в щелевидной поре шириной $H = 40$ (1 и 3) и 100 (2 и 4) и потенциалом стенок пор $Q = 0$ (1 и 2) и 5 (3 и 4) (по обеим осям отложены безразмерные величины).

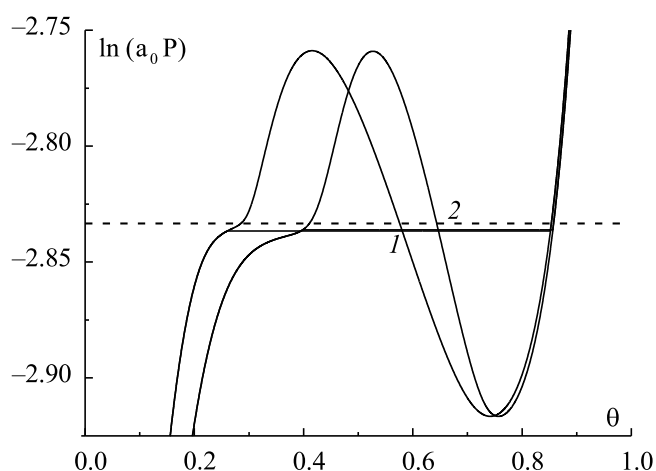


Рис. 3. Изотермы адсорбции в щелевидной (кривая 1) и цилиндрической (кривая 2) порах (по обеим осям отложены безразмерные величины).

уменьшением ширины поры H , т.е. выполняется $P_s(H, Q) \geq P_s(\text{bulk})$ при $Q = 0$ и любых H . А при адсорбции на смачиваемый силикагель $Q = 5$ (3 и 4) давление насыщенного пара в поре $P_s(H, Q)$ уменьшается с уменьшением ширины поры H , т.е. выполняется $P_s(H, Q) \leq P_s(\text{bulk})$ при $Q = 5$ и любых H .

Ширина петель Ван-дер-Ваальса на рис. 2 иллюстрирует множество двухфазных состояний в поре при заданном химическом потенциале. В целом, для заданных параметров поры H и Q можно получить двухфазное расслаивание в пределах давлений ниже верхнего экстремума $P_{\max}(H, Q)$ и выше нижнего экстремума $P_{\min}(H, Q)$ соответствующей изотермы адсорбции.

Ниже на рис. 3 сравниваются изотермы адсорбции аргона в щелевидной (кривая 1) и цилиндрической (2) порах шириной/диаметра $H = 100$

со смачиваемыми стенками при $Q = 1.5$. Для каждой изотермы адсорбции поперек петли Ван-дер-Ваальса сплошной линией проведена своя секущая Максвелла (для обеих изотерм 1 и 2 секущие оказались практически на одном уровне и поэтому слились в одну прямую). Пунктирной линией отмечено давление насыщенного пара в объеме $P_s(\text{bulk})$.

В случае цилиндрических пор доля узлов F_f в пристеночной области выше, чем в случае щелевидных пор. Поэтому для цилиндрических пор возрастает влияние пристеночной области на состояние фаз в поре, в частности, растет плотность “жидкости в поре” и “пара в поре”. На рис. 3 хорошо видно, что плотность пара на изотерме 2 как при $P_s(H, Q)$, так и при $P_s(\text{bulk})$ для цилиндрической поры заметно выше, чем на изотерме 1 для щелевидной поры.

Ниже приведены молекулярные распределения в порах, полученные при фиксированном давлении насыщенного пара в объеме $P_s(\text{bulk})$, что означает, что в случае отсутствия взаимодействия стенок пор с адсорбатом $Q = 0$ задается давление P ниже давления насыщенного пара в соответствующей поре $P_s(H, Q)$, т.е. смотрится перегретая жидкость в поре, а для смачиваемых стенок, например, при $Q = 5$, наоборот, задается давление P выше давления насыщенного пара в соответствующей поре $P_s(H, Q)$, т.е. смотрится пересыщенный пар в поре.

На рис. 4 приведены профили плотности (рис. 4а, 4б) и внутреннего давления (рис. 4в, 4г) жидкости (рис. 4а, 4в) и пара (рис. 4б, г) в щелевидной поре шириной $H = 40$ при потенциале стенок пор $Q = 0$ (кривая 1), 0.5 (2), 1.5 (3) и 5 (4). На рис. 4г не показана вся область значений $\pi_q v_0$ для кривых 3 и 4, поэтому там, где обрываются

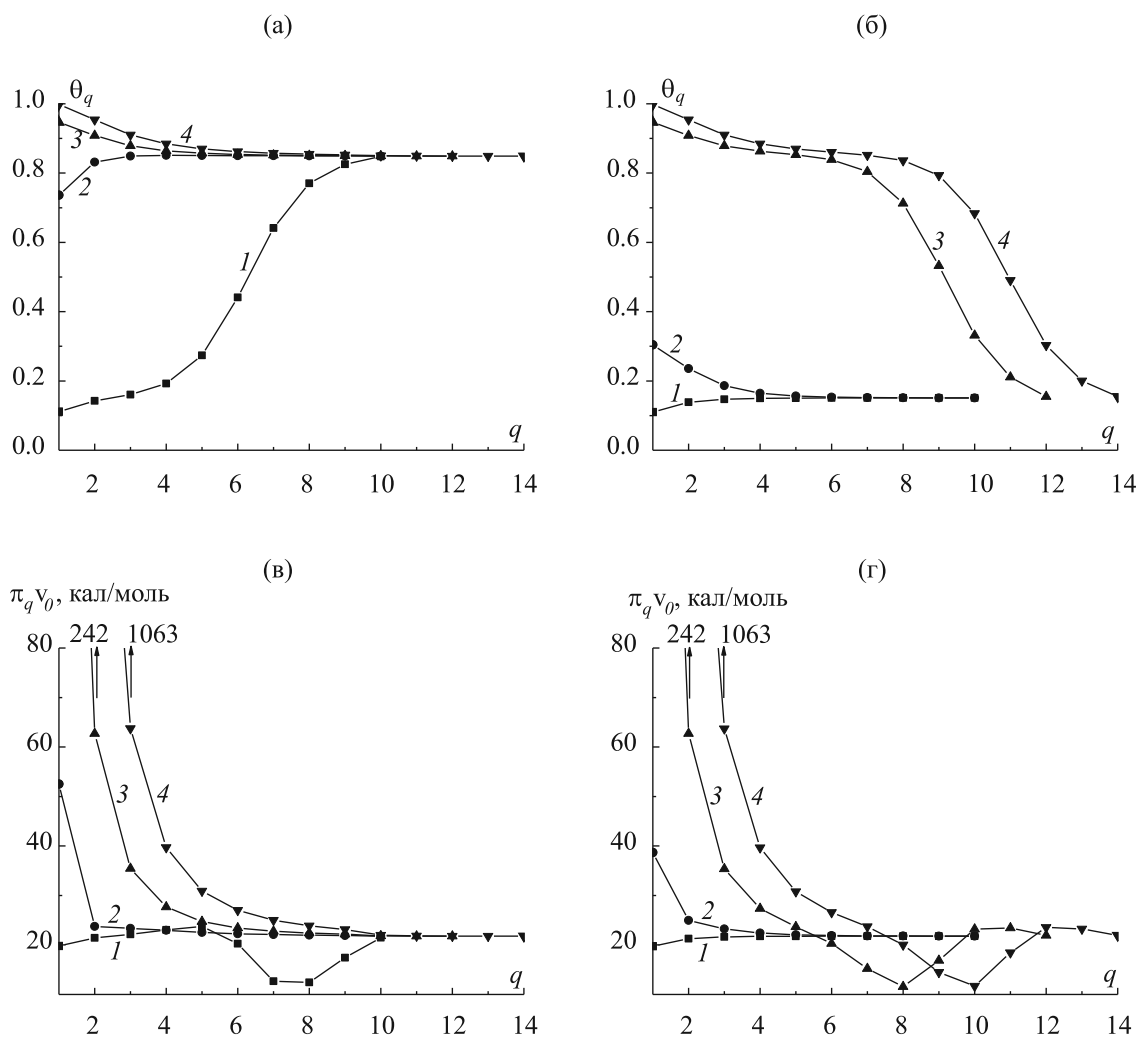


Рис. 4. Профили плотности и внутреннего давления в щелевидной поре (пояснения в тексте) (плотности и номера монослоев отложены по осям в безразмерных величинах).

кривые, указана величина внутреннего давления в монослое $q = 1$: $\pi_q v_0 = 242$ кал/моль при $Q = 1.5$ и $\pi_q v_0 = 1063$ кал/моль при $Q = 5$, до которого внутреннее давление $\pi_q v_0$ монотонно растет, начиная с точки обрыва кривой.

Получено, что в отсутствие взаимодействия адсорбата со стенкой $Q = 0$ (1) концентрация молекул аргона в пристеночной области ниже их концентрации в центре поры как в жидкости (рис. 4а), так и в паре (рис. 4б). В этом случае и внутренние давления (рис. 4в, 4г) в пристеночной области также ниже, чем в центре поры. В отсутствие смачиваемости стенки $Q = 0.5$ (2) концентрация молекул жидкого аргона (рис. 4а) в пристеночной области ниже их концентрации жидкости в центре поры, а концентрация молекул парообразного аргона (рис. 4б) в пристеночной области выше их концентрации пара в центре поры. При смачиваемости стенок $Q = 1.5$ (3) и 5 (4) концентрация молекул аргона в пристеночной области выше их концентрации в центре поры как в жидкости (рис. 4а), так и в паре (рис. 4б). Внутренние давления в случае наличия взаимодействия адсорбата со стенкой при $Q = 0.5$ (2), 1.5 (3) и 5 (4) всегда выше в пристеночной области, чем в поре для любого фазового состояния адсорбата. При этом, чем сильнее взаимодействие адсорбата со стенкой, т.е. чем больше Q , тем выше концентрации и внутренние давления адсорбата в пристеночной области.

На рис. 5 приведены профили плотности (рис. 5а) и внутреннего давления (рис. 5б) пара

в щелевидной поре шириной $H = 30$ (кривая 1), 100 (2), 10^3 (3) и 10^4 (4) при потенциале стенок пор $Q = 1.5$. На рис. 5 также показаны профили плотности и внутреннего давления для жидкости в виде вставок на полях рис. 5а и 5б соответственно (вид данных профилей для жидкости не зависит от ширины H).

Согласно рис. 5 локальные плотности (рис. 5а) и внутренние давления (рис. 5б) до монослоя $q = 4$ включительно совпадают в жидкости и паре. В данной области, $1 \leq q \leq 4$, локальные плотности (рис. 5а) и внутренние давления (рис. 5б) пара не зависят от ширины поры H : все кривые 1–4 совпадают. Данную область можно назвать пристеночной пленкой (отметим, что это не тоже самое, что межфазная прослойка, которой называют флюид по всей ширине поры при рассмотрении расклинивающего давления [1–3]), которая характеризуется однородными свойствами вдоль стенок поры вне зависимости от фазового состояния флюида в центре поры. За пределами данной пленки появляются различия между профилями плотности (рис. 5а) и внутреннего давления (рис. 5б), в жидкости (вставки на рис. 5) и паре (1–4 на рис. 5), а в переходной области стенка – пар появляется размерная зависимость от ширины поры H для профилей плотности (рис. 5а) и внутреннего давления (рис. 5б): профили сдвигаются к центру поры с ростом H .

На рис. 6 сравниваются профили плотности (рис. 6а) и внутреннего давления (рис. 6б)

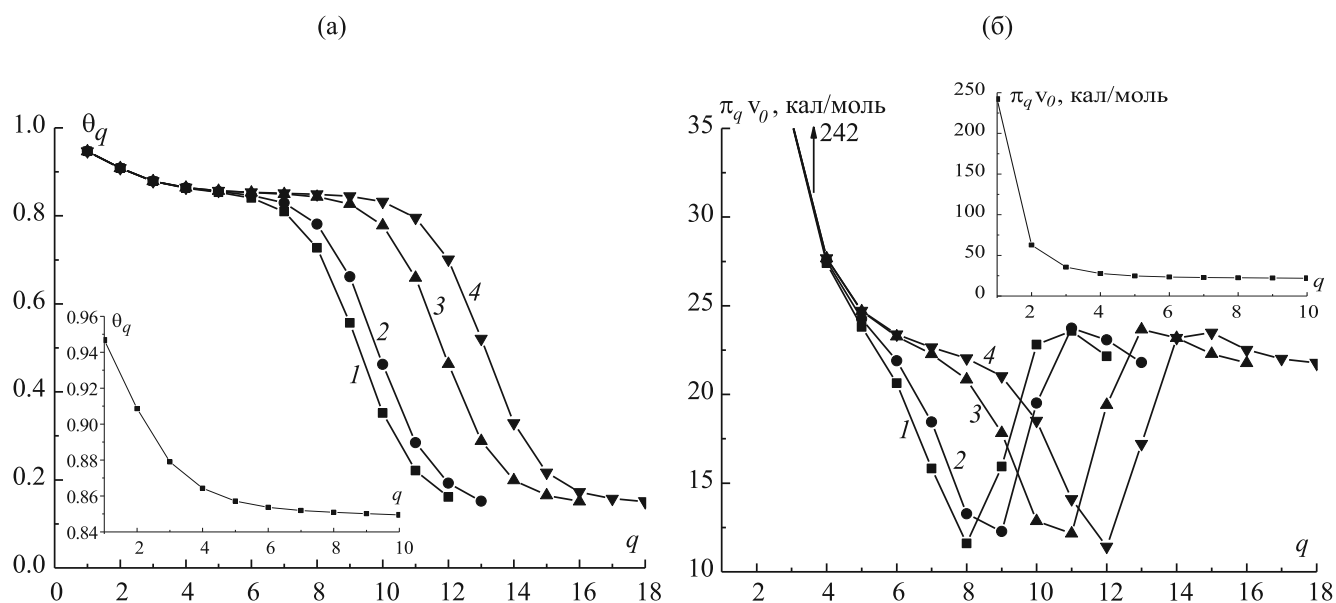


Рис. 5. Профили плотности и внутреннего давления в щелевидной поре различной ширины $H = 30$ (кривая 1), 100 (2), 10^3 (3) и 10^4 (4) при $Q = 1.5$ (плотности и номера монослоев отложены по осям в безразмерных величинах).

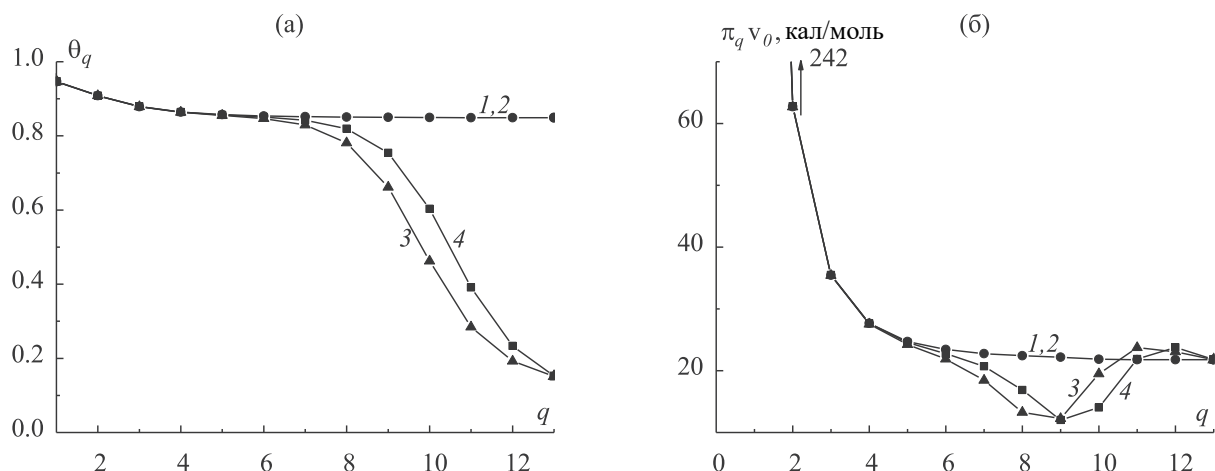


Рис. 6. Профили плотности и внутреннего давления в щелевидной и цилиндрической порах при $H = 100$ и $Q = 1.5$ (плотности и номера монослоев отложены по осям в безразмерных величинах).

в жидкости (кривые 1 и 2) и паре (3 и 4) в щелевидной поре (1 и 3) и в цилиндрической поре (2 и 4) шириной/диаметра $H = 100$ со смачиваемыми стенками при $Q = 1.5$.

Согласно рис. 6, отличия между жидкостью в щелевидной поре (1) и жидкостью в цилиндрической поре (2) практически несущественны. Наблюдается отличие между щелевидной и цилиндрической порадами в молекулярных распределениях пара в пристеночной области: в случае цилиндрических пор (4) градиент плотности и внутренних давлений сдвинут к центру поры больше, чем в случае щелевидных пор (3).

На рис. 7 приведены изотермы расклинивающего давления Π в щелевидной поре (т.е. размерные зависимости Π от ширины щелевидной поры H) по определениям через химический потенциал $\Pi(\mu)$ (кривая 1), через внутреннее давление в жидкости $\Pi(\pi|L)$ (2) и через внутреннее давление в паре $\Pi(\pi|V)$ (3). Ширина щелевидной поры H варьируется от минимального значения $H_{\min} = 30$ до макроскопического $H_{\text{macro}} = 10^4$, при котором расклинивающее давление обращается в ноль, при потенциале стенок пор $Q = 0$ (рис. 7а), 0.5 (рис. 7б), 1.5 (рис. 7в) и 5 (рис. 7г).

Определение через химический потенциал дает общее значение $\Pi(\mu)$ (1 на рис. 7) для жидкости в поре и для пара в поре, т.е. данное определение расклинивающего давления дает постоянное значение Π вдоль всей ширины поры, независящее от фазового состояния адсорбата в поре, а зависящее от параметров стенок пор H и Q . Таким образом, в случае нулевого потенциала поля стенок пор $Q = 0$ (1 на рис. 7а), расклинивающее давление $\Pi(\mu)$ отсутствует в поре

для любой ее ширины H для любого фазового состояния адсорбата.

Определение через $\Pi(\mu)$ (1) дает наибольшие значения расклинивающего давления Π по сравнению с другими определениями (2, 3), за исключением случая $Q = 0$ (рис. 7а), когда расклинивающее давление по определению $\Pi(\mu)$ обращается в ноль для любой ширины H .

Определение через внутреннее давление дает два значения для расклинивающего давления: для жидкости в поре $\Pi(\pi|L)$ (2 на рис. 7) и для пара в поре $\Pi(\pi|V)$ (3 на рис. 7), т.к. данное определение расклинивающего давления дает зависимость Π от фазового состояния адсорбата, а значит, в случае двухфазного расслаивания в поре, расклинивающее давление непостоянно вдоль поры. При этом определения $\Pi(\pi|L)$ и $\Pi(\pi|V)$ так же, как и $\Pi(\mu)$, дают зависимость Π от параметров стенок пор H и Q .

Определение через внутреннее давление дает значение Π для жидкости в поре $\Pi(\pi|L)$ по модулю большее, чем для пара в поре $\Pi(\pi|V)$ при любой ширине H .

С ростом потенциала стенки Q относительное отклонение между значениями Π по разным определениям сокращается, т.е. разница между различными определениями нивелируется. Так, для ширины поры $H = 40$ при $Q = 0.5$ (рис. 7б) относительная разница между $\Pi(\mu)$ (1) и $\Pi(\pi|V)$ (3) составляла $(\Pi(\mu) - \Pi(\pi|V)) / \Pi(\pi|V) = 5.45$, а при $Q = 5$ (рис. 7г) та же относительная разница равна 0.15.

Флюид между стенками поры создает либо положительное расклинивающее давление,

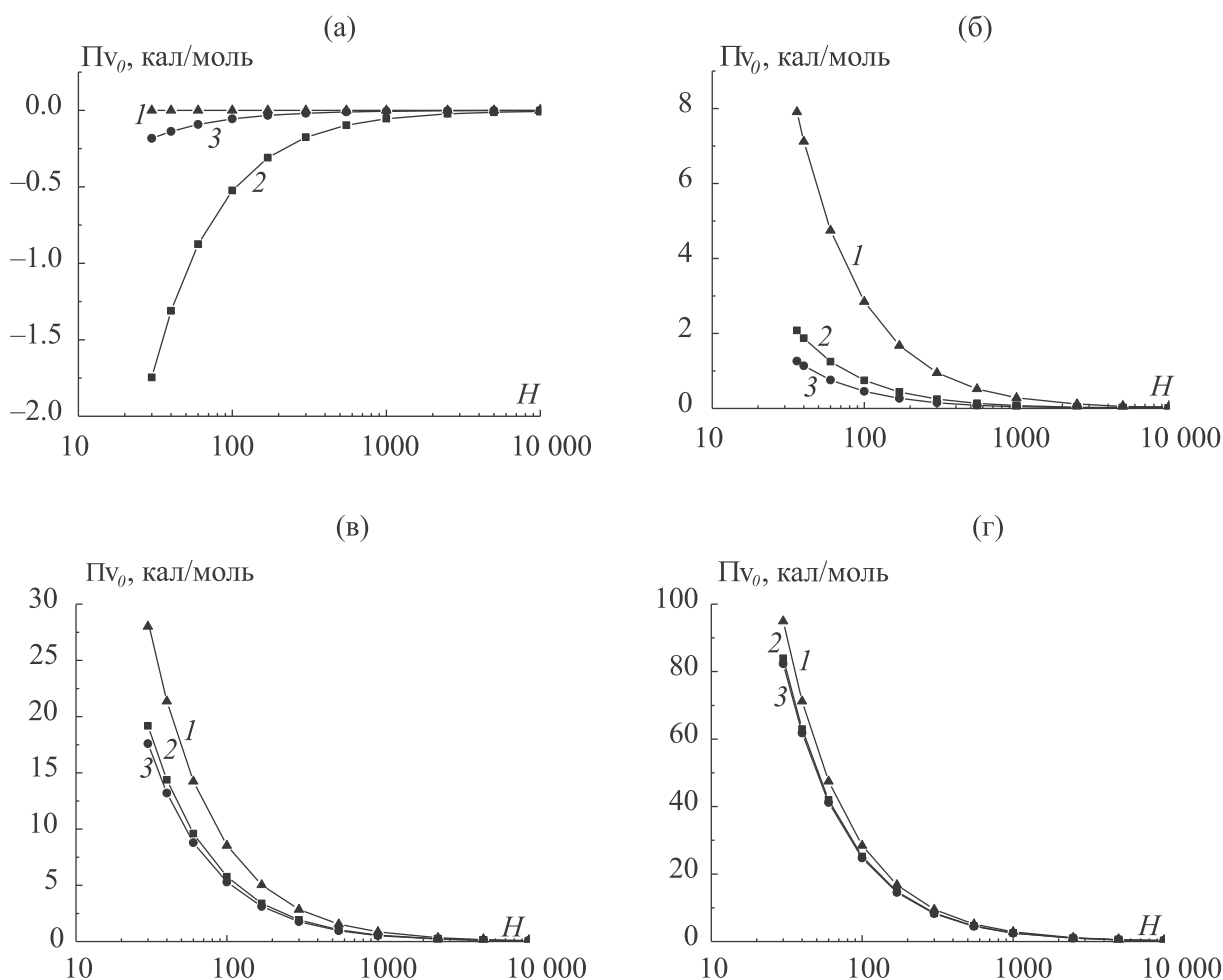


Рис. 7. Изотермы расклинивающего давления в щелевидной поре (на оси абсцисс H отложено в безразмерных единицах).

препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению поры в случае ее равновесной ширины. В отсутствие взаимодействия адсорбата с молекулами стенки пор, $Q = 0$ (рис. 7а), наблюдается разрежение адсорбата у стенки (рис. 4), и тогда мы получаем отрицательные значения расклинивающего давления Π как для жидкости $\Pi(\pi|L)$, так и для пара $\Pi(\pi|V)$. В остальных случаях при ненулевом взаимодействии адсорбата со стенками поры, $Q > 0$ (рис. 7б–7г), были получены положительные значения расклинивающего давления Π .

С ростом ширины поры H величина расклинивающего давления Π по обоим определениям уменьшается по модулю, достигая нуля при ширине H^* , величина которой зависит от Q . В отсутствие взаимодействия адсорбата с молекулами стенки пор, $Q = 0$ (рис. 7а), $H^* = 400$, при $Q = 0.5$ (рис. 7б) $H^* = 3000$, при $Q = 1.5$ (рис. 7в) $H^* = 8000$, при $Q = 5$ (рис. 7г) $H^* = 10^5$. Таким образом, чем сильнее поле стенки поры Q , дей-

ствующее на флюид в ней, тем раньше появляется расклинивающее давление при уменьшении ширины поры H , соответственно тем больше будет Π при заданной ширине H .

Большие значения H^* в данной работе, особенно при $Q = 5$, связаны с учетом вклада в значение расклинивающего давления Π приповерхностной области с прямым действием поля стенки на молекулы адсорбата (где локальные внутренние давления на несколько порядков превосходят давление в объеме). При малых значениях H существенный вклад в величины расклинивающего давления $\Pi(\pi|L)$, $\Pi(\pi|V)$ дает размерная зависимость плотности и внутренних давлений фаз в поре, полученная в данной работе благодаря учету непрямых взаимодействий между молекулами.

Таким образом, пространство поры можно поделить на три области, дающие вклад в величину расклинивающего давления Π :

1) вклад от пристеночной области в переходной области стенка — флюид с прямым влиянием потенциала стенки поры;

2) вклад от части переходной области стенка — флюид без прямого влияния потенциала стенки поры, но с косвенным его влиянием через взаимодействие молекул флюида;

3) вклад от центральной области с однородными свойствами, которые однако могут отличаться от свойств объема при появлении размерных эффектов за счет молекулярных взаимодействий на границе с переходной областью стенка — флюид.

Третий вклад демонстрирует, что даже когда переходные области стенка — флюид от противоположных стенок не пересекаются, свойства флюида в центральной области поры может отличаться от его свойств в объеме (этот вклад обычно опускается при рассмотрении расклинивающего давления в работах других авторов).

Первый вклад всегда является преобладающим при наличии потенциала стенки поры, отличного от величины межмолекулярного взаимодействия флюида. Данный вклад демонстрирует, что даже если свойства флюида в центре поры совпадают со свойствами в объеме, расклинивающее давление все еще может быть отлично от нуля. В итоге, благодаря первому вкладу, расклинивающее давление обращается в ноль только когда вклад от пристеночной области становится бесконечно малым. Этот факт также обычно опускается при рассмотрении расклинивающего давления в других работах.

Введенное определение через химический потенциал $\Pi(\mu)$ способно учесть только первый вклад, а определение через внутренние давления $\Pi(\pi)$ позволяет учесть все три вклада.

Ниже сравниваются изотермы расклинивающего давления, определенных как $\Pi(\pi|L)$ (1 и 4), $\Pi(\pi|V)$ (2 и 5) и $\Pi(\mu)$ (кривые 3 и 6), в щелевидных (1–3) и цилиндрических (4–6) порах со смачиваемыми стенками при $Q = 1.5$.

Согласно рис. 8, для цилиндров (4–6) наблюдается более резкое изменение расклинивающего давления Π с уменьшением ширины/диаметра поры H , чем для щелей (1–3). Также относительная разница между различными определениями Π для цилиндров меньше, чем для щелей, т.е. выбор определения Π играет большую роль для щелевидных пор, чем для цилиндрических. Так, для щелевидной поры шириной $H = 100$ относительная разница между $\Pi(\mu)$ (3) и $\Pi(\pi|V)$ (2)

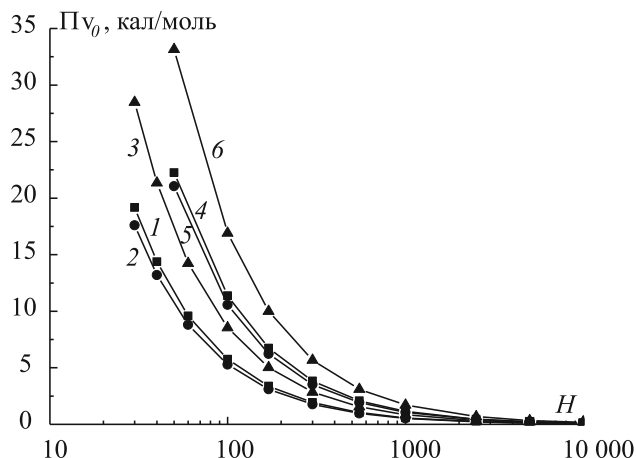


Рис. 8. Изотермы расклинивающего давления в щелевидной и цилиндрической порах (на оси абсцисс H отложено в безразмерных единицах).

составляла $(\Pi(\mu) - \Pi(\pi|V)) / \Pi(\pi|V) = 0.62$, а для цилиндрической поры шириной $H = 100$ относительная разница между $\Pi(\mu)$ (6) и $\Pi(\pi|V)$ (5) составляла $(\Pi(\mu) - \Pi(\pi|V)) / \Pi(\pi|V) = 0.60$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дан термодинамический анализ понятия расклинивающего давления как средней по ширине поры характеристики прослойки в ограниченном объеме, описание которой выходит за рамки понятий макроскопических фаз Гиббса. Использование последних результатов термодинамики малых систем [15, 19] приводит к необходимости учета экспериментальных значений времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, что связано с заменой механической модели прослойки, использованной в [1], на термодинамическую. Это выражается в замене в определении расклинивающего давления нормальной компоненты тензора давления на его среднее значение, сохраняя сам принцип введения величины Π как избыточной величины давления или функции от него внутри прослойки по отношению к объемной фазе в ограниченной системе.

В *Приложении* сформулированы три фактора, определяющие термодинамическую специфику объектов, в которых можно ввести расклинивающее давление:

1) это ограниченный объем систем, когда влиянием стенок в термодинамические потенциалы изучаемых систем нельзя пренебречь;

2) наличие химического равновесия с материнской объемной фазой;

3) описание ограниченной системы по аналогии с макрофазами общими для всей системы термодинамическими параметрами. Для простоты изложения рассматривается Л–Д флюид внутри ограниченных щелевидных и цилиндрических пор.

Важно отметить, что щелевидная пора является моделью для широкого круга систем в коллоидной химии, для которых фактор ограниченности объема прослойки не связан однозначно с наличием жесткой связи между двумя поверхностями твердых тел за счет боковых искривленных продолжений или отростков (неконсолидированная система твердых тел) [1–3], как это имеет место в реальных пористых материалах (консолидированная система твердых тел) [9–12]. Несмотря на неоднозначность введения понятия “расклинивающего давления” через разные избыточные функции давления прослойки (через давление в термодинамическом описании (см. ссылки [7, 20, 21] и в данной работе), через нормальные компоненты тензора давления [1] и химический потенциал в [1]), его термодинамическая природа, выражаемая тремя факторами, является важным обобщением подхода Гиббса с одной границей внутри макросистемы на наличие двух и более границ в ограниченных системах. Термин “расклинивающее давление” используется не только для щелевидных прослоек [22], поэтому его применение отражает широту термодинамического подхода к любым геометриям систем, обладающим тремя указанными выше факторами, активно рассматриваемых в коллоидной химии.

Как все малые системы, ограниченный объем прослойки имеет внутри себя неоднородное распределение молекул, вызванное влиянием поверхности твердого тела, вкладом которого нельзя пренебречь. Это приводит к необходимости использовать для расчета расклинивающего давления усредненное значение локальных внутренних давлений по сечению поры. Данное усреднение реализуется во всех молекулярных подходах статистической физики при условии сохранения химического потенциала молекул во всей изучаемой системе. Результаты данной работы полностью коррелируют с построениями работы [5] (теория интегральных уравнений жидкости), основанной на строгом выполнении условия равенства химического потенциала системы, и в определенной мере отражают ее уравнения в отсутствие потенциала между стенками щели (кроме того, в самой статье [5] не

было численных расчетов). Отметим также, что в [5] нет никакого утверждения о необходимости использования нормальной компоненты тензора давления (точно также, как в чисто термодинамическом подходе [21]). Данная работа дает микроскопическую расшифровку термодинамического понятия расклинивающего давления. Тогда как для многих численных техник молекулярной динамики и Монте-Карло выполнение условия постоянства химического потенциала является сложной проблемой [6].

Исследовано расклинивающее давление Ленард–Джонсовского флюида при парожидкостном расслаивании внутри щелевидной и цилиндрической поры заданной ширины H . Состояние флюида в любой области пор заданной ширины H определялось из условия химического равновесия с насыщенным паром в объеме. Распределение плотности молекул в неоднородном поле стенок пор связано с локальными распределениями двух видов давлений: изотермического $P(\mu)$, связанного с химическим потенциалом системы, и внутреннего механического давления $P(\pi)$ (или давления расширения π в терминах МРГ).

В результате определение расклинивающего давления P через химический потенциал μ показывает, что вклад в величину $P(\mu)$ дает исключительно область поры с прямым влиянием стенок ($q \leq h$). Данный вклад имеет место для любой ширины H , и с ростом H вес данного вклада уменьшается, стремясь к нулю. Чем ниже будет потенциал стенок пор Q , тем быстрее расклинивающее давление обратится в ноль. Для силикагеля $Q = 5$ расклинивающее давление обращается в ноль только при H порядка $H = 10^5$. В отсутствие взаимодействия стенок пор с адсорбтом $Q = 0$ расклинивающее давление $P(\mu)$ отсутствует для любой ширины поры H .

Определение расклинивающего давления $P(\pi)$ через внутренние давления в поре показывает, что локальные внутренние давления как в переходной области стенка – флюид, так и в центре поры (в области “фазы в поре”) отличаются от внутреннего давления фаз в объеме, поэтому в этом случае мы получаем вклад в расклинивающее давление от всей ширины порового пространства. Более того, внутренние давления также отличаются и в разных фазовых состояниях флюида в поре, так как соблюдается их равновесие с соответствующей фазой в объеме, а не прямое механическое равновесие между фазами пара и жидкости в поре. Стабилизация двух внутренних фаз происходит без прямого

механического равновесия между фазами за счет поверхностного потенциала в условиях равновесия внутренних фаз с объемной расслаивающейся фазой.

В итоге, определение расклинивающего давления $\Pi(\pi)$ через внутренние давления в поре дает близкие значения Π , что и определение через химический потенциал μ , и величина Π по обоим определениям практически с одной скоростью уходит в ноль с ростом ширины поры. При этом относительная разница между значениями Π по разным определениям уменьшается с ростом поля стенок поры Q и переходом от щелевидных пор к цилиндрическим. Последнее связано с тем, что в цилиндрических порах вклад пристеночной области больше, чем в щелевидных порах, поэтому можно обобщить: относительная разница между значениями Π по разным определениям уменьшается с ростом влияния стенок поры на состояние флюида в поре.

Сформулированные в данной работе термодинамические принципы для расчета расклинивающего давления должны сохранять свой смысл для любых молекулярных моделей, привлекаемых для расчета поверхностного потенциала. Они позволяют проводить многообразные обобщения использованного Леннард–Джонсовского потенциала в МРГ в данной работе: учет внутренних движений молекул, несоразмерность ширины прослойки и размера молекул (вызывающей осцилляции внутреннего давления для малой ширины поры), мягкость решетки и деформацию адсорбента [23, 24].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМ

Расклинивающее давление в [1] выражается через потенциал Гиббса G в виде производной $\Pi(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$ (формула (II.10) на стр. 35), по ширине прослойки H в системе, содержащей объемную фазу флюида и ограниченную подсистему внутри нее с тем же флюидом. Фиксация переменных T, P, μ сохраняет свойства объемного флюида неизменными при варьировании

ширины прослойки флюида H в ходе равновесного-обратимого изменения системы, в результате которого толщина прослойки, также находящейся внутри объемного флюида, меняется от H до $H + dH$. Положение двух плоскостей твердых тел удерживается внешней силой $\Pi(H)$, названной расклинивающим давлением и определяемой как $\Pi(H) = P - P_0$, где P – давление на поверхности прослойки, P_0 – гидростатическое давление в объемной фазе. На стр. 39 [1] было введено представление, что внутреннее давление P можно ассоциировать с нормальной к поверхности пленки компонентой тензора давления в пленке $P = P_N$, которая остается постоянной во всех сечениях прослойки. Понятие о P_N означает, что вся прослойка по аналогии с объемной однородной фазой трактуется как единое целое с одной величиной параметра давления. Наличие компонент тензора давления есть признак неоднородных распределений молекул системы. Отметим, что нормальная компонента тензора давления является естественной характеристикой для классической механики сплошных сред, в которой однородная область контактирует со своей границей. Поэтому главным является вопрос о том, может ли быть величина P_N термодинамическим параметром прослойки или нет.

Производная от G для $\Pi(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$ в [1] берется при фиксированных внешних термодинамических параметрах T, P, μ , которые являются естественными переменными для потенциала Гиббса полной системы, но не являются таковыми для прослойки (прослойка есть подсистема полной системы). Т.е. для термодинамических переменных прослойки потенциал Гиббса с полным дифференциалом $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ не является характеристической функцией (здесь для простоты рассматривается однокомпонентный флюид). Поэтому формула (II.10) в [1] не является корректной – в ней спутаны понятия “система” и ее “подсистема”. Правильным термодинамическим потенциалом, чтобы ввести термодинамическое определение расклинивающего давления как производной от него по ширине прослойки H , является потенциал большой статистической суммы: $J = -PV = F - G$ (J по терминологии [25]), либо Ω (по [17] и другим авторам). Для него характеристическая функция имеет полный дифференциал по естественным переменным (T, V, μ) и записывается как $dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$. В этом случае $\Pi(H) = P(H) - P_0$, где $P(H) = -\partial J / \partial H_{T,\mu}$ при фиксированной площади прослойки A : $\dot{V}_{sl} = AH$, V_{sl} – объем прослойки

(здесь “щель”). Данное несоответствие ансамблей ранее было отмечено в работах по порам [20] и в монографии [26] без объяснения причин ошибки [1] (хотя построения самого потенциала J в [26] не очень строгое). Также следует отметить, что в работе [21] была попытка построения расклинивающего давления $\Pi(H) = P - P_0$ через внутреннюю энергию прослойки (в стиле Гиббса), также не очень строгое, но никак не через потенциал Гиббса G .

Тем не менее, сама постановка вопроса о введении расклинивающего давления [1] имеет важное значение для коллоидных систем и означает введение нового термодинамического объекта:

1)ограниченных по объему систем, когда влиянием стенок в термодинамические потенциалы изучаемых систем нельзя пренебречь;

2)обязательного химического равновесия флюида прослойки с объемной макрофазой;

3)описания ограниченной системы по аналогии с макрофазами общими термодинамическими параметрами для данной ограниченной системы. Эти три положения составляют термодинамическую часть общей трактовки о расклинивающем давлении Π , в отличие от разнообразных моделей молекулярного уровня, относящихся к физическим представлениям о природе поверхностного потенциала.

Ограниченные системы. В работе [1] был впервые в коллоидной химии поставлен вопрос о рассмотрении свойств ограниченной (по одной из координат трехмерной) системы, которая отличается по своим свойствам от свойств макроскопических фаз Гиббса. Одновременно сформулирован способ трактовки свойств ограниченной системы по аналогии с макрофазами: использование средних величин внутри прослойки вдоль ограниченной координаты системы, хотя само давление в полях двух ограничивающих поверхностей твердых тел переменное, т.к. переходные области от каждой из поверхностей могут перекрываться.

В последующих работах основное внимание было уделено именно природе поверхностного потенциала, тогда как термодинамическая часть трактовки Π оставалась без обсуждений. Причиной этого является тот факт, что вопросу термодинамики малых систем в литературе практически не уделялось внимания [15, 27, 28]. Эти работы показали, что классическая термодинамика не может быть использована для описания

малых систем и поверхностного натяжения между фазами — малые системы могут описываться только методами статистической физики. Наличие ограничений в системах связано с присутствием твердого тела. Оно влияет на распределение молекул около его поверхности, что делает систему неоднородной по пространству, а вкладом пристеночных областей нельзя пренебречь.

Модели статистической физики [3–9, 15–17] указывают на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (по нормали к стенкам щели), тогда как термодинамическое описание ограниченных систем оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра. Это автоматически приводит к необходимости взвешивания локальных значений любого термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению поры. Тем более, когда это относится к характеристикам, которые предполагаются одними и теми же по сечению прослойки, как в случае величины P . Поэтому введение ограничений в термодинамическую систему по объему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера H . Это формально упрощает ее термодинамическое описание (сохраняя описание как в макросистемах), однако смысл такого описания становится условным — он относится к средним величинам неоднородной системы. В данной работе это приводит к тому, что на основе микроскопических значений P_q , получаемых в рассматриваемой молекулярной модели для каждого монослоя q , формируется средняя величина Π (см. формулы (3) и (4), также [7]).

Природа “расклинивающего давления”. Выше указаны корректные способы введения величины Π через соответствующие термодинамические потенциалы прослойки. Все они являются строго термодинамическими, т.е. нахождение Π должно определяться из эксперимента или методами статистической физики. Тем не менее, в начале прошлого века получили активное распространение механические модели на основе так называемого гидростатического подхода [21, 29]. В этих моделях математическая плоскость Гиббса, разделяющая две соседние фазы, заменялась моделью переходной области конечной ширины с введением компонент тензора давления, т.к. состояние границы между сосуществующими фазами является сильно неоднородным по плотности. Началом таких работ послужил вывод

известной формулы Беккера для поверхностного натяжения σ в случае плоских границ раздела [30] (см. формулу (II.11) в [1] на стр. 36). Переход от термодинамического введения σ к механическим моделям позволил выразить σ через нормальные P_N и тангенциальные P_T компоненты тензора давления внутри переходной области конечной ширины. Эту аналогию с поведением флюида в механической модели границы раздела фаз Дерягин использовал в ошибочной формуле (II.10) в [1], используя тот факт, что величина P_N постоянная внутри прослойки.

С формальной точки зрения термодинамики работы [20, 21] указывают, что величина Π должна вводиться без привлечения механических моделей, и поэтому переход к P_N выглядит, как выходящий за рамки строгой термодинамики. С другой стороны, сам факт постоянства P_N внутри прослойки создает впечатление, что это может быть полезным допущением, хотя давление всегда является механической характеристикой в том смысле, что величина PV вносит вклад механической энергии в полную энергию системы. Окончательную точку в этом вопросе поставили последние результаты в термодинамике малых систем с помощью анализа времен релаксаций термодинамических параметров [15, 19].

Времена релаксаций. Качественно новым результатом последнего времени [15, 19] является тот факт, что была обнаружена неточность Гиббса, связанная с его разделением классической термодинамики на равновесную и неравновесную [18]. Это связано с отказом Гиббса учитывать во втором начале термодинамики релаксационный этап перехода из неравновесного состояния в равновесное, отражаемый знаком ($\leq$), и ограничением только знаком равенства. В итоге, Гиббс отказался от учета реальных экспериментально измеренных величин времен релаксаций процессов переноса импульса (τ_P) и массы (τ_μ) [15]. Эксперимент в изотермических условиях указывает на сильное отличие $\tau_P \ll \tau_\mu$ (неравенство достигает до 3–5 порядков для газа и до 10–15 порядков для твердого тела [15, 16]). Анализ [15, 19] показал, что в подходе Гиббса было заложено обратное соотношение $\tau_P \gg \tau_\mu$. Следует отметить, что некорректность условия $\tau_P \gg \tau_\mu$ была отмечена самим Гиббсом в задаче по анализу состояния однофазного флюида в поле гравитации: он получил, что $P = P(\mu, T)$ [18] вместо традиционной ошибочной записи $\mu = \mu(P, T)$. Однако, в задаче о расслаивании фаз в поле гравитации Гиббс оставил условие $\tau_P \gg \tau_\mu$ [18]. Выбор условия $\tau_P \ll \tau_\mu$ нарушает основное правило

термодинамики: термодинамические связи не могут не соответствовать экспериментальным данным или искажать их.

Микроскопический анализ малых систем [15, 19] показал, что наличие P_N в качестве термодинамического параметра отвечает нарушению экспериментально измеренных времен релаксаций $\tau_P \ll \tau_\mu$ и соответствует $\tau_P \gg \tau_\mu$. Поэтому любое использование механических моделей с величинами P_N является некорректным при строгом выполнении равенства для химического потенциала по всей системе. Чисто термодинамические трактовки [20, 21] для определения Π сохраняют для него термодинамическую природу. Поэтому для получения корректных расчетов следует исключить механическую модель прослойки с нормальной компонентой тензора давления, как это введено в [1]. Вместо нее нужно в качестве P использовать среднее по компонентам тензора давления (а не его нормальную компоненту), т.е. просто само давление.

По сути, это различие не меняет смысл самой концепции о Π , данное в [1], т.к. помимо механической модели прослойки Дерягин ввел в [1] и второе определение Π , через химический потенциал, которое сохраняет свой смысл при микроскопическом анализе времен релаксаций. Указанные уточнения термодинамической части концепции расклинивающего давления оставляют в силе все молекулярные модели, привлекаемые для его расчета.

Величина $\Pi(\mu)$. Второе определение для расклинивающего давления $\Pi(\mu)$ было введено в работе [1] (оно использовано в данной работе и [7]), как альтернативная мера слежения за состоянием свойств системы внутри ограниченной прослойки. Величина $\Pi(\mu)$ непосредственно связана с величиной химического потенциала молекул и позволяет следить за выполнением условия постоянства полного химического потенциала молекул в системе: в объемной фазе и внутри ограниченной системы, когда молекулы находятся в поле действия поверхностного потенциала, поэтому полный химический потенциал молекул состоит из его внутреннего потенциала и вклада от поверхностного потенциала, что полностью аналогично полному потенциалу по Гиббсу для молекул, находящихся в поле действия сил гравитации [18, 31]. Поверхностный потенциал меняет вероятность нахождения молекул около поверхности, т.е. меняется локальная плотность молекул в поле действия потенциала около поверхности.

Локальная величина $P_q(\mu)$ определяется как $P_q(\mu) = \mu_q - \mu_{bulk} = -k_B T \ln[(aP)_H / (aP)_{bulk}]$, или $P_q(\mu) = -k_B T \ln[P_H / P_{bulk}]$ при $(a_0)_q = (a_0)_{bulk}$. Она традиционно используется в задачах полислойной адсорбции и смачивания [1–3]. Производные от $P_q(\mu)$ по ширине поры H входят в выражение для потоков пленок вблизи поверхности в виде $dP(\mu) / dH$ [7] (см. также [32–34]). Средняя величина $\bar{P}(\mu)$ определяется в формуле (3) через взвешивание локальных значений $P_q(\mu)$, как пояснено выше. В работе [7] показана пропорциональность размерных производных $dP(\mu) / dH$ и $d\bar{P}(\mu) / dH$, используемых в моделях транспорта внутри ограниченных систем. В общем случае, знание двух величин $\bar{P}$ необходимо для корректной записи уравнений переноса в неравновесных системах, чтобы контролировать лимитирующую стадию (с учетом условия $\tau_P \ll \tau_\mu$), является ли это перенос массы или импульса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
2. Чураев В.Н. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 26–38. (Churaev N.V. // Russian Chemical Reviews. 2004. V. 73. № 1. P. 25–36).
3. Бойнович Л.Б. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 510–528. (Boinovich L.B. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. № 5. P. 471–488).
4. Gao J., Luedtke W.D., Landman U. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 20. P. 4013–4023.
5. Мартынов Г.А. // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. № 3. С. 393–399.
6. Бродская Е.Н., Захаров В.В., Лааксонен А. // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 5. С. 596–602.
7. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 1. С. 3–13.
8. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas – solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991).
9. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017).
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. (Gregg S.J., Sing K.G.W. Adsorption, Surface Area, and Porosity. London: Academic Press, 1982).
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975).
12. Плаченок Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
13. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. V. 16. Springer Science & Business Media, 2012.
14. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. // Pure and applied chemistry. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
15. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019).
16. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
17. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956).
18. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (The collected works of J.W. Gibbs: In two volumes. V. 1. N.Y. etc.: Longmans, Green and Co., 1928).
19. Товбин Ю.К. // ЖФХ, 2021. Т. 95. № 4. С. 483–507.
20. Balbuena B., Berry D., Gubbins K.E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 937–943.
21. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
22. Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russian Chemical Reviews 2019. V. 88. № 8. P. 837–874.
23. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 3–18.
24. Kolesnikov A., Budkov Yu.A., Gor G.Y. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2022. V. 34 P. 063002.
25. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Kubo R. Thermodynamics. North-Holland Publ. Company, Amsterdam: 1968).
26. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект”, 2008. 568 с.
27. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York–Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
28. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York–Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
29. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. (Ono S., Kondo S. Molecular Theory of Surface Tension in Liquids. Berlin: Springer, 1960; Moscow: Inostr. Liter., 1963).
30. Bakker G., Kapillarität und Oberflächenspannung, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VI/ Hrsg. v. Wien W., Harms F. Leipzig, 1928.
31. Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. 1877–1878. V. 3. P. 343–524.
32. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
33. Food E.A. // The structure and properties of porous materials. London. 1958. P. 151.
34. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.