

УДК 541.12+536.77

ТРЕХАГРЕГАТНЫЕ ОГРАНИЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ ТЕРМОДИНАМИКА

© 2024 г. Ю.К. Товбин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 19.07.2023

Принята к публикации 02.08.2023

Рассмотрен класс малых систем, включающий в себя области пространства, занятые атомами/молекулами в трехагрегатных состояниях, общий объем которых не является макроскопическим. Это не позволяет для каждой из областей с разным агрегатным состоянием использовать понятие «фаза», как это принято в термодинамике Гиббса. К ним относят широкий круг систем, начиная от хорошо известных пористых материалов с разными величинами удельной поверхности (включая адсорбенты, катализаторы и мембраны) до ансамблей коллоидных частиц разной структуры и природы, находящихся в неравновесном или квазиравновесном состояниях полной системы. Обсуждается специфика термодинамики трехагрегатных ограниченных по объему систем, выделяемых поверхностями твердых тел, содержащих мобильный расслаивающийся флюид: объем ограниченной системы $V(H)$ трактуется как квазиоднородный по аналогии с минимальным элементарным объемом dV_{macro} макросистемы (где H — характерный размер малой системы, $V(H) < dV_{macro}$). Анализ термодинамики полной системы проводится методом статистической термодинамики на основе так называемой модели решеточного газа. Для описания структуры реальных материалов и систем вводятся двухуровневые модели, отражающие их локальные неоднородности на молекулярном и надмолекулярном уровнях. В работе также введены два уровня описания энергии взаимодействия между компонентами системы: ближкодействующий потенциал взаимодействия на молекулярном уровне между компонентами флюида и между атомами твердого тела и компонентами молекулярной смеси, а также дальнедействующий потенциал между твердыми частицами. Показано, что размерные зависимости термодинамических свойств ограниченных систем имеют эффективный характер, отражающий средневзвешенное влияние вкладов от неоднородных областей вблизи ограничивающих поверхностей твердых тел. Получено, что, помимо традиционного учета перекрытия потенциальных полей от противоположных твердых поверхностей, ограниченность системы приводит к учету неявного взаимодействия ограничивающих стенок между собой через молекулы флюида. Рассмотрены возможные определения понятия «фаза» для малых трехагрегатных систем, согласующиеся с понятием фазового равновесия по Гиббсу, и способы расчета трех видов поверхностных натяжений в данных системах. Дан термодинамический анализ понятия «расклинивающее давление».

Ключевые слова: малые системы, термодинамика, фаза, пористые тела, ансамбли коллоидных частиц, поверхностное натяжение, модель решеточного газа.

DOI: 10.31857/S0044453724030052, **EDN:** QQGYDC

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования наноразмерных систем последнего времени приводят к необходимости более детального рассмотрения термоди-

намических особенностей малых систем, которые не удовлетворяют классическим представлениям о макроскопических фазах Гиббса [1]. Их рассмотрение началось более века назад с простейших обсуждений о свойствах жидких капель

в пересыщенном паре и пузырьков в жидких макроскопических фазах [2, 3], их аналогов для двумерных систем [4, 5]. За это время существенно изменился уровень пространственного разрешения экспериментальных методик, особенно за последние 15–20 лет [6–20], тогда как уровень теоретических работ в области термодинамики практически не изменился: по инерции, преимущественно используются классические термодинамические подходы. Специальное обсуждение термодинамики малых систем проводилось только в работах [21–23]. Они показали, что необходим учет размерных и временных ограничений применения классической термодинамики для понимания многочисленных измерений наноразмерного уровня.

Напомним, что малыми термодинамическими системами называются те системы, которые обладают большим вкладом поверхности по сравнению с их объемным вкладом во все теплофизические функции, что приводит к изменению фазовых термодинамических свойств по сравнению с их объемными свойствами в макросистемах [21–23]. Размеры малых систем могут меняться в широком диапазоне от нанометров до субмикронных значений. К ним относятся малые ферромагнетики (при уменьшении размера исчезает спонтанная намагниченность) и сегнетоэлектрики (при уменьшении размера исчезает спонтанная поляризация), малые поры, в которых при уменьшении размера исчезает возможность расслаивания адсорбированных молекул с появлением двух фаз, малые капли и твердые кристаллы в пересыщенном паре, пузырьки в жидких фазах и т.д. [24–26]. Также обсуждается широкий спектр малых систем, к которым относятся «микрореакторы»: микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, олигомеры, полимерные частицы и т.д., а также модификации систем «микрореакторов» путем увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры и др. Данные системы обладают широким спектром эволюционных состояний, от стабильных во времени жестких пористых материалов до разных стадий релаксационных этапов реорганизации во времени ансамблей коллоидных частиц. В последних реализуются полидисперсные непористые материалы (системы неконсолидированных частиц твердого тела). При этом важную роль в описании таких систем играет специфика

твердых тел: равновесные они или нет, насколько неравновесные, а также их собственные размеры. Эти параметры, в зависимости от постановки вопроса, выводят обсуждаемые системы на многие ситуации коллоидной химии [27–29]. В таких задачах ансамбли твердых частиц распределены в пространстве в основном неравновесно. Их размеры многократно превышают размеры молекул мобильных флюидов, поэтому их подвижность резко уменьшена. Также важным является фактор внутреннего равновесного распределения их атомов, включая вакансии. При высокой концентрации твердых суспензий [28, 30–32] частицы твердого тела начинают напрямую взаимодействовать друг с другом, и ситуация во многом аналогична традиционным постановкам задач, для описания которых используется представление о расклинивающем давлении [33]. На масштабах характерных времен подвижностей компонентов флюида считают, что твердые частицы практически неподвижны и устанавливается квазиравновесное распределение молекул флюидов. Такое описание соотносится с мгновенными распределениями больших твердых частиц в текущий момент времени t на мезомасштабе, который входит в общую эволюционную систему уравнений гидродинамического типа или их упрощений в виде реологических уравнений [28, 30–33].

С точки зрения агрегатного состояния систем ансамбли твердых частиц коллоидной химии и пористые материалы представляют собой пример фазовой инверсии: в пористых материалах связанность системы обеспечивает твердотельная матрица, в которой «находятся» области пор разной структуры, а в твердых суспензиях или аэрозолях — флюид, в котором находятся частицы твердого тела. Общим в этих системах является возможность присутствия трехагрегатных состояний в случае расслаивания флюида, а также характерные малые размеры подобластей с тремя агрегатными состояниями, которые меньше элементарных размеров объемных макрофаз. Оба эти признака являются ключевыми при выделении вводимого понятия для малых систем как понятия о трехагрегатных ограниченных системах. (Естественно, что частным случаем является ситуация, когда расслаивания флюида не происходит и дисперсная система состоит только из двух агрегатных состояний: твердое — пар или жидкость.) Данное определение отделяет

многочисленные коллоидные системы с многофазными жидкостными системами, среди которых важную роль играют эмульсии и присутствие ПАВ, а также несимметричные системы с концепцией о расклинивающем давлении, когда имеется одна макроскопическая граница твердое — флюид и нет информации о положениях других твердых поверхностей на малых расстояниях.

Для описания структуры сложных геометрий трехагрегатных систем используются двухуровневые структурные модели [23, 34, 35]. Первоначально модели такого типа были предложены для материалов со сложной пористой структурой [34, 35]. В работе [23] обсуждается подобная двухуровневая модель неоднородного твердого тела, которая имеет внутреннюю зеренную структуру, в которой находятся приповерхностные области с измененной по плотности структурой. Эти приповерхностные области являются аналогами сочленений между областями пор в исходной двухуровневой модели пористого материала [34, 35]. Продолжая это аналогии, можно представить ансамбли коллоидных частиц как продолжение двухуровневых моделей, в которых приповерхностные области сильно разрыхлены или разрушены и каждое из зерен представляет собой микрористалл или иную коллоидную частицу, окруженную флюидом. Такое описание является традиционным подходом в методе дискретных элементов [36–39], который представляет собой семейство численных методов для расчета движения большого числа частиц, таких как молекулы или песчинки. Подобные ситуации очень распространены в технологиях: в процессах спекания [40], в течениях бидисперсного сыпучего материала [41, 42], если гранульный поток подобен газу или жидкости, и многих других. Поведение отдельных частиц при этом описывают в терминах сплошной среды, используя гидродинамические уравнения. Этот метод допускает одновременный учет сил разной природы, действующих между частицами: от макроскопического характера (типа трения, отскакивания и т.д.) до молекулярных сил Кулона и Ван-дер-Ваальса. В этой связи трактовка метода дискретного элемента как обобщение метода конечных элементов и как аналог метода молекулярной динамики, хотя частицы не являются молекулами, указывает на его промежуточное положение [43]. Также напомним, что сам метод конечных

элементов относится к методам гидродинамического уровня моделирования разных процессов [44, 45], ориентированных на расчеты систем, имеющих сложную геометрическую конфигурацию и нерегулярную физическую структуру. Близкими по технике расчетов являются работы по исследованию сдвигового течения суспензий, а также результаты компьютерного моделирования свойств дисперсных систем в динамических условиях [30–32], в которых показана определяющая роль микроструктуры дисперсных систем в формировании их объемно-реологических свойств, включая формирование макроскопической неоднородности: разрыва сплошности в высококонцентрированных системах суспензий.

Вводимая в данной работе модель ограниченной трехагрегатной системы является основой моделирования указанных динамических задач в каждый текущий момент времени t , а обсуждаемая термодинамика таких систем определяет их квазиравновесное состояние. (Этим обсуждаемая постановка для задач коллоидной химии качественно отличается от задач моделирования пористых материалов с твердотельной матрицей.) Таким образом, в данной работе одновременно с детальным фазовым обсуждением традиционных пористых систем даются основы микроскопического описания ансамблей коллоидных частиц в модели решеточного газа (МРГ) [46–48].

Целью данной работы является термодинамический анализ простейших ограниченных трехагрегатных систем и обсуждение той роли, которую играет фактор ограниченности малой системы при расчете их термодинамических функций. В общем анализе ограниченных трехагрегатных систем следует учитывать взаимодействия между всеми компонентами флюида и их взаимодействия с поверхностями ограничивающих твердых тел, а также взаимодействия между твердыми частицами. На уровне потенциальных функций также возникает двухуровневая система взаимодействия. Вопросы межмолекулярных взаимодействий компонентов флюида давно известны в теориях растворов [49, 50] и адсорбции [23, 51–53] и активно используются в разных практических приложениях. Также давно обсуждаются вопросы дальнедействующих потенциальных взаимодействия между твердыми частицами [27, 29, 33, 54–57]. Это позволяет нам ограничиться

детализацией типов функций на разных шкалах и применять упрощенные обозначения для этих потенциалов. Для потенциалов близкодействия используются парные потенциалы типа потенциала Ми или Леннарда-Джонса (ЛД) [58], а для дальнодействующих потенциалов — усредненные ЛД-вклады по макроскопическим объемам твердых частиц [23, 33, 54–57]. Наиболее распространенным выражением для такого потенциала между твердыми частицами, формирующими плоскую щель, является $U(H) = -A / (12\pi H^2)$, где коэффициент A есть константа Гамакера, определяемая как $A = (3/4)\pi h\nu_0 \alpha_m^2 n^2$, где n — число молекул в единице объема, α_m — поляризуемость молекул, $h\nu_0$ — энергия ионизации молекул. Этот потенциал удовлетворительно отвечает экспериментальным данным на расстояниях между твердыми частицами порядка до 15 нм [33, 54–57]. На больших расстояниях этот потенциал модифицируется, т.к. следует учитывать запаздывание сил электромагнитного взаимодействия двух атомов, что приводит к замене показателя степени для H от 2 на 3 [54, 55].

Из перечисленного множества малых систем здесь выделяются те ограниченные системы, для которых общим признаком является наличие трехагрегатных систем с неравновесными твердыми телами, которые своими поверхностями ограничивают выделенный объем пространства $V(H, R)$, объем которого меньше элементарного объема dV_{macro} , присутствующего во всех уравнениях макроскопической термодинамики Гиббса [1]. Чтобы ограничиться только термодинамическими вопросами описания данных систем и не рассматривать очень широкие возможности варьирования природы поверхностных потенциалов, будем обсуждать простейшие модельные системы типа пор, каналов (произвольной геометрии) и прослойки, которые нашли свое широкое применение в задачах адсорбции и коллоидной химии с помощью простейшего ЛД-потенциала. Это ограничение упрощает обсуждение широкого круга систем, не смешивая разные по своей природе проблемы термодинамики и природы поверхностных потенциалов. Проблемы потенциалов рассматриваются на протяжении почти всего прошедшего столетия, тогда как термодинамические вопросы ограниченных систем до настоящего времени не обсуждались.

В работах [21–23] было показано, что специфика ограниченных систем заключается в том, что для малых систем неприменима макроскопическая термодинамика Гиббса [1] из-за большого влияния их поверхностей. Качественно новым результатом в термодинамике малых систем является тот факт, что была обнаружена неточность Гиббса, связанная с его разделением классической термодинамики на равновесную и неравновесную [1]. Это привело к тому, что, по сути дела, Гиббс отказался от учета реальных экспериментально измеренных величин времен релаксаций процессов переноса импульса (t_p) и массы (t_μ) [23, 59]. В подходе Гиббса было заложено, что $t_p \gg t_\mu$, тогда как эксперимент указывает на реализацию обратного соотношения $t_p \ll t_\mu$ [23, 59]. Причем это сильное неравенство достигает до 3–5 порядков для газа и до 10–15 порядков для твердого тела. Следует отметить, что некорректность условия $t_p \gg t_\mu$ была отмечена самим Гиббсом в задаче по анализу состояния однофазного флюида в поле гравитации. Гиббс получил, что $P = P(\mu, T)$ [1] вместо традиционной ошибочной записи $\mu = \mu(P, T)$. Однако в задаче о расслаивании фаз в поле гравитации Гиббс оставил условие $t_p \gg t_\mu$ [1]. Выбор условия $t_p \gg t_\mu$ нарушает основное правило термодинамики: термодинамические связи не могут не соответствовать экспериментальным данным или исказить их.

Для рассматриваемых малых систем речь идет о влиянии на термодинамические свойства изучаемых систем как поверхностей твердых тел, так и поверхностей расслаивающихся (пар — жидкость). Присутствие твердого тела влияет на распределения молекул около его приповерхностных областей, что делает систему неоднородной по пространству, и этим вкладом пристеночных областей в термодинамические функции пренебречь нельзя. Такие факты влияния пристеночных областей подтверждаются всеми методами статистической физики [35, 43, 57]. Молекулярный подход указывает на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (например, в щелях это по нормали к стенкам), тогда как термодинамическое описание ограниченных систем традиционно оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра. Соответственно малые системы, по традиции, продолжают описывать, как

и макроскопические фазы, через аналогичные термодинамические функции и характеризовать теми же величинами термодинамических параметров. Особенно наглядно это проявляется для $T_{\text{ср}}$ разных фазовых переходов и для температурных и концентрационных зависимостей теплоемкости. Так, хорошо известны зависимости критических температур фазовых переходов $T_{\text{ср}}$ в малых системах, наблюдаемых в магнетиках, сегнетоэлектриках, адсорбированных пленках и пористых материалах [23, 24].

Тем не менее условия расслаивания флюидов берутся из классической термодинамики, и они формулируются для всей системы как для однородного объекта, что не соответствует реальным состояниям вещества. Традиционно все понятия о фазах основаны на рассмотрении малых систем в рамках представлений о макросистемах (по Гиббсу). Это несоответствие влияет на значения всех характеристик, которые становятся зависимыми от размера системы.

Ниже, для конкретности, будем оперировать понятиями «объем поры внутри пористых твердофазных материалов» и «объем прослойки между неконсолидированными твердыми телами, допускающими смещения друг относительно друга по разным направлениям» (типичная ситуация в коллоидной химии). Для простоты будем характерный ограниченный размер обозначать в виде ширины поры H (хотя геометрия поры или прослойки может быть произвольной). Использование для ограниченных систем термодинамических параметров, аналогичных макрофазам, автоматически приводит к необходимости взвешивания значений любого локального термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению поры или прослойки, тем более когда это относится к характеристикам, которые предполагаются одними и теми же по сечению прослойки шириной H . Поэтому введение ограничений в термодинамическую систему по объему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера H . Хотя это формально упрощает ее термодинамическое описание (сохраняя описание, как в макросистемах), смысл такого описания становится условным — он относится к средним величинам неоднородной системы.

Центральным термодинамическим понятием ограниченных систем является понятие об

их фазовом состоянии. Определение фазового равновесия по Гиббсу в макросистемах включает в себя три частных случая равновесия (механического, теплового и химического). Каждое из равновесий имеет свое время установления, или время релаксации. При изотермических условиях ($T = \text{const}$) центральным вопросом является соотношение времен релаксаций на установление равенства в сосуществующих фазах внутренних давлений и химпотенциалов. Макроскопическое понятие фазы относится к однородным областям, в которых все молекулы обладают одинаковыми свойствами. Выделение класса ограниченных систем означает, что макроскопическое понятие «фаза» должно измениться вследствие влияния потенциала стенки и следует сформулировать это понятие «фаза» для нового объекта — ограниченной системы. Без введения понятия «фаза» нельзя определить правила построения поверхностного натяжения (ПН) между фазами. Так как стенки твердых тел напрямую влияют своим потенциалом на распределения молекул, то и величины ПН должны зависеть от размеров ограниченной системы.

Для анализа термодинамики ограниченных систем не могут быть применены методы классической термодинамики, поэтому необходимо использовать методы статистической термодинамики — лучшей с этой целью является так называемая МРГ [23, 35, 46–48]. Она позволяет с единых позиций рассматривать три разных агрегатных состояния вещества, в том числе из границы раздела фаз [60]. Эта же модель имеет свое обобщение на сложные геометрии неоднородных структур [23, 34, 35].

МРГ И УРАВНЕНИЯ НА РАВНОВЕСНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Основные положения МРГ [46–48]. Объем любой системы V разбивается на отдельные элементарные ячейки (или узлы) объемом $v_0 = g_s \lambda^3$ (g_s — фактор формы), λ — среднее расстояние между молекулами в плотной фазе: $v_0 = V/M$, здесь v_0 — средний объем узла, M — число узлов системы. В МРГ смесь состоит из s_c компонентов и свободных узлов (вакансий), т.е. число разных состояний занятости узлов решеточной структуры равно $s = s_c + 1$. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i — число частиц сорта i). Ее

связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$.

Границы любых (сосуществующих в равновесии или контактирующих неравновесных) α и β фаз являются неоднородными подсистемами с переменным профилем концентраций компонентов смеси. Для простоты пояснений ограничимся плоской или сферической границей. Ячейки с переменной плотностью вещества на таких границах объединим в монослои шириной l [23,35]. Узлам, расположенным в одном монослое q , присваивается тип q . Слой $q = 1$ отвечает фазе α , слой $q = k$ — фазе β . Все размеры (ширина переходной области k , переходной области между паром и жидкостью и радиус капли R) измеряются в единицах λ . Концентрационные слоевые распределения компонентов задаются локальными концентрациями θ_q^i , характеризующими вероятность заполнения узла слоя q частицей i , $1 \leq i \leq s$, $2 \leq q \leq k-1$, $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$, $\theta_q^i = N_q^i / N_q$, N_q^i — число частиц сорта i на узлах типа q , и парными функциями θ_{qp}^{ij} , характеризующими вероятность нахождения пар компонентов i и j в соседних узлах слоев q и p . Все локальные функции плотности θ_q^i и среднего числа пар θ_{qp}^{ij} между соседними узлами в монослоях q и p определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j$ и $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$. Ограничимся для простоты обозначений учетом взаимодействия в молекулярной системе соседей, относящихся к расстояниям до узлов со вторым индексом p .

Энергии взаимодействия компонентов системы описываем потенциальными функциями типа Ми: $\varepsilon_{qp}^{ij} = 4\varepsilon_{qp}^{i0} \{ (\sigma_{ij} / \lambda_{qp}^{ij})^n - (\sigma_{ij} / \lambda_{qp}^{ij})^m \}$, где n и m — параметры потенциала Ми (значения $n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу ЛД), σ_{ij} и ε_{ij}^0 — параметры парного потенциала, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно. Здесь λ_{qp}^{ij} означает расстояние между парами частиц ij , находящихся в слоях q и p . Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\varepsilon_{qp}^{iV} = \varepsilon_{qp}^{Vj} = \varepsilon_{qp}^{VV} = 0$.

Дальнодействующие взаимодействия между твердыми частицами будем описывать упрощенным способом по аналогии с моделями

коллоидных систем, т.е. учитывать только притягивающие ветви потенциалов типа $U(H_s) = -A / (12\pi H_s^n)$, где $n(H_s < 35\lambda) = 2$ или $n(H_s > 35\lambda) = 3$ в зависимости от расстояний H_s между твердыми частицами [54–57]. Величина дальнодействующего потенциала $U(H_s)$ явным образом фигурирует в формулах при поиске равновесного распределения коллоидов внутри флюида. Будем считать аддитивными вклады молекулярной подсистемы и ансамбля твердых частиц. Их зацепление автоматически происходит при совместном распределении в пространстве системы: молекулярная подсистема является мобильной, и она успевает подстраиваться под текущее распределение твердых частиц. Это формирует распределение расстояний H_s , на которых расположены твердые частицы, или величины H_s определяют характерные ширины мобильных областей флюида внутри локальных ограниченных трехагрегатных элементов (т.е. расстояния H_s неявным образом присутствуют в формулах для равновесного распределения молекул). Отметим, что в МРГ принято другое направление отсчета энергии, т.е. притяжению отвечает $U(H_s) > 0$.

Выражения для гамильтониана молекулярной подсистемы и ее свободной энергии в двухуровневых структурных моделях многократно публиковались [23, 34, 35]. Будем рассматривать в рамках идей МРГ квазиравновесное распределение частиц твердых тел [46–48]. Тогда ее естественно аппроксимировать простейшей бинарной моделью системы для мезоячеек, размер которых совпадает со средним размером твердых частиц и заполнение которых соотносится с присутствием твердой частицы или с ее отсутствием (вакансией), что идентично обычной МРГ. В этом случае двухуровневая модель структуры системы может полностью отражать возможные варианты взаимного распределения двух «взаимопроникающих» подсистем: флюида и твердых частиц. (В общем случае размеры мезоячеек могут быть переменными, это усложняет формализованную запись, но не изменяет сути построений). Сформулированный подход позволяет рассматривать две взаимосвязанные подсистемы флюида и твердых частиц с общих позиций МРГ, имеющей общий гамильтониан на двух шкалах (молекулярной и надмолекулярной). Инверсия фаз в МРГ позволяет использовать обе терминологии для пор и для прослоек в коллоидах.

Модельная геометрия ограниченных систем. Сначала напомним идеальную геометрию ограниченных систем, а далее — их двухуровневые модели. Ограниченные системы могут различаться по геометрии объема, внутри которого находится флюид. Стенки ограниченной системы могут выполнять роль математического ограничения, если отсутствует потенциал их взаимодействия с молекулами ($Q = 0$) либо они имеют притягивающую ветвь потенциала ($Q > 0$), влияющую на распределение молекул вблизи стенки. Стенки поры считаются жесткими и неизменными во времени (хотя в ряде задач от этого условия легко отказаться и обсуждать их деформацию в ходе взаимодействия с молекулами флюида [61]). Протяженность поверхностного потенциала во многом определяет характер изменения свойств ограниченной системы от размера.

Макроскопическая система имеет размерность пространства $d = 3$. Введение ограничений по разным направлениям приводит к уменьшению размерности пространства. Обозначим через d_a число осей, имеющих ограниченную протяженность по своей длине (т.е. длина оси не бесконечна, как в макросистеме). Наличие коротких осей ($d_a > 0$) означает сохранение размерности пространства системы d , пока в ней не будет достигнут такой ее минимальный размер, в котором невозможно фазовое превращение. Значение $d_a = 0$ соответствует макросистеме, $d_a = 1$ — плоским щелевидным порам или прослойке (ограничение по одной оси, $d = 3$), а предельным случаем $d_a = 1$ является двумерная система с монослойной толщиной $d = 2$. Случай $d_a = 2$ соответствует цилиндрическим или квадратным порам (ограничение по двум осям) и т.д. Случай $d_a = 3$ отвечает разным геометриям, у которых все три оси ограничены. Минимальные оценки объемов пор разной размерности ($d_a = 2$ и 3) рассмотрены в работе [62].

Естественным усложнением идеальной геометрии описанных пор является учет шероховатости их стенок на молекулярном уровне. Обычно это охватывает несколько приповерхностных монослоев атомов твердого тела вглубь или над средним уровнем границы твердого тела.

В реальных адсорбентах подавляющее число пор являются ограниченными по размеру.

Чтобы учесть этот сложный характер геометрии пористого материала, была предложена двухуровневая модель как совокупность ограниченных участков пор [34].

Двухуровневая модель пор. Двухуровневая структурная модель для пористых систем включает в себя молекулярный и надмолекулярный уровни [34]. Надмолекулярный уровень отражает тип пор и их распределение по размерам, включая учет неоднородности стенок пор в сочленениях пор разного типа, а также их связанность через парные структурные ФР. Пусть масштаб L_2 относится к надмолекулярному уровню ($\lambda = L_1 \ll L_2 \ll L_3$, где λ — размер адсорбата, L_3 — размер образца). Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (щелевидные, цилиндрические и сферические), где H — ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). Размеры моделей щелей или цилиндров не могут быть бесконечными, и требуется явное задание конечной протяженности по разным осям. В общем случае $H \leq L_2$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q .

Зададим надмолекулярную структуру ФР: F_q характеризует долю участков типа q , F_{qp} — вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p , $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq t$, где t — число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию H_{qp} — условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\sum_p H_{qp} = 1$. Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g , где $F_{q,f}^{(q)}$ — доля узлов типа f для поры типа q , $\sum_f F_{q,f}^{(q)} = F_q$, где $t(q)$ — число типов узлов внутри участка q ; $F_{q,f;p,g}$ — парная ФР для узлов q, f и p, g . Их отношение определяет условные вероятности $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g} / F_{q,f}^{(q)}$ нахождения узла p, g рядом с узлом q, f , $\sum_{g=1}^{t(p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$.

Будем для конкретности рассматривать ограниченные поры с выделенными длинными осями: прямоугольные параллелепипеды

(сокращено «щель») и цилиндры. Обозначим общую длину поры через L_q , где q – символ типа поры. Пусть центральная ось поры обозначается символом ξ . Координаты узлов вдоль оси ξ меняются от 1 до L_q , $1 \leq \xi \leq L_q$, и символ ξ отражает сечение поры. Символ узла f является векторным (кроме символа ξ): узел имеет две координаты – для «щели» ($f = h$ и ψ , где h – номер монослоя в одном из направлений сечения поры, $1 \leq h \leq H_q$, перпендикулярном длинной центральной оси ξ , ψ – номер монослоя в другом направлении сечения поры, $1 \leq \psi \leq \psi_q$) и для цилиндра ($f = R$ и u , где R – радиус цилиндрического монослоя, u – номер оси, параллельной главной оси поры, находящейся в этом монослое, $0 \leq R \leq R_q$). Для глобулярных структур символ f отражает специфику этих геометрий [15].

Энергия системы. Формально можно записать полную энергию молекулярной подсистемы в присутствии дальнедействующего взаимодействия твердых частиц в большом каноническом ансамбле в виде суммы двух вкладов $H = H_m + H_{sol}$: H_m – гамильтониан от молекулярной подсистемы и H_{sol} – гамильтониан от ансамбля твердых частиц:

$$H_m = \sum_{q,f} \sum_i \mathbf{v}_{q,f}^i \gamma_{q,f}^i - \sum_r \sum_{q,f;p,g} \sum_{i,j} \mathbf{\varepsilon}_{q,f;p,g}^{ij} \gamma_{q,f}^i \gamma_{p,g}^j. \quad (1)$$

Фиксация молекулы в центре клетки соответствует состоянию ее занятости. Математически это событие описывается γ_f^i , где f – номер ячейки, $1 \leq f \leq M$, индекс i обозначает состояние занятости ячейки с номером f , $1 \leq i \leq s$, s – количество состояний ячейки «занятость», включая вакансию (M – количество ячеек). Для двух компонент решеточных систем ($s = 2$) любой узел решетчатой структуры соответствует однокомпонентной системе, для которой $i = A$ или V – вакансии. Если на узле f находится адсорбированная частица A , то $\gamma_f^A = 1$, а $\gamma_f^V = 0$; если ячейка свободна, то имеется вакансия, поэтому $\gamma_f^A = 0$, $\gamma_f^V = 1$. Случайные величины γ_f^i подчиняются следующим соотношениям: $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$ и $\gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i$, где Δ_{ij} – символ Кронекера, означающий, что любой узел неизбежно занят некоторой, но только одной частицей. Расстояния между узлами (q, f) и (p, g) относятся к тем шкалам, которые рассматриваются в решаемой задаче:

$$H_{sol} = \sum_q \sum_i \hat{\mathbf{v}}_q^i \gamma_q^i - \sum_r \sum_{q;p} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{\varepsilon}}_{q;p}^{ij} \gamma_q^i \gamma_p^j. \quad (2)$$

Здесь все параметры ($\hat{\mathbf{v}}_q^i$ и $\hat{\mathbf{\varepsilon}}_{q;p}^{ij}$) имеют эффективный смысл внутренних состояний твердых частиц и их взаимодействия между собой по отношению к молекулярным параметрам, а переменные состояния занятости «узлов» относятся к объемам мезоячеек, имеющих размеры, соразмерные коллоидным частицам.

Такого рода описания используются в разных упрощенных подходах мезоскопического уровня, указанных выше. Они отражают важные концентрационные факторы брутто плотности коллоидных систем. Естественным обобщением обсужденных выше моделей является переход на двухуровневое описание, которое будет включать в себя как мезоскопический уровень, так и микроскопический уровень флюида. Это должно приводить к учету сил между коллоидами и усложнению их прямого взаимодействия из-за неточности частиц.

Выписанный гамильтониан (1) использовался ранее на микроуровне для молекулярных систем в пористых материалах [23]. На мезошкале двойные индексы (q, f) переходят в один индекс (например, q), и гамильтониан (2) отражает дискретное распределение твердых частиц с учетом взаимодействия между ближайшими соседями.

Для разных вариантов МРГ можно выписать единые выражения на локальные изотермы компонентов флюида [23], которые, имея один и тот же физический смысл молекулярных параметров, отличаются ролью твердых частиц: образующие единый связанный каркас в пористых материалах или отдельные частицы в ансамбле коллоидов.

Локальные изотермы. Описание молекулярных распределений по неоднородным узлам общей системы в МРГ отражает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение узла разными молекулами, и взаимодействия между ними в КХП. Энергия взаимодействия между твердыми частицами не входит явным образом в выражения на локальные распределения молекул, т.к. определяет размер ограниченной области конкретного элемента. Общая структура локальных изотерм одинакова для любого элемента ограниченной трехагрегатной системы. Будем считать, что рассматривается один из ее

элементов с индексом q . При описании локальных молекулярных распределений компонентов флюида в данном элементе расстояние H_s между соседними твердыми частицами считается фиксированным, поэтому оно определяет число узлов, входящих в элемент q , и число типов узлов $t(q)$ (между индексами q и H_s имеется однозначная связь).

Для каждого узла типа f , $1 \leq f \leq t(q)$, участка q имеется своя вероятность заполнения $q_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной константой Генри $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp(\beta Q_{q,f})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $Q_{q,f}$ — энергия связи молекулы со стенками поры, она выражается через параметр взаимодействия адсорбат — адсорбент, k_B — константа Больцмана. Расчет локальных заполнений узлов разных групп $q_{q,f}$ с учетом энергетической неоднородности узлов решетки и взаимодействия между ближайшими соседями проводится по формулам [34, 63]:

$$a_{q,f} P_A = \theta_{q,f} \Lambda_{q,f} / (1 - \theta_{q,f}),$$

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{p,g} (1 + x_{q,f;p,g}^{AA} t_{q,f;p,g}^{AA})^{d_{q,f;p,g}}, \quad (3)$$

$$x_{q,f;p,g} = \exp(-\beta \varepsilon_{q,f;p,g}^{AA}) - 1,$$

$$t_{q,f;p,g}^{AA} = 2\theta_{p,g} / [\delta_{q,f;p,g} + b_{q,f;p,g}], \quad (4)$$

$$\delta_{q,f;p,g} = 1 + x_{q,f;p,g} (1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,g}),$$

$$b_{q,f;p,g} = (\delta_{q,f;p,g}^2 + 4x_{q,f;p,g} \theta_{q,f} \theta_{p,g})^{1/2},$$

где P_A — давление адсорбтива, функция $\Lambda_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в КХП. Индекс p, g пробегает всех соседей $z_{q,f}$ узла q, f внутри поры, $d_{q,f;p,g} = z_{q,f} H_{q,f;p,g}$ при реализации слоевых распределений узлов разного типа. Функции $t_{q,f;p,g}^{AA}$ — условная вероятность нахождения частицы А в узле и p, g рядом с частицей А в узле q, f , рассчитанная в КХП. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{q,f}^{AA} + \theta_{q,f}^{AV} = \theta_{q,f}^0$, $\theta_{q,f}^A + \theta_{q,f}^{VA} + \theta_{q,f}^{VV} = \theta_{q,f}^V = 1 - \theta_{q,f}$ (индекс V означает вакансию «свободный узел»); а также $\theta_{q,f}^A + \theta_{q,f}^V = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находилось из системы уравнений (3), (4), задавая θ итерационным методом Ньютона (точность решения этой системы — не менее 0.1%).

Расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью двухуровневых структурных ФР узлов разного типа. Этот этап необходим для сравнения с экспериментально наблюдаемой изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции $q(P_A)$ запишется как:

$$\theta(P_A) = \sum_{q,f=1}^t F_{q,f} \theta_{q,f}(P_A). \quad (5)$$

Аналогичным образом можно записать средние выражения для среднего внутреннего давления в ограниченной трехагрегатной системе $P(H_s)$, если ориентироваться на расчет так называемого расклинивающего давления $\Pi = P(H_s) - P_0$, где P_0 — давление в термостате:

$$P(H_s) = \sum_{q,f=1}^{H_s} F_{q,f} \pi_{q,f}, \quad (6)$$

$$\pi_{q,f} = -\beta^{-1} [\ln \theta_{q,f}^V - \frac{1}{2} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{q,f;p,g}^{VV}}{\theta_{q,f}^V \theta_{p,g}^V} \right)] / v_0,$$

где $\pi_{q,f}$ — локальное давление расширения в ячейке (q, f) . В сумме по соседним ячейкам $g \in G(f)$ учитываются соседи, с которыми взаимодействует частица в узле (q, f) , для бинарной системы, $\theta_{q,f;p,g}^{VV}$ — вероятность нахождения двух вакансий рядом в ячейках (q, f) и (p, g) ; для объемной фазы для $P_0 = p_0$, где выражение p_0 записывается как

$$v_0 \pi_0 = -\beta^{-1} \ln \theta^V - \frac{z \beta^{-1}}{2} \ln \frac{\theta^{VV}}{(\theta^V)^2}, \quad \theta^V = 1 - \theta_0.$$

При расчете $P(H_s)$ в щелях функция $F_{q,f}$ в (4а) относится к сечению между двумя параллельными плоскостями твердого тела $1 \leq f \leq H_s$ при $q = \text{const}$.

Локальные распределения для твердых частиц с гамильтонианом (2) имеют выражения, подобные уравнениям (3) и (4), но более простые по своей структуре. Центральным вопросом при совместном использовании уравнений на локальные распределения молекул и твердых частиц является вопрос о природе энергетических параметров $\hat{\varepsilon}_{q,p}^{ij}$. Выражения для $U(H_s) = -A / (12\pi H_s^n)$ в известной степени относятся к вакуумным ($n = 2$) и гомогенным ($n = 3$) средам. Обсуждая специфику ограниченных трехагрегатных систем, следует учитывать

изменения фазового состояния флюида, которое может менять эти показатели степени и приводить к более сложному поведению эффективных потенциалов дальнего действия. В общем случае они будут выражаться как $\hat{\epsilon}_{q;p}^{ij} = U_{qp}(H_s) + \delta U_{qp}(H_s)$, где введены нижние индексы qp для вклада конкретной пары частиц $\delta_{qp}(H_s)$ в ансамбле твердых тел, и $\delta U_{qp}(H_s)$ — локальная поправка за счет влияния молекулярной подсистемы: она происходит за счет зацепления двух взаимопроникающих подсистем (флюида и твердых частиц) через расстояния между твердыми частицами H_s , определяющими ширину прослойки молекулярного флюида между частицами qp .

Строго говоря, этот вопрос должен решаться для каждой конкретной системы. С формальной точки зрения, сам процесс решения общей задачи от этого не слишком зависит. Но физический смысл должен быть сохранен при переходе к малым расстояниям H_s , и для ансамблей коллоидов должно осциллиционное поведение внутренних давлений $P(H_s)$ [33, 56, 57], которое обычно опускается в МРГ [23, 35].

Таким образом, сформулированная постановка задач в рамках идей МРГ позволяет оперировать тремя типами систем, имеющими формально общую термодинамическую основу, с помощью двухуровневых структурных моделей: 1-й тип — поры в твердофазном материале с жесткой твердой матрицей [34]; 2-й тип — зеренная структура твердого тела с граничными областями [23]; 3-й тип — традиционные модели в коллоидной химии с ансамблями неконсолидированных твердых частиц.

Фазовые состояния элементов трехагрегатных ограниченных систем

Молекулярные распределения в пространстве элемента ограниченных систем (q, f) находятся из условия равенства химпотенциала (3) в каждой точке этого элемента. Как пояснено выше, наличие ограничивающих поверхностей твердого тела и их поверхностных потенциалов приводит к пространственно неоднородным распределениям молекул вблизи границ данного элемента. Эти неоднородности распространяются на радиус прямого действия потенциала молекула — стенка, а также отражают не прямое воздействие противоположной стенки за счет взаимодействия молекул флюида

между собой (это изменяет T_{cr} и другие средние термодинамические параметры) в зависимости от размера системы. Традиционная трактовка таких данных используется для сопоставления с аналогичной информацией для объемных макрофаз, и она является условно корректной, т.к. относится к пространственному неоднородному распределению молекул, а не к однородным областям макрофаз. По сути, специфика ограниченных систем свелась к формулировке их термодинамической модели по аналогии с макрофазами. Такая трактовка годится для равновесия, но не для кинетики или динамики потоков, хотя в модель также введены прямые взаимодействия между твердыми коллоидными частицами.

На характер распределения молекул влияет структура доступного для молекул пространства: имеет ли система один характерный размер или несколько размеров (например, каналы разного диаметра), их протяженность и наличие связи с объемной фазой для установления химического равновесия.

Главные термодинамические вопросы для ограниченных систем — это вопросы о средних размерных характеристиках фаз, способах определения понятия «фаза», роли времен релаксаций для корректного расчета ПН и состояниях твердых тел. При обсуждении размеров ограниченных систем и областей с разными фазами следует учитывать, что малая система может быть центральной частью большого элемента, находящейся внутри этой центральной области. Сам размер фазы может меняться в широких пределах от минимального размера фаз R_0 порядка $<15-20\lambda$ (с учетом размерных флуктуаций) до области применимости термодинамического описания минимального объема системы R_i ($<40-80\lambda$) и далее до размера элемента макрообъема $dV_{macro} = R_b \leq 10^3\lambda$ [23].

Первый характерный размер, равный $R_0 \approx 10\lambda$, отвечает началу процесса формирования плотной фазы и появлению поверхностного натяжения капли $\sigma(R_0) > 0$. При $R < R_0$ в системе имеются молекулярные ассоциаты. Второй характерный размер, равный $R_i \sim (40-80)\lambda$, отделяет область применимости термодинамического описания поверхностного натяжения капли от области молекулярного описания. При $R < R_i$ использование термодинамического описания некорректно — необходим учет размерных

флуктуаций. При $R > R_c$ можно полностью пренебречь дискретностью вещества и вкладом самопроизвольных флуктуаций. Третий характерный размер, равный R_b для разных температур, отделяет область размеров больших капель, у которых значения поверхностного натяжения близки к объемному значению. При $R > R_b$ можно пренебречь размерной зависимостью поверхностного натяжения, как в макрофазах.

Каждая фаза имеет свою внешнюю границу, но при любом размере внутренней малой фазы (пусть для конкретности плотной капли) остается вопрос о том, как будет распределен флюид меньшей плотности, который может граничить с другими стенками элемента. Он будет сам по себе неоднородным из-за влияния стенок. Но на больших расстояниях влияние стенки в однородном флюиде убывает, и, как прежде, между плотным и разреженным флюидом будет самостоятельная граница раздела фаз со своей величиной ПН.

Одним из распространенных понятий в теории поверхностных явлений является понятие о расклинивающем давлении, которое формируется при сближении двух твердых тел с плоскими границами за счет перекрывания поверхностных потенциалов этих стенок [33]. Это понятие относится к ограниченной по одной из координат трехмерной системе, которая отличается по своим свойствам от свойств макроскопических фаз Гиббса. Одновременно в [33] была введена трактовка свойств ограниченной системы по аналогии с макрофазами: использование единственного значения давления внутри прослойки вдоль ограниченной координаты системы, хотя само давление в полях двух ограничивающих поверхностей твердых тел на микроуровне переменное, т.к. переходные области от каждой из поверхностей перекрываются. Обсуждение термодинамического аспекта для расклинивающего давления дается впервые (в Приложении). Причиной этого является тот факт, что вопросу термодинамики малых систем практически не уделялось внимания [21–23]. Эти работы показали, что классическая термодинамика не может быть использована для описания малых систем и поверхностного натяжения между фазами и что малые системы могут описываться только методами статистической физики. Если сохранять описание таких систем как в макросистемах, это формально упрощает ее термодинамическое описание,

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 Π_q , $\Pi_q = P_q - P_0$, получаемых в рассматриваемой молекулярной модели, для каждого монослоя q формируется средняя величина Π (см. формулы (6)).

Понятие «фаза» в ограниченных системах. В макроскопическом объеме «фазовое равновесие» состоит из трех частных равновесий — по переносу импульса (механическое), энергии (тепловое) и массы (химическое) [1]. По временам релаксаций химическое равновесие является наиболее медленным из времен установления теплового и механического равновесия [23].

Традиционно, говоря о равновесии, обычно подразумевают установление фазового равновесия, которое на самом деле не обязательно является, строго говоря, «фазовым», т.е. связанным с появлением изолированной фазы, особенно если речь идет о подсистеме общей системы. Появление границы раздела фаз связано с формированием новой фазы, причем сама граница не является автономной фазой, хотя для нее уравнения в избытках термодинамических функций аналогичны таким же уравнениям для самих функций в объемной фазе [1]. Адсорбция в порах также не представляет собой процесс формирования фазы (монослойной или полислойной пленки), пока она не будет обладать дополнительными свойствами связанности, обеспечивающими появление фазы (по определению [1, 64]). (Хотя монослойную адсорбцию на поверхности твердого тела можно считать фазой в пространстве размерности два.) Это связано с указанным выше определением Гиббса на фазовое равновесие: при расчете адсорбции нет условия на механическое равновесие адсорбированных молекул.

В ограниченных системах понятие «фазовое равновесие» также относится к состояниям сосуществующих фаз в расслаивающейся системе. Поэтому в ограниченных системах при изотермических условиях для замыкания уравнений на фазовые равновесия помимо установления химического равновесия требуется вводить условия на механическое равновесие. Это требование важно для получения полного термодинамического описания системы, т.е. для получения сведений о величине ПН на границах

раздела фаз трехагрегатной системы. По логике Гиббса, без механического равновесия нельзя вводить поверхностное натяжение. С другой стороны, соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы указывают, что определяющим в ходе формирования новой фазы является процесс фазового распределения/расслоения молекул в сложной геометрии границ твердых тел, а не условия механического равновесия на этих границах раздела фаз. Поэтому условия на механическое равновесие должны отражать соотношения экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы — их расчет проводится на основе молекулярных распределений, строго соответствующих найденному химическому равновесию.

При анализе условия состояний молекул внутри ограниченных систем будем различать следующие ситуации: 1) канал одиночный (размер H) или в системе большее число каналов разного размера; 2) длина макроканала $L = \infty$ или ограниченная длина $L < \infty$; 3) система пор изолированная ($\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{liq}}$) или связанная с термостатом ($\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{bulk}}$); 4) размер новой малой фазы внутри пористой системы ($H_{ph} \leq H$ или $H_{ph} \ll H$).

В качестве предельно возможных вариантов на условия механического равновесия очевидными будут два варианта: 1) механическое равновесие реализуется для гомогенных частей системы, находящихся в области центра поры, и 2) механическое равновесие реализуется для средних значений внутренних давлений в соседних существующих фазах (в этом случае помимо центральных гомогенных участков плотности к ним дополнительно подключаются соответствующие переходные области между центральными частями и твердыми стенками). То есть фактор ограниченности системы отражается числом размерности ограниченных осей и различием вариантов, когда капля находится в центре системы или фаза перекрывает все сечение системы от одной стенки до другой. Также важным фактором состояния системы является ее открытость или закрытость относительно химического равновесия объемной фазы.

Поверхностное натяжение пар — жидкость. Процедура расчета ПН в ограниченных системах связана с этапами выявления областей конденсации молекул внутри

ограниченного элемента системы и нахождения сосуществующих плотностей пара и жидкости при данной температуре, поиска ширины переходной области между фазами и собственно расчета величины ПН по найденным профилям плотности [63].

Области конденсации для всех типов элементов q, f (значения плотностей паровой $\theta_{q,f}^{\text{vap}}$ и жидкой $\theta_{q,f}^{\text{liq}}$) выявляются на локальных изотермах по наличию петли типа Ван-дер-Ваальса, для которой строится своя секущая [35, 46–48]. Оценки минимальных размеров пор некоторых простых геометрий, в которых реализуется расслаивание адсорбата, рассмотрены в [62]. (Вопросы о введении калибровочных функций двух видов (для двух- или трехмерных решеток и размерных эффектов) для повышения точности описания фазового состояния систем [35] здесь не обсуждаются.) Среднему значению плотности пара соответствуют множество величин локальных плотностей $\theta_{q,f}^{\text{vap}}(h, \psi)$. Для конкретности рассматриваем «щель», в которой выделяется ее площадь, перпендикулярная оси, содержащая число узлов $M(q, h, \psi)$ в данном сечении поры ζ (аналогично для жидкости). Этим выделяются двухфазные локальные области $\theta_{q,f}^{\text{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\text{liq}}$. Из общего множества пор выделяются элементы ограниченной системы, в которых реализуются мениски пар — жидкость (это формирует множества q, f^*), или внутри пор будут однофазные системы твердое — пар или твердое — жидкость. Сами стенки пор могут быть сложными: неоднородными по составу поверхности и ее структуре (шероховатость).

Для каждой петли Ван-дер-Ваальса из множества q, f^* проводится расчет переходных областей между выявленными фазами пар — жидкость внутри данного типа пор $\theta_{q,f}^{\text{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\text{liq}}$. Этот этап требует расширения на единицу размерности структурных функций распределений (указанных выше), чтобы отразить переходную область мениска между двумя мобильными фазами внутри рассматриваемой поры q, f вдоль длинной оси ζ , т.е. выделяем сечения переходной области, нумеруемые от 1 до L . Решение системы уравнений для изотерм (3) на расширенном множестве узлов внутри переходной области осуществляется при фиксированных локальных плотностях сосуществующих фаз $\{\theta_{q,f}^{\text{vap}}(1)\}$ и $\{\theta_{q,f}^{\text{liq}}(L)\}$. Это решение формирует поле плотностей в промежуточной области $\theta_{q,f}(\xi) \equiv \theta_{q,h,\psi}(\xi)$, где символ оси ζ нумерует

сечения поры вдоль ее стенок от жидкости $\xi = 1$ к пару $\xi = L$. Величина L находится итерационным путем последовательного ее увеличения при условии $\Delta F/\Delta L \rightarrow 0$, где ΔF — приращение свободной энергии [35] во всей переходной области жидкость — пар и $\Delta L = 1$ (т.к. L — дискретная величина). Уравнения для изотерм (3) обеспечивают постоянство химического потенциала во всей системе, исключаяющее какие-либо ее метастабильные состояния.

Расчет локального ПН менисков пар — жидкость в каждой точке $(q, h, \psi(\xi))$ переходной области мениска по найденным величинам концентрационных полей $\theta_{q,f}(\xi)$ проводится [63, 65] через локальные внутренние давления, как и в макросистемах:

$$\sigma_{q,h,\psi}(\xi)A_{q,h,\psi} = \sum_{\xi=2}^{\rho_e} [\pi_{q,h,\psi}(1) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)] + \sum_{\xi=\rho_e+1}^{L-1} [\pi_{q,h,\psi}(L) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)], \quad (7)$$

$$\pi_{q,h,\psi}(\xi)v_{q,f}^0 = -kT \ln \theta_{q,h,\psi}^V(\xi) - \frac{kT}{2} \sum_{g \in z_{q,f}(\xi)} \ln [\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi'}^{VV}(\xi\xi') / \theta_{q,h,\psi}^V(\xi)\theta_{p,g,\psi'}^V(\xi')], \quad (8)$$

где $\pi_{q,h,\psi}(\xi)$ — величина локального давления в (7) для сечения x точки $q, h, \psi(\xi)$, здесь, где символ g пробегает всех ближайших соседей узла h, ψ из сечения ξ в поре q по сечениям ξ и ξ' ; $\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi'}^{VV}(\xi\xi')$ — парная функция для узлов q, h, ψ, ξ и p, g, ψ', ξ' ; ρ_e — положение эквимолекулярной поверхности в сечении ξ для оси ψ , параллельной центральной оси поры q, f . Она находится из уравнения материального баланса вдоль оси ψ :

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(1) - \theta_{q,h,\psi}(\xi)) = \sum_{q=\rho_e+1}^L F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(\xi) - \theta_{q,h,\psi}(L)), \quad (9)$$

где функция $F_{q,h,\psi}(\xi)$ является обобщением функции этапа 1 для описания распределенной модели ячеек вдоль оси ψ по узлам сечений ξ для группы узлов f поры q .

В формуле (7) $A_{q,h,\psi}$ — площадь внутри ячейки, к которой относится рассчитываемая величина локального ПН [23] с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина $A_{q,h,\psi}$

равна площади эквимолекулярной поверхности в монослое с индексами q и h , которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности.

Локальные ПН (7), зависящие от символов $q, h, \psi(\xi)$, построены на общем множестве концентрационных плотностей $\theta_{q,f}(\xi)$. Из них можно составить выражения для традиционных простых геометрий границ капель или площади плоской границы (см. [23]).

Поверхностное натяжение твердое — флюид. Для неравновесного твердого тела допускается, что разделяющая поверхность в области флюид — твердое тело находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами [66]. Механическое равновесие реализуется на связях адсорбент — адсорбат. Это равновесие формирует условие отсутствие потоков вещества. Оно определяет длины связей твердое тело — молекула. В простейшем случае щелевидной поры/прослойки ПН для связей твердое тело — флюид, относящееся к элементу q , запишется как:

$$\sigma_q A = \sum_{f=1}^{k-1} [\pi_{q,f} - \pi_{q,H_s/2}], \quad (10)$$

где A — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН твердое — жидкость и твердое — пар; f — порядковый номер монослоя, отсчитываемый от стенки твердого тела для элемента q , $1 \leq f \leq k-1$, где k — ширина приповерхностной области флюида в элементе d . При таком определении ПН весь концентрационный профиль флюида дает вклад в адсорбционный избыток флюида, определяющий величину ПН.

В случае химического равновесия между твердым телом и флюидом можно использовать процедуру расчета равновесного ПН между сосуществующими фазами, указанную выше для границы пар — жидкость: равновесную границу формирует профиль плотности, исключаяющий метастабильные состояния, а не механическое давление (подробнее см. в работе [66]). Также следует отметить, что обсуждаемые молекулярные распределения компонентов флюида позволяют определить величины контактных углов на границах трехагрегатных областей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди множества малых систем выделен класс трехагрегатных ограниченных систем, который включает в себя области пространства, занятые атомами/молекулами в трехагрегатных состояниях, объем которых не является макроскопическим. Эти системы содержат мобильный расслаивающийся флюид между поверхностями твердых тел, ограничивающих флюид. К ним относят широкий круг систем, начиная от хорошо известных пористых материалов с разными величинами удельной поверхности (включая адсорбенты, катализаторы и мембраны) до ансамблей коллоидных частиц разной структуры и природы, находящихся в неравновесном (квазиравновесном) или равновесном состояниях полной системы. Выделенные системы отличаются от традиционных макроскопических фаз по двум признакам. Размеры каждой агрегатной области меньше размера dV_{macro} , и твердое тело может находиться в любом состоянии по степени внутренней равновесности распределения атомов (в отличие от трактовки Гиббса, у которого предполагается внутренняя равновесность твердого тела).

Аналоги термодинамических макроскопических характеристик для трехагрегатных ограниченных систем получаются взвешиванием локальных свойств, и они являются функциями размера системы.

В работе обсуждена общая структура термодинамических связей на основе двухуровневых структурных моделей в МРГ, т.к. малые системы не могут быть описаны в рамках любых термодинамических подходов. Полная энергия системы для ансамбля коллоидных частиц складывается из вкладов двух взаимопроникающих подсистем флюида и твердых тел. В общем случае энергия взаимодействия соседних твердых частиц выражается в виде двух вкладов от их прямого взаимодействия и от косвенного влияния промежуточной фазы флюида.

Рассмотрены возможные определения понятия «фаза» для малых трехагрегатных систем, согласующиеся с понятием фазового равновесия Гиббса по выполнению трех частичных равновесий (механического, теплового и химического). Возможна реализация разных видов связей между сосуществующими фазами для выполнения механического равновесия: от минимально-го размера малой фазы в центре ограниченной

области до размеров фазы, соизмеримой с размером характерного размера рассматриваемого элемента системы. Внутри ограниченной области элемента системы возможны три вида поверхностных натяжений, для которых сформулированы условия расчета, исключающие появление метастабильных состояний флюида.

При построении уравнений в МРГ использована жесткая решетка. Она может быть обобщена за счет уточнения моделей молекулярного уровня — переход на мягкую решетку и учет внутренних движений атомов и молекул. В этом случае система уравнений МРГ должна быть дополнена уравнениями на изменения длин связей, отражающими локальные механические равновесия [61]. Это усложняет решение системы МРГ, но сохраняет суть термодинамического анализа.

Предложенный подход может быть использован в кинетических уравнениях микрогидродинамики с подвижными частицами коллоидных систем, находящимися в потоке флюида. В работе опущен вопрос о возможной взаимосвязи величин дальнедействующих потенциалов с молекулярными распределениями флюида, особенно в случае их заторможенного движения. В этом случае возможен выход на ситуации с неравновесными ПН трех видов.

Предложенный подход может быть использован также для обсуждения термодинамики неоднородных магнетиков и диэлектриков, имеющих зеренную структуру, а также для мелкодисперсных ансамблей таких частиц. Полная схема данного подхода позволяет также использовать его и для потоков флюидов, включающих коллоидные частицы из магнетиков и диэлектриков.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

О термодинамике расклинивающего давления

Расклинивающее давление [33] было выражено через потенциал Гиббса G в виде производной $P(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$ по ширине прослойки флюида H в системе, содержащей объемную фазу

флюида и подсистему с флюидом, ограниченную двумя поверхностями твердого тела (в виде щели). Производная берется при фиксированных внешних термодинамических параметрах T , P , μ , которые не являются естественными переменными для данного потенциала (т.к. потенциал Гиббса является характеристической функцией с дифференциалом $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ для переменных T , P , N). В то же время фиксация переменных T , P , μ сохраняет свойства объемного флюида неизменными при варьировании ширины прослойки флюида H в ходе равновесно-обратимого изменения системы, в результате которого толщина прослойки, находящейся внутри объемного флюида, меняется от H до $H+dH$. Однако, вводя данную производную, авторы подчеркивают необходимость указания конкретного пути варьирования величины H и некорректность использования для определения Π потенциала Гельмгольца вместо потенциала Гиббса.

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. Было введено представление, что внутреннее давление P можно ассоциировать с нормальной к поверхности твердого тела компонентой тензора давления в прослойке $P = P_N$, которая является постоянной величиной по всему сечению прослойки [1]. Понятие о P_N означает, что вся прослойка трактуется как единое целое с одной величиной давления по аналогии с объемной однородной фазой и нормальная компонента тензора давления является естественной характеристикой для классической механики сплошных сред, в которой однородная область контактирует со своей границей. Эти построения постулируют механическую модель прослойки как фазы, по аналогии с термодинамическими макрофазами [23].

Введение понятия о расклинивающем давлении Π связано с необходимостью отразить природу поверхностного потенциала и изменение условий использования термодинамических понятий в ограниченных по размерам системах. В последующих работах основное внимание было уделено именно природе поверхностного потенциала, тогда как термодинамическая часть трактовки Π оставалась без обсуждений. Модели статистической физики [3–9, 15–17]

указывают на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (по нормали к стенкам щели), т.к. система имеет переменную плотность по сечению прослойки, тогда как термодинамическое описание ограниченных систем оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра.

Неоднородность плотности в прослойке автоматически приводит к необходимости взвешивания локальных значений любого термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению прослойки. Как отмечено во Введении, наличие пространственных ограничений в термодинамическую систему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера H . Использование в этих условиях одного термодинамического параметра — по сечению — упрощает термодинамическое описание системы (сохраняя описание, как в макросистемах), однако такое описание относится к средним величинам неоднородной системы.

Выше указано, что неучет в изотермических условиях экспериментальных данных по временам релаксации импульса и массы привел к искажению функциональной связи между этими термодинамическими параметрами (должно быть $P = P(\mu, T)$ [23] вместо традиционной ошибочной записи $\mu = \mu(P, T)$ [67, 68]), что привело к искажению принципов вывода выражений на поверхностное натяжение [23]. В своей трактовке расклинивающего давления Дерягин [33], как и Гиббс для поверхностного натяжения [1], неявно использовал условие $t_p \gg t_\mu$, поэтому естественно, что он в качестве величины P использовал P_N . Микроскопический анализ малых систем с учетом экспериментально измеренных времен релаксаций $t_p \ll t_\mu$ [23, 59] показывает, что величина Π должна иметь термодинамическую природу, т.к. является следствием термодинамического потенциала, а не механическую природу из теории сплошных сред. Это потребовало замены механической модели прослойки с нормальной компонентой тензора давления на термодинамическую. Чтобы удовлетворить экспериментальному условию $t_p \ll t_\mu$, в условии реализации строго химического равновесия во всей системе нужно в качестве P использовать среднее по компонентам значение тензора давления (а не его нормальную компоненту), т.е. просто само давление. Это не

меняет смысла определения Π , данного Дерягиным [33] (двумя разными способами, см. ниже), как избыточной функции от давления в объеме и в прослойке. Но вместо условно постоянного значения P_N нужно использовать его среднее значение по сечению прослойки, как пояснено выше. Указанные уточнения термодинамической части концепции расклинивающего давления оставляют в силе все молекулярные модели, привлекаемые для его расчета.

Тем не менее следует также отметить и другие некорректности термодинамической составляющей понятия величины Π . Речь идет о: 1) смешении понятий «система» и «подсистема» при использовании термодинамических потенциалов; 2) дополнительном условии о фиксации пути изменения характерного размера ограниченной системы при ее равновесии; 3) привязке к модельным представлениям о потенциальной функции взаимодействия стенка – молекула и их перекрытии между собой от двух стенок.

1) Введение расклинивающего давления связано с (1) наличием двух поверхностей твердых тел; (2) перекрыванием потенциальных полей, которые меняют состояние флюида; (3) обязательным химическим равновесием между прослойкой и объемной фазой; (4) отличием свойств прослойки и объемной фазы за счет влияния твердых тел. В то же время привязка величины Π к потенциалу Гиббса требует естественных переменных данного потенциала T, P, N (вместо T, P, μ , указанных в [33]). Это обусловлено тем, что термодинамические переменные традиционно относятся к рассматриваемой системе, а не к ее подсистеме, как в случае с прослойкой флюида, находящейся внутри объемной фазы флюида. Из-за рассмотрения подсистемы Дерягин фиксирует три параметра состояния сложной системы. Поэтому, чтобы связь между Π и термодинамическим потенциалом была правильной, вместо потенциала Гиббса следует использовать большой потенциал J (по терминологии Кубо [69]), связанный с большой стат-суммой системы (здесь системой является прослойка). Тогда ее переменными являются T, V, μ и только для этого потенциала выполняется обычная связь между сопряженными термодинамическими переменными (давлением и объемом) в любом ансамбле, а именно $\Pi(H) = -\partial J / \partial H_{T,\mu}$ (т.к. производная по объему в данной ситуации есть производная

по ширине прослойки). О смене потенциала без пояснения причин отмечено также в [29].

2) Утверждение [33] о том, что необходима фиксации способа уравнивания двух тел при определении расклинивающего давления, искажает смысл равновесного состояния системы в отношении взаимного положения двух плоскостей твердых тел, т.к. в равновесии путь достижения своего предельного положения стенок на больших временах не играет роли. Фактически данное дополнение неявно вводит зависимость от пути движения, т.е. вводит неравновесие системы, что и привело к использованию нормальной компоненты тензора давления P_N вместо давления самого P [33].

3) При практическом использовании концепции расклинивающего давления заложено смешение термодинамики и молекулярных моделей, когда выделяют размеры приповерхностных областей, чтобы обосновать введение новой величины Π . Либо наличие ограниченной области описывается одним параметром и тогда размеры приповерхностных областей не играют роли, либо отслеживается размер приповерхностной области и тогда состояние прослойки не может быть описано одним параметром. Это происходит при перенесении концепции расклинивающего давления на так называемые несимметричные системы – у них отсутствует вторая поверхность твердого тела, ограничивающего систему. Размеры приповерхностных областей термодинамика не определяет. (У Гиббса разделяющая поверхность – это математическая поверхность без ширины.) Поэтому, чтобы не искажать термодинамику, единственным параметром ограниченной системы может быть только общая ширина прослойки.

В этом случае получается, что помимо обычного прямого взаимодействия поверхностей двух твердых тел, формирующих прослойку, появляется вклад от так называемого непрямого взаимодействия между стенками, если связывать понятие расклинивающего давления Π внутри прослойки с производной от потенциала большого ансамбля J при дифференцировании по ширине прослойки H_s , отражающем общее поведение системы за счет взаимодействий поверхностей между собой и флюидом. В результате получается разница между потенциальным (модельным) и термодинамическим (безмодельным) толкованиями взаимодействия

между твердыми телами в термодинамическом толковании Π .

Также обратим внимание на то, что в [33] дано второе определение величины Π как $\Pi = \mu - \mu_0$, где μ и μ_0 — химический потенциал флюида внутри прослойки и в объемной фазе. Поэтому существует два разных определения для Π через $P - P_0$ и $\mu - \mu_0$ (их отличия связаны с механической и термодинамической моделями прослойки), и аналогичные два определения следуют из термодинамики малых систем (данная работа). Отличия между термодинамическими [33] и микроскопическими определениями (здесь и в [70]) связаны с отличием в выборе способа описания состояния выделенной прослойки. В подходе [33] заложена прямая аналогия с объемной фазой: одна термодинамическая характеристика для неоднородной системы и рассогласование с временами релаксации импульса и массы. В микроскопическом описании характеристики прослойки выражаются через средние величины термодинамических величин, и есть полное согласование с экспериментальными данными по временам релаксации процессов переноса импульса и массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.)
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
3. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл — жидкость — пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003.
4. Volmer M., Weber A. // Z. Phys. Chem. 1926. B. 119. S. 277.
5. Volmer M. Kinetik der phasenbildung. Dresden: Steinkopff, 1939.
6. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
7. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
8. Haruta M., Date M. // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
9. Daniel M.-C., Austric D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
10. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
11. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2215.
12. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
14. Суздаlev И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
15. Суздаlev И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: Крансанд, 2011. 475 с.
16. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin — Heidelberg — New York: Springer. Science + Business Media Inc., 2007.
17. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
18. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2002. 736 с.
19. Жилев А.П., Пшеничнюк А.И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
20. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
21. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York — Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
22. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York — Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
23. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. [Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. CRC Press, Boca Raton, FL, 2019.]
24. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
25. 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. Academic Press, London, 1982.]
26. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
27. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. [Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New — York — London — Sydney — Toronto: Wiley, 1975.]
28. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 414 с.

29. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008. 568 с.
30. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.
31. Потанин А.А., Муллер В.М. // Коллоидн. журн. 1995. Т. 57. № 4. С. 533.
32. Урьев Н.Б., Кучин И.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 36.
33. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
34. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. Хим. 2003. Т. 52. № 4. С. 827.
35. 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 Press, Boca Raton, FL, 2017.]
36. Bicanic N. Discrete Element Methods in Stein. de Borst, Hughes Encyclopedia of Computational Mechanics. V. 1. Wiley, 2004.
37. 2nd International Conference on Discrete Element Methods / Ed. Williams J.R., Mustoe G.G.W. IESL Press, 1992.
38. Williams J.R., O'Connor R. Discrete Element Simulation and the Contact Problem // Archives of Computational Methods in Engineering. 1999. V. 6. № 4. P. 279.
39. Munjiza A. The Combined Finite-Discrete Element Method. Wiley, 2004.
40. Галкин В.А. Уравнение Смолуховского. М.: Физматлит, 2001. 336 с.
41. Дорофеев С.О., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б. // Докл. АН. 2008. Т. 422. С. 1.
42. Дорофеев С.О. // ТОХТ. 2007. Т. 41. С. 1.
43. Товбин Ю.К. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12. С. 715.
44. Стренг Г., Фикс Дж. Теория метода конечных элементов. М.: Мир, 1977. 349 с.
45. Зинкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986. 318 с.
46. 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.]
47. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. [Huang K. Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sons, Inc. 1963.]
48. 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.]
49. Guggenheim E.A. Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
50. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
51. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
52. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
53. Steele W. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford etc.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
54. Casimir H.B., Polder D. // Phys. Rev. 1948. V. 73. № 1. P. 36.
55. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
56. Чураев В.Н. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 26–38. [Churaev V.N. Surface Forces and Physico-chemistry of Surface Phenomena // Russian Chemical Reviews. 2004. V. 73. № 1. P. 25–36.]
57. Мартынов Г.А. // Коллоидный журн. 2000. Т. 62. № 3. С. 393.
58. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 1. Гл. 7.
59. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
60. Товбин Ю.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
61. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 3.
62. Товбин Ю.К., Петухов А.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. 2008. № 1. С. 18.
63. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 655.
64. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Чч. 1–2. 447 с.
65. Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
66. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
67. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
68. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
69. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
70. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 1. С. 3.