

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ФАЗЫ И ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ФЛЮИДА В ПРОСТРАНСТВАХ ПОР

© 2024 г. Е. С. Зайцева^a, *, Ю. К. Товбин^a

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

*e-mail: zaya261011@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.07.2023

После доработки 31.07.2023

Принята к публикации 05.08.2023

Исследовано парожидкостное расслаивание флюида в щелевидных и цилиндрических порах с неизменяемыми стенками. Расчеты проведены на базе модели решеточного газа в квази-химическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард-Джонса. Состояние сосуществующих жидкости и пара в поре определялось из условия термодинамического равновесия, включающего химическое, тепловое и механическое равновесия. Впервые показано, что в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, фазами в случае их прямого контакта со стенками следует называть части системы, включающие гомогенную область и соответствующую переходную область между ней и твердой стенкой. Между данными неоднородными частями парожидкостной системы должно выполняться механическое равновесие при их термодинамическом равновесии. Изучено, как влияет выбор области фазы флюида в порах, для которых выполняется механическое равновесие, на молекулярные распределения в поре, значения поверхностных натяжений на границах жидкость – твердая стенка, пар – твердая стенка и жидкость – пар и величины контактного угла парожидкостного мениска у поверхности стенок пор.

Ключевые слова: пористая система, адсорбция, микроскопическая теория, модель решеточного газа, фазовые равновесия, поверхностное натяжение пар–жидкость.

DOI: 10.31857/S0044453724040137, EDN: QEPUIZ

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование равновесных и динамических процессов распределения адсорбата в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности структуры реальных материалов [1–9], должно строиться на основе методов статистической термодинамики. До настоящего времени моделирование активно использует предположение о практической инертности адсорбента [10]. В такой трактовке роль адсорбента сводится к созданию внешнего поля, в котором равновесно распределяются молекулы адсорбата. Область мезопористых систем в нанометровом

диапазоне (от узких пор начиная с 4–5 нм, когда появляется расслаивание в порах, до широких пор размером 100 нм) привлекает постоянный интерес как с практической точки зрения [1–9], так и с точки зрения теории [11]. Возможность расслаивания адсорбата приводит к необходимости более детально рассматривать термодинамические особенности малых систем, которые не удовлетворяют классическим представлениям о макроскопических фазах Гиббса [12]. Традиционно термодинамической фазой по Гиббсу в макросистеме принято называть гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела. Однако для малых систем, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, таких как расслаивающийся флюид

внутри пор, получено, что состояние гомогенной области флюида зависит от состояния переходной области: твердая стенка — флюид [11]. Данное обстоятельство приводит к появлению размерного эффекта в малых системах. Это не позволяет для каждой из областей с разным агрегатным состоянием использовать понятие «фаза», как это принято в термодинамике Гиббса.

В классической термодинамике рассматривается равновесная система, в которой все фазы находятся в полном равновесии относительно друг друга: механическом, тепловом и химическом [12, 13]. На практике парожидкостное расслаивание флюида в порах рассматривается на временах, когда достигается равновесие между фазами флюида, но не их равновесие со стенками пор. Инертные стенки пор являются неизменяемыми на рассматриваемых временах, и сама система является частично неравновесной. В подобной системе необходимо ввести новое определение областей фаз, связанное с присутствием стенок пор [14], для которых будет выполняться механическое равновесие с учетом внешнего поля от неизменяемых стенок пор.

Поэтому в данной работе рассматривается вопрос о том, что следует называть фазой в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками: 1) только гомогенную часть системы или 2) часть системы, включающую как гомогенную область, так и переходную область между ней и твердой стенкой. Следующий вопрос: как в данном случае должны быть поставлены условия на термодинамическое равновесие многофазной системы, а именно: должно ли механическое равновесие выполняться относительно 1) только гомогенных частей системы или 2) также и соответствующих переходных областей между ними и твердой стенкой?

Ранее в наших предыдущих работах рассматривалось равновесие в порах по обоим вариантам: как посчитанное через равенство локальных давлений [15, 16], опираясь на строгое определение равновесия в объеме [17], так и через равенство усредненных давлений [18–21], опираясь на правила обработки петли Ван-дер-Ваальса брутто-изотермы адсорбции в ограниченных системах. Эти два варианта имеют различие в определении фаз, находящихся в термодинамическом равновесии между собой: в первом случае наличие неизменяемых

твердых стенок не меняет классического определения фазы из равновесной термодинамики, а потому механическое равновесие выполняется только относительно гомогенных областей в системе; во втором случае ввиду наличия неизменяемых твердых стенок переосмысляются границы фаз, между которыми наступает механическое равновесие.

В настоящей работе мы даем ответ на вопрос, что следует называть фазой в поровом пространстве с неизменяемыми стенками и, соответственно, как следует задавать механическое равновесие между фазами в порах. Также в работе исследуется, как меняются физико-химические свойства расслаивающегося флюида в порах при разном определении границ фаз, для которых выполняется механическое равновесие.

МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА (МРГ)

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП (квазихимическое приближение) на жесткой решеточной структуре с числом соседей $z = 6$ [11, 13, 14]. Рассматривается система, представляющая собой поровое пространство шириной H , которое разбивается на ячейки со стороной l (l — среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Ячейки объединяются по номеру монослоя h (плоского в щелевидной поре и цилиндрического в цилиндрической поре), отсчитываемого от стенки поры, $1 \leq h \leq H/2$, где $h = 1$ — монослой у стенки, $h = H/2$ — монослой в центре поры.

В настоящей работе рассматривается однородная поверхность стенок пор и двухфазное состояние флюида в поре с переходными областями: жидкость—пар, жидкость — твердая стенка, пар — твердая стенка. На рис. 1 показана схема центрального сечения щелевидной и цилиндрической поры (общая схема для двух типов пор).

Ячейки объединяются по типу узлов f (всего t типов: $1 \leq f \leq t$), характеризующихся общей плотностью и физико-химическими свойствами. В пределах ширины переходной области жидкость—пар тип узлов f меняется как поперек поры вдоль оси h , так и вдоль поры вдоль оси q .

	$q = 1$	2	3	...	...	$k - 2$	$k - 1$	k
$H/2$	$f = t - 7$	$t - 6$	$t - 5$	$t - 4$	$t - 3$	$t - 2$	$t - 1$	t
$H/2 - 1$	$f = t - 15$	$t - 14$	$t - 13$	$t - 12$	$t - 11$	$t - 10$	$t - 9$	$t - 8$
...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...
2	$f = 9$	10	11	12	13	14	15	16
$h = 1$	$f = 1$	2	3	4	5	6	7	8

Рис. 1. Схема разбивки узлов по типам в двухфазной системе в поре шириной H и переходной областью жидкость–пар толщиной κ .

На рис. 1 объем системы от жидкости до пара разбивается на монослои q , перпендикулярные стенке поры, так что $q = 1$ ($f = 1, 9, \dots, t-15$ и $t-7$) – крайний правый монослой жидкости, $q = \kappa$ ($f = 8, 16, \dots, t-8$ и t) – крайний левый монослой пара, $1 < q < \kappa$ ($f = 2-7, 10-15, \dots, (t-14)-(t-9)$ и $(t-6)-(t-1)$) – переходная область жидкость–пар.

Также на рис. 1 объем системы разбивается на монослои h , параллельные стенке поры, так что $h = 1$ ($f = 1-8$) – монослой, примыкающий к стенке поры, $h = H/2$ ($f = (t-7)-t$) – монослой, примыкающий к центру поры. В пределах ширины одной фазы все узлы одного монослоя h , т.е. равноудаленные от стенки поры, имеют один и тот же тип f таким образом, что узлы одного типа в щелевидной поре образуют плоский монослой, а в цилиндрической поре – цилиндрический монослой.

Каждый тип узлов f составляет долю F_f от общего числа узлов в системе: $\sum_{f=1}^t F_f = 1$.

Каждый узел системы f имеет всего z связей с окружающими узлами, т.е. имеет z 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 $R_{h|f}$ цилиндрического монослоя h , в котором лежит узел типа f , для чисел пар внутри одного монослоя f , z_{ff} , и между соседними монослоями $f \pm 1$, $z_{ff \pm 1}$:

$$z_{ff-1}(R_{h|f}) = z_{ff \pm 1}^* (1 - 1/R_{h|f}), \quad (1a)$$

$$z_{ff+1}(R_{h|f}) = z_{ff \pm 1}^*,$$

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

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

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:

$$a_f P = \frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \Lambda_f, \quad \Lambda_f = \prod_{g \in G(f)} (1 + x t_{fg})^{z_{fg}},$$

$$x = \exp(-\beta \varepsilon_{AA}) - 1, \quad t_{fg} = 2\theta_f / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad (2)$$

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

где q_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 $q_f = q_f^A$ и $t_{fg} = t_{fg}^{AA}$); P – изотермическое давление в закрытой поре; $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$ – константа Генри молекул в узлах f , a_f^0 – предэкспоненциальный фактор, $Q_f = Q_f \varepsilon^{AA}$, Q_f – потенциал поля стенки в узле

f , нормированный на ε^{AA} (в настоящей работе задавался потенциал в пристеночном монослое поры Q , а в следующих монослоях потенциал рассчитывался как $Q_f(2 \leq h \leq h^*) = Q/h^3$, где $h^* = 9$ — монослой поры, до которого действует потенциал стенки поры включительно, $Q(h > h^*) = 0$), ε^{AA} — параметр латерального взаимодействия ближайших соседей, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей q_{fg}^{ij} , $q_{fg}^{ij} = q_f^i t_{fg}^{ij}$, нахождения частиц i и j на соседних узлах в слоях f и g : $q_{fg}^{AA} + q_{fg}^{AV} = q_f^A q_f^A$ и $q_{fg}^{VA} + q_{fg}^{VV} = q_f^V = 1 - q_f$ (индекс V означает вакансию — свободный узел), а также $q_f^A + q_f^V = 1$.

Общую плотность в системе q получаем путем взвешивания локальных плотностей q_f :

$$\theta = \sum_f q_f F_f, \quad (3)$$

в результате чего получаем выражение на брутто-изотерму в системе.

Молекулярные распределения в пространстве поры находятся из условия равенства химического потенциала (2) в каждой точке поры. Для замыкания системы уравнений требуется также задать условие на механическое равновесие. Данное условие в настоящей работе рассмотрено по двум вариантам: выполняется относительно 1) только гомогенных частей системы или 2) также и соответствующих переходных областей между ними и твердой стенкой.

В первом варианте для выполнения механического равновесия задается равенство внутренних давлений в однородных областях фаз в центре поры (жидкости π_{liq} и пара π_{vap}): $\pi_{\text{liq}} = \pi_{\text{vap}}$, рассчитываемых согласно:

$$\pi_f = -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right). \quad (4)$$

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражении (4) индекс f относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс g относится к порядковому номеру типов узлов из окружения $G(f)$ узла типа f .

Во втором варианте для выполнения механического равновесия задается равенство

усредненных по монослоям h внутренних давлений в однородных областях фаз и в соответствующих переходных областях между ними и твердой стенкой (для жидкости π_{liq}^{av} и пара π_{vap}^{av}): $\pi_{\text{liq}}^{av} = \pi_{\text{vap}}^{av}$, рассчитываемых согласно:

$$\pi_{\text{liq}}^{av} = \sum_{h=1}^{H/2} \pi_{f(1,h)} F_h, \quad (5a)$$

$$\pi_{\text{vap}}^{av} = \sum_{h=1}^{H/2} \pi_{f(L,h)} F_h, \quad (5b)$$

где $f(q, h)$ — номер типа узла, лежащего в монослое q , отсчитываемом от жидкости, и в монослое h , отсчитываемом от стенки поры; F_h — доля узлов в монослое h от общего числа узлов поры.

Абсолютно аналогичное равенство усредненных внутренних давлений $\pi_{\text{liq}}^{av} = \pi_{\text{vap}}^{av}$ можно также получить с помощью секущей Максвелла на брутто-изотерме адсорбции [18–21] — отличие только в выборе алгоритма численного решения, основанного на одной и той же физической идее о механическом равновесии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ФАЗ И ЗНАЧЕНИЙ ШИРИНЫ ПЕРЕХОДНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Для заданной ширины k переходной области жидкость–пар решение системы уравнений (2) с замыканием по условию $\pi_{\text{liq}} = \pi_{\text{vap}}$ или $\pi_{\text{liq}}^{av} = \pi_{\text{vap}}^{av}$ согласно первому или второму варианту соответственно дает молекулярные распределения $\{q_f\}$ частиц флюида в узлах всего множества типов f , $1 \leq f \leq t$. Ширина k определяется из условия минимума избыточной свободной энергии в переходной области жидкость–пар. Задание меньшей ширины приведет к неравновесному профилю плотности жидкость–пар. Задание большей ширины — к добавлению числа монослоев q с тем же профилем плотности флюид — твердая стенка, что и у одной из фаз, при этом профиль жидкость–пар останется неизменным и будет отвечать условию минимума свободной энергии в переходной области жидкость–пар. В последнем случае мы получим, что некоторые разные типы узлов f обладают одинаковой плотностью. Тогда априори из полученного решения можно откорректировать число типов узлов и уточнить границы однородных областей фаз «жидкость

в поре» и «пар в поре» (и, следовательно, ширину k переходной области между ними).

Встает вопрос: требуется ли в модели априорно задавать границы фаз поперек поры (и, следовательно, значения ширины переходной области флюид — твердая стенка) или же для заданной ширины поры H имеется единственное решение на равновесный профиль плотности флюид — твердая стенка, что позволяет задавать для всех монослоев h свои типы узлов f , а затем, после получения решения, корректировать границы однородных областей фаз?

Было получено, что второй вариант замыкания системы дает единственное решение на равновесный профиль плотности флюид — твердая стенка. Из данного решения мы получаем однородные области фаз жидкости и пара в центре поры и переходные области жидкость — твердая стенка и пар — твердая стенка между ними и стенками поры.

В первом варианте для случая, когда все монослои h характеризуются собственными типами узлов f , получаем множественность решения системы: есть решение, дающее единственную фазу в поперечном сечении поры (как в варианте 2), а есть решения, при которых между стенкой поры и фазой в центре поры будет еще одна фаза. Например, при сильном потенциале поля стенки в центре поры будет пар, а между ним и стенкой — жидкость (при этом между паром и жидкостью и между жидкостью и твердой стенкой обязательно будут соответствующие переходные области равновесной ширины), и наоборот, при слабом потенциале поля стенки. В последнем случае может быть любая комбинация из значений ширины двух фаз в поперечном сечении поры. Так как появляется вариативность между количеством фаз в сечении поры и их размерами, следует оценивать полную энергию системы. Однако это не входит в задачи данной работы.

Целью данной работы ставится изучение равновесного состояния системы, когда в ходе парожидкостного расслаивания флюида в поре одна часть поры заполнена жидкостью, а другая — паром. Поэтому в число задач нашей работы входит изучение только решений на молекулярные распределения, отвечающие данной картине. По этой причине из множества решений по варианту 1 мы выбираем тот, что дает единственную фазу в сечении поры с обеих сторон от переходной области жидкость—пар,

и сравниваем его с решением по варианту 2. Для этого в варианте 1 априорно требуется задать значения ширины переходной области жидкость — твердая стенка κ_{sl} и ширины переходной области пар — твердая стенка κ_{sv} . Значения κ_{sl} и κ_{sv} определяются из условия минимума избыточной свободной энергии в соответствующих переходных областях.

Поверхностное натяжение

ПН рассчитывается через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела. Допускается, что разделяющая поверхность в области флюид — твердая стенка находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. разделяющая поверхность относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами. Данный выбор положения разделяющей поверхности можно обосновать неизменяемостью состояния твердой стенки поры, что приводит к тому, что равновесное состояние достигается за счет молекулярных перераспределений только со стороны флюида, а потому весь избыток свободной энергии в переходной области мы рассчитываем по отношению к флюиду. В этом случае ПН жидкость — твердая стенка и пар — твердая стенка запишется как:

$$\sigma_{\text{liq}} A = \pi_{\text{liq}}^{\text{av}} - \pi_{\text{liq}}, \quad (6a)$$

$$\sigma_{\text{vap}} A = \pi_{\text{vap}}^{\text{av}} - \pi_{\text{vap}} \quad (6b)$$

соответственно, где A — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН жидкость — твердая стенка и пар — твердая стенка.

Выражение на локальное значение ПН пар—жидкость σ_h в монослое h имеет вид:

$$\sigma_h A_h = \sum_{q=1}^{\rho_h} \left[\pi_{f(q,h)} - \pi_{f(q,h)} \right] + \sum_{q=\rho_h+1}^{\kappa} \left[\pi_{f(q,h)} - \pi_{f(q,h)} \right], \quad (7)$$

где ρ_h — положение эквимолекулярной границы в монослое h ; A_h — площадь единичной поверхности (площадь ячейки) на эквимолекулярной поверхности жидкость — пар в монослое h .

При расчете ПН жидкость—пар площадь A_h рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина A_h равна площади эквимолекулярной поверхности в монослое h , которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности к поперечному сечению поры.

Положение каждой точки ρ_h эквимолекулярной поверхности в однокомпонентной системе определяется по материальному балансу в монослое h :

$$\sum_{q=1}^{\rho_h} F_q \left(\theta_{f(q,h)} - \theta_{f(q,h)} \right) + \sum_{q=\rho_h+1}^{\kappa} F_q \left(\theta_{f(q,h)} - \theta_{f(q,h)} \right) = 0, \quad (8)$$

где F_q — доля узлов в монослое q от общего числа узлов поры в монослоях $1 < q < \kappa$.

Условия расчета

Рассматривается равновесное парожидкостное расслаивание аргона Ag в пространстве щелевидной поры шириной H и цилиндрической поры диаметром H при заданной приведенной температуре $\tau = 0.86$; $\tau = T/T_{cr}$, T_{cr} — критическая температура расслаивания аргона в объеме.

Потенциал поля стенки составляет в первом монослое $h = 1$, примыкающем к стенке, величину Q в единицах энергии взаимодействия ϵ^{AA} и убывает как $Q(h) = Q/h^3$ вплоть до монослоя $h^* = 9$, так что при $h > h^*$ 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 $H = 40, 100, 10^3$ и 10^6 межмолекулярных расстояний (все расстояния в данной работе представлены в безразмерном виде — они нормированы на среднее расстояние

между атомами молекулами в жидкой фазе λ) и при потенциале стенок пор $Q = 0, 0.5, 1.5$ и 5 в числах величины межмолекулярного взаимодействия ϵ^{AA} . Приведенные значения величины Q отражают диапазон энергий взаимодействия адсорбент—адсорбат, встречающихся в адсорбции [11]: 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 со адсорбентом.

Величины ПН приводятся в виде σA в единицах кал/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 2 представлены концентрационные профили твердое тело — флюид, полученные по первому (кривые 1–6 с символами-квадратами) и второму (кривые 7–12 с символами-кругами) вариантам, в поперечном сечении щелевидной (рис. 2а, в) и цилиндрической (рис. 2б) пор в монослоях $q = 1$ (1, 7), 2 (2, 8), 3 (3, 9), 4 (4, 10), 5 (5, 11) и 6 (6, 12), где $q = 1$ — жидкость, $q = 6$ — пар, шириной $H = 40$ и с потенциалом стенки в первом монослое $Q = 5$ (рис. 2а, б) и 0 (рис. 2в).

Согласно рис. 2а, б, для $Q = 5$ получено, что локальные плотности от монослоя $h = 1$ до $h = 4$ включительно совпадают во всех поперечных сечениях поры q (все кривые на рис. 2а, б в данной области сливаются в одну). Данную область $1 \leq h \leq 4$ можно назвать пристеночной пленкой, 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 в различных сечениях поры q .

При $Q = 5$ (рис. 2а, б) в сечении поры в области жидкости ($q = 1$) профили плотности по вариантам 1 (1) и 2 (7) наиболее близки. Чем ближе сечение поры к пару ($q = 6$), тем больше разница между профилями по двум вариантам. Причем профили плотности по первому варианту параллельно сдвинуты в сторону центра поры таким образом, что на профилях появляется пологий участок между твердым телом и флюидом в центре поры на уровне плотности жидкости. Таким образом, при сильном взаимодействии стенка поры — флюид наибольшие

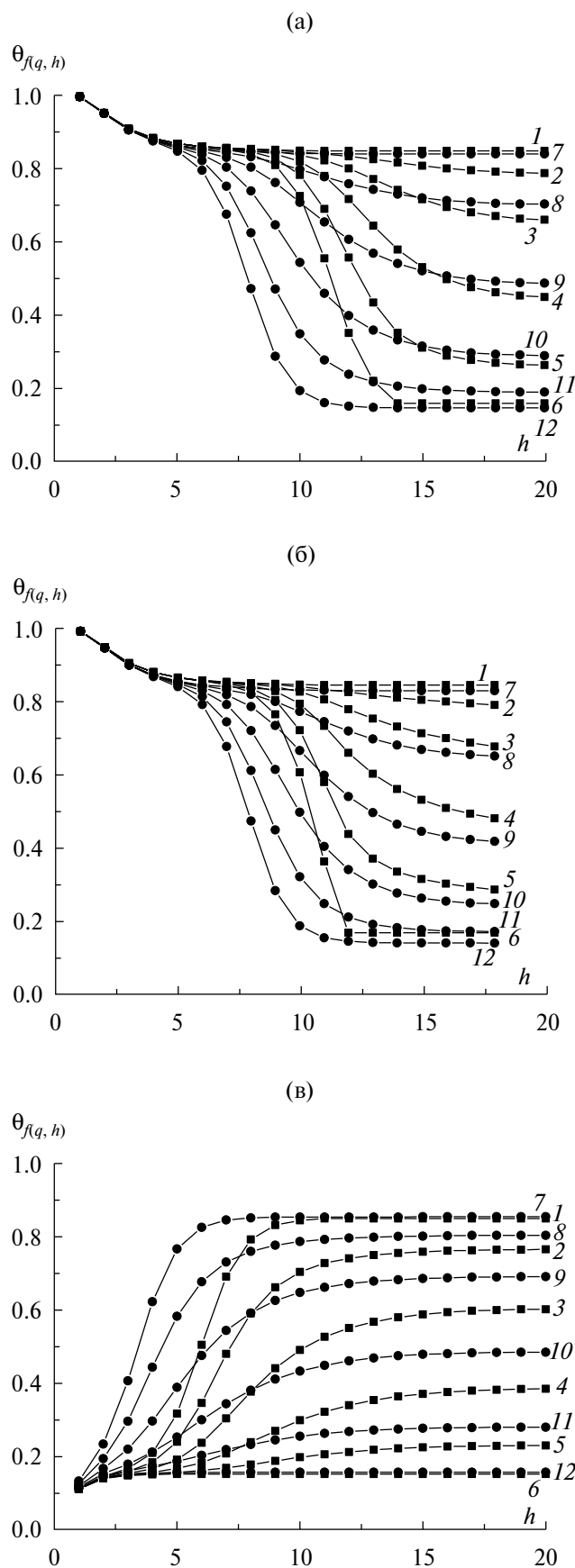


Рис. 2. Профили плотности в сечениях монослоев q поперек поры. Обозначения кривых – см. текст.

отличия между двумя вариантами наблюдаются со стороны пара. В случае же варианта 1, согласно которому выполняется условие механического равновесия однородных областей в центре поры, система стремится отдалить однородную область пара от стенок пор за счет увеличения числа монослоев с плотностью, близкой к плотности жидкости.

При $Q = 0$ (рис. 2в) отсутствует пристеночная пленка ввиду отсутствия взаимодействия адсорбата со стенками, и в сечении поры уже в области пара ($q = 6$), а не жидкости ($q = 1$) профили плотности по вариантам 1 (6) и 2 (12) наиболее близки. Соответственно, наблюдается обратная картина по сравнению с $Q = 5$: чем ближе сечение поры к жидкости ($q = 1$), тем больше разница между профилями по двум вариантам. Причем профили плотности по первому варианту параллельно сдвинуты в сторону центра поры таким образом, что на профилях появляется пологий участок между твердым телом и флюидом в центре поры на уровне плотности уже пара, а не жидкости, как для $Q = 5$ (рис. 2а, б).

В целом, для значений $Q = 5$ (рис. 2а, б) и 0 (рис. 2в) по варианту 1 можно сделать вывод, что стенки поры стремятся создать вдоль всей своей поверхности монослои с плотностью, близкой к той фазе флюида, которая наиболее близка по силе межмолекулярного взаимодействия со стенками поры. Для $Q = 5$ (рис. 2а, б) это монослои с плотностью, близкой к плотности жидкости, а для $Q = 0$ (рис. 2в) – монослои с плотностью, близкой к плотности пара.

То обстоятельство, что в первом варианте по одну из сторон от переходной области жидкость–пар переходная область флюид – твердая стенка шире, чем во втором варианте, за счет появления пологого участка на профиле плотности между стенкой поры и флюидом в центре поры, согласуется с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше. Более того, стремление системы сместить решение к существованию в сечении более одной фазы говорит о неустойчивости рассматриваемого решения с одной фазой в сечении, видимо, связанной с тем, что полная свободная энергия с одной фазой в сечении превосходит полную свободную энергию с двумя фазами в сечении.

На рис. 3 представлены концентрационные профили жидкость–пар расслаивающе-

гося флюида, полученные по первому (кривые 1–6 с символами-квадратами) и второму (кривые 7–12 с символами-кругами) вариантам, в продольном сечении щелевидной (рис. 3а, в) и цилиндрической (рис. 3б) пор в монослоях $h = 1$ (1, 7), 2 (2, 8), 3 (3, 9), 9 (4, 10), 15 (5, 11) и 20 (6, 12) шириной $H = 40$ с $Q = 5$ (рис. 3а, б) и 0 (рис. 3в).

На рис. 3а, б с сильным потенциалом $Q = 5$ внутри ближайших к стенке монослоев $h = 1–3$ (1–3 для варианта 1 и 7–9 для варианта 2) отсутствует градиент плотности (кривые представляют собой горизонтальные прямые с плотностью $\theta > 0.9$), и они входят в число монослоев пленки на стенке поры. В дальнейших монослоях h (4–6 и 10–12) наблюдается существенное увеличение плотности монотонно от профиля плотности в сечении жидкости ($q = 1$) к профилю плотности в сечении пара ($q = 6$).

На рис. 3в в отсутствие поля стенки $Q = 0$ внутри ближайших к стенке монослоев $h = 1–3$ (1–3) в варианте 1 и внутри монослоя $h = 1$ (7) в варианте 2 градиент плотности минимален: кривые представляют собой практически горизонтальные прямые с разреженной плотностью $\theta < 0.2$. В дальнейших монослоях h (4–6 и 8–12) наблюдается существенное уменьшение плотности монотонно от профиля плотности в сечении пара ($q = 6$) к профилю плотности в сечении жидкости ($q = 1$).

На рис. 3 кривые 6 и 12 являются общими для нескольких центральных монослоев, т.е. в данных монослоях имеется общий концентрационный профиль. Таким образом, эти монослои образуют собой область с парожидкостным расслаиванием, в которой отсутствует градиент плотности поперек поры. На рис. 3а это монослои $q = 18–20$ для первого варианта (6) и $q = 17–20$ для второго варианта (12). На рис. 3б: $q = 20$ для первого варианта (6) и $q = 17–20$ для второго варианта (12). На рис. 3в: $q = 16–20$ для первого варианта (6) и $q = 14–20$ для второго варианта (12). Таким образом, ширина области, в которой отсутствует градиент плотности поперек поры, меньше для первого варианта, в котором профиль плотности от стенки поры сдвинут в сторону центра поры, а также меньше для цилиндрических пор (по сравнению с щелевидными) и для больших значений потенциала $Q = 5$ (по сравнению с $Q = 0$), в случае которых возрастает влияние стенки поры на межмолекулярные распределения флюида.

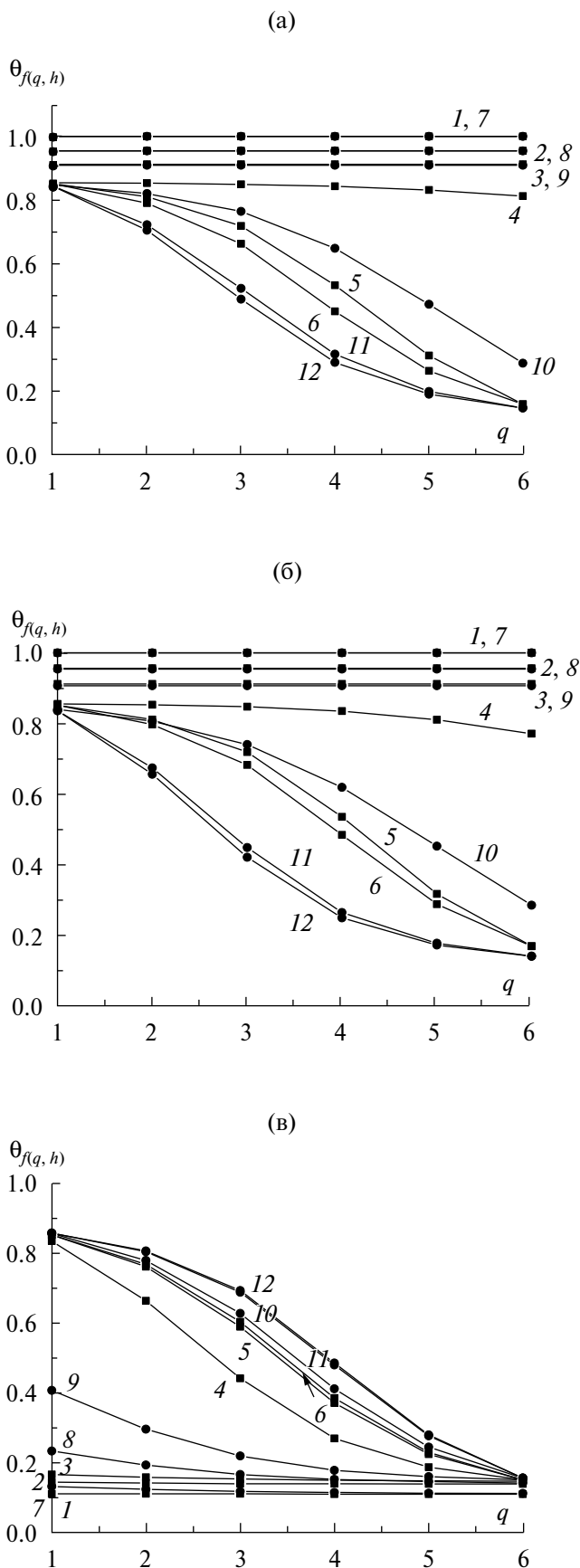


Рис. 3. Профили плотности в сечениях монослоев h вдоль поры. Обозначения кривых – см. текст.

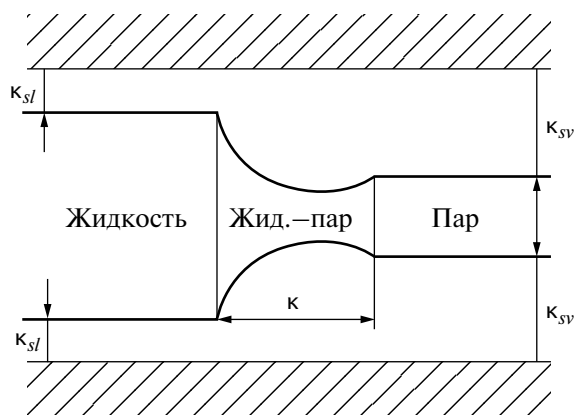


Рис. 4. Схема областей с однородными поперек поры свойствами.

Отмеченные значения ширины области с парожидкостным расслаиванием, в которой отсутствует градиент плотности поперек поры, меньше значений ширины однородных областей самих фаз, согласно данным рис. 2. Так, рис. 2а показывает, что в варианте 2 при $H = 40$ с $Q_{h=1} = 5$ плотность жидкости выходит на постоянную величину начиная уже с 11-го монослоя, а плотность пара — начиная с 13-го, в то время как в области парожидкостного расслаивания плотность выходит на постоянную величину только начиная с 17-го монослоя. Из этого следует, что ограничение пространства (наличие стенок поры на расстоянии H) меняет локальные плотности в переходной области жидкость — пар с приближением к центру поры даже тогда, когда плотности в объемных фазах жидкости и пара вышли на постоянную величину.

На рис. 4 схематично показано для $Q = 5$ соотношение значений ширины однородных областей жидкости (слева на рис. 4) и пара (справа на рис. 4) и то, как меняется ширина области с однородными поперек поры свойствами в переходной области жидкость—пар (жид.—пар на рис. 4).

На рис. 4 также отмечена ширина переходных областей жидкость — твердая стенка, κ_{sl} , пар — твердая стенка, κ_{sv} и жидкость—пар, κ . Данные параметры являются функцией от ширины поры H и потенциала стенки Q .

В табл. 1 на примере щелевидной поры показаны значения ширины переходных областей жидкость — твердая стенка, $\kappa_{sl}(k)$, пар — твердая стенка, $\kappa_{sv}(k)$, и жидкость—пар, $\kappa(k)$, по двум вариантам $k = 1$ и 2 при варьировании потенциала Q и ширины поры H от 40 монослоев

до макроскопической ширины в 10^6 монослоев, отвечающей состоянию открытой поверхности.

Согласно табл. 1, при сильном потенциале $Q = 5$ и 1.5 ширина переходной области κ_{sv} в первом варианте всегда больше или равна соответствующей величине во втором варианте, а при слабом потенциале $Q = 0.5$ и 0 ширина переходной области κ_{sl} в первом варианте всегда больше или равна соответствующей величине во втором варианте. Данное наблюдение согласуется с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше. При макроскопической ширине $H = 10^6$ значения κ_{sv} и κ_{sl} совпадают в обоих вариантах, так как с увеличением ширины H уменьшается вклад пристеночной области в усредненные по ширине показатели π_{liq}^{av} и π_{vap}^{av} , в результате чего значения последних стремятся к значениям в центре поры π_{liq} и π_{vap} и, следовательно, варианты 1 и 2 дают общее решение.

Вариант 1 также дает величину κ большую, чем κ в варианте 2, или равную ей. При макроскопической ширине $H = 10^6$ значения κ совпадают в обоих вариантах.

На базе рассчитанных молекулярных распределений $\{\theta_f^A\}$ определяются координаты изолиний плотности расслаивающегося флюида в щелевидной поре. На рис. 4 построены изолинии, отвечающие плотностям от 0.2 до 0.9, по следующей процедуре. Осуществлялся перебор всех ячеек (h, q) от $h = 1$ до $(H - 1)$ и от $q = 1$ до $(\kappa - 1)$ и на отрезке между центром f_1 каждой выбранной ячейки (h, q) и центром соответствующей ячейки f_2 . По диагонали $(h+1, q+1)$ фиксировалась по правилу рычага точка f_i одной изолинии, чья плотность находится между плотностями в узлах f_1 и f_2 .

На рис. 5 представлены изолинии плотности расслаивающегося флюида, полученные по первому (пунктирные кривые) и второму (сплошные кривые) вариантам, в щелевидной (рис. 5а, в) и цилиндрической (рис. 5б) поре шириной $H = 40$ с $Q = 5$ (рис. 5а, б) и 0 (рис. 5в). У каждой изолинии подписана соответствующая ей плотность. Кривые с символами-квадратами и символами-кругами — эквимолекулярные поверхности на границе жидкость—пар в вариантах 1 и 2 соответственно.

На рис. 5а, б видно, что из семейства изолиний плотности от 0.2 до 0.9 последняя (0.9) идет вдоль стенок, указывая на наличие пленки

Таблица 1. Зависимость ширины переходных областей по двум вариантам при варьировании H и Q

Q	H	$\kappa_{sl}(1)$	$\kappa_{sl}(2)$	$\kappa_{sv}(1)$	$\kappa_{sv}(2)$	$\kappa(1)$	$\kappa(2)$
5	40	11	11	14	13	6	6
	100	12	11	16	15	7	7
	10^3	12	12	18	18	8	8
	10^6	12	12	20	20	9	9
1.5	40	11	10	13	12	6	6
	100	11	11	14	13	6	6
	10^3	11	11	18	17	8	8
	10^6	11	11	20	20	9	9
0.5	40	10	10	7	9	7	7
	100	10	10	7	9	8	7
	10^3	10	10	7	7	8	8
	10^6	10	10	7	7	9	9
0	40	11	10	5	5	6	6
	100	13	12	5	5	7	7
	10^3	14	13	5	5	8	8
	10^6	17	17	5	5	9	9

адсорбата у стенок пор. Пленка отсутствует на рис. 5в, на котором $Q = 0$, из чего следует отталкивание флюида от стенок поры. Прочие изолинии на рис. 5а, б имеют вогнутый вид между расслаивающимися жидкостью и паром в результате адсорбции на стенках. При $Q = 0$ на рис. 5в изолинии вблизи стенок поры имеют обратный изгиб вследствие десорбции на стенках пор. В центре поры некоторые изолинии имеют вертикальный пологий участок, что отвечает отсутствию градиента плотности поперек поры вдоль данных участков.

Ввиду малой ширины поры $H = 40$ вертикальный пологий участок на изолиниях может отсутствовать вследствие накладывания друг на друга косвенного влияния (через межмолекулярные взаимодействия флюида в переходной области) противоположных стенок поры на расслаивающийся флюид в переходной области в центре поры. Но даже в областях, где отсутствует градиент плотности поперек стенки, может иметь место косвенное влияние стенок пор, которое отклоняет значения плотности в данных областях от значений в объеме.

Сравнение изолиний на рис. 5 для вариантов 1 и 2 показывает, что в варианте 1 мы получаем вертикальные пологие участки меньшей ширины, чем в варианте 2. Данное наблюдение согласуется с полученными для варианта 1 большими значениями ширины переходной области твердая стенка — флюид по сравнению с вариантом 2, согласно табл. 1, а также с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше 2.

На рис. 5 эквимолекулярная поверхность жидкость—пар (линии с символами-квадратами для варианта 1 и символами-кругами для варианта 2) по своей форме подобна виду изолиний, за исключением области пленки адсорбата, где эквимолекулярная поверхность с приближением к стенке имеет обратный загиб под действием поля стенки и тем самым сильно отклоняется от направления хода изолиний.

По полученным профилям плотности рассчитываются локальные внутренние давления π_j по формуле (4), в том числе и для однородных областей фаз жидкости π_{liq} и пара π_{vap} , а по ним

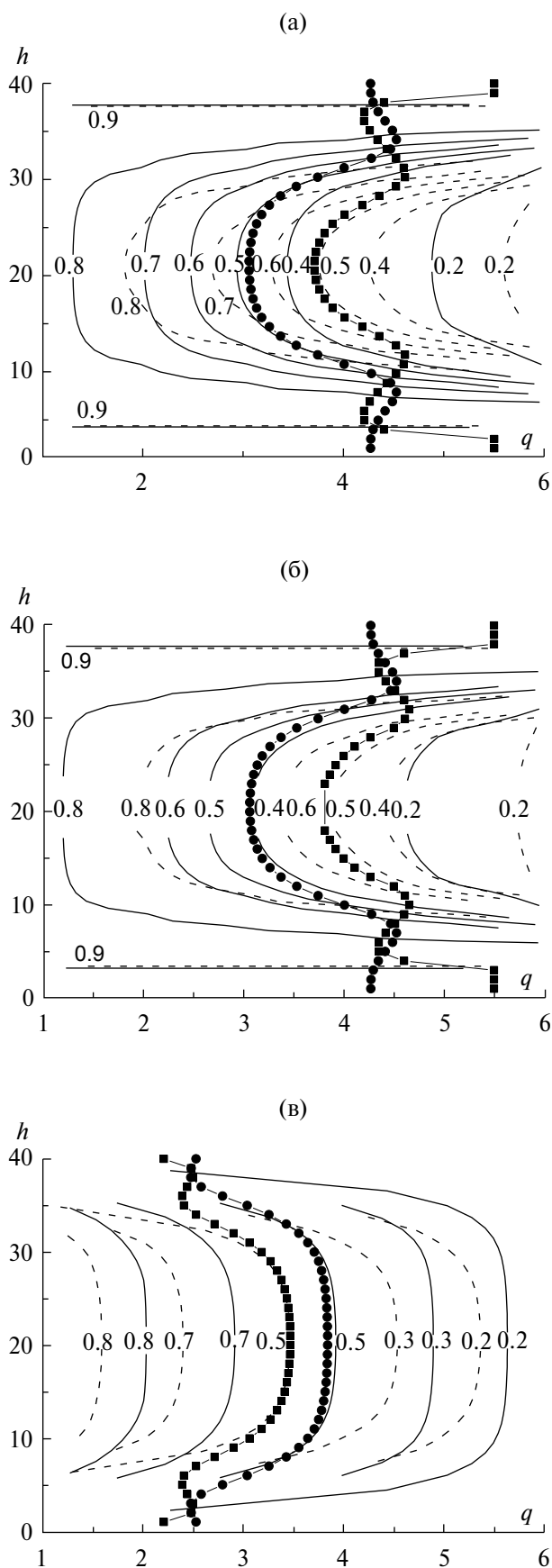


Рис. 5. Изолинии плотности в центральном сечении поры.

рассчитываются усредненные по ширине внутренние давления в жидкости $\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}$ и паре $\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}$ по формуле (5).

В табл. 2 на примере щелевидной поры показаны значения локальных внутренних давлений в жидкости $\pi_{\text{liq}}(k)$ и паре $\pi_{\text{vap}}(k)$; средние внутренние давления жидкости $\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}$ и пара $\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}$ (k); изотермическое давление $P(k)$ (логарифм которого равен химпотенциалу $\ln(a_0 P)$) по двум вариантам $k = 1$ и 2 при варьировании потенциала Q и ширины поры H от 40 монослоев до макроскопической ширины в 10^6 монослоев, отвечающей состоянию открытой поверхности.

Таблица 2 наглядно демонстрирует равенства $\pi_{\text{liq}} = \pi_{\text{vap}}$ или $\pi_{\text{liq}}^{\text{av}} = \pi_{\text{vap}}^{\text{av}}$, задаваемые согласно поставленному условию на механическое равновесие в вариантах 1 и 2 соответственно. При этом в варианте 1 при потенциалах $Q = 5, 1.5$ и 0.5 усредненное внутреннее давление в жидкости $\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}(1)$ больше, чем в паре $\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}(1)$, а при отсутствующем потенциале стенки $Q = 0$, наоборот, меньше. А в варианте 2 при этом при потенциалах $Q = 5, 1.5$ и 0.5 локальное внутреннее давление в центре поры в жидкости $\pi_{\text{liq}}(2)$ меньше, чем в паре $\pi_{\text{vap}}(2)$, а при слабом потенциале $Q = 0$, наоборот, больше.

Сравнение вариантов 1 и 2 по табл. 2 показывает, что при потенциалах $Q = 5, 1.5$ и 0.5 усредненные внутренние давления $\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}$ и $\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}$ и локальные внутренние давления π_{liq} и π_{vap} больше, чем в варианте 2, а при отсутствующем потенциале стенки $Q = 0$, наоборот, меньше.

При макроскопической ширине $H = 10^6$ значения усредненных и локальных внутренних давлений совпадают как между собой, так и в различных вариантах 1 и 2 вследствие несущественно малого вклада пристеночной области в усредненные значения $\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}$ и $\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}$.

Значения изотермического давления P в вариантах 1 и 2, согласно табл. 2, не различаются в пределах рассмотренных значащих цифр после запятой при любых Q и H .

По полученным внутренним давлениям рассчитываются локальные значения ПН жидкость–пар σ_h в монослое h относительно соответствующей точки на эквимолекулярной поверхности по формуле (7).

На рис. 6 показаны профили локальных значений ПН жидкость–пар σ_h в щелевидной (кривые 1, 2) и в цилиндрической (3, 4) порах шириной

$H = 40$ с потенциалом стенок $Q = 5$ (рис. 6а) и 0 (рис. 6б) согласно вариантам 1 (1, 3) и 2 (2, 4).

На всех кривых рис. 6 вблизи стенки, где присутствует крайне малый градиент плотности, локальные значения ПН σ_h обращаются в ноль. В промежуточной области между областью стенки (где градиент плотности практически отсутствует) и центральной областью поры (где градиент плотности имеется только вдоль поры) появляется экстремум ПН за счет градиентов как вдоль монослоя h , так и относительно соседних монослоев $h \pm 1$. При сильном потенциале стенки $Q = 5$ данный экстремум отвечает максимальному значению ПН σ_h , а при отсутствии потенциала стенки $Q = 0$ — минимальному значению.

Согласно рис. 6 экстремумы в варианте 1 (1, 3) смещены правее от экстремумов в варианте 2 (2, 4), а также в варианте 1 длиннее участки с около нулевым значением ПН σ_h , что согласуется с полученными для варианта 1 большими значениями ширины переходной области твердая стенка — флюид по сравнению с вариантом 2 согласно табл. 1, а также с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше.

Использованная модель флюида в щелевидной и цилиндрической поре позволяет изучить область трехфазного или трехагрегатного контакта на микроскопической шкале, формирующей контактный угол γ парожидкостного мениска как функцию от ширины поры H и потенциала ее стенок Q .

Величина контактного угла определялась по наклону эквимолекулярной поверхности жидкость—пар в ближайшем к стенке поры монослое h_γ , в котором отсутствует еще обратный изгиб эквимолекулярной поверхности, о котором говорится в описании рис. 5. Проводилась линейная экстраполяция участка эквимолекулярной поверхности в монослое h_γ до стенки поры, и определялся угол наклона экстраполированной прямой к стенке поры. Если эквимолекулярная поверхность жидкость—пар изгибается вокруг пара, то наклон угла γ принимался за положительный, $\gamma > 0$. В противном случае если эквимолекулярная поверхность жидкость—пар изгибается вокруг жидкости, то наклон угла γ считается отрицательным, $\gamma < 0$.

В табл. 3 на примере щелевидной поры показаны значения ПН жидкость — твердая стенка

$\sigma_{sl}(k)$, пар — твердая стенка $\sigma_{sv}(k)$ (ПН на границе флюид — твердая стенка $\sigma_{sl}(k)$ и $\sigma_{sv}(k)$ имеют отрицательные значения [20] в случае притягивающего потенциала Q , $Q > 0$) и значение ПН жидкость — пар $\sigma_{lv}(k)$ в центре поры, а также значения тангенса контактного угла парожидкостного мениска $\gamma(k)$ и номер монослоя, в котором он измерен, $h_\gamma(k)$ по двум вариантам $k = 1$ и 2 при варьировании потенциала Q и ширины поры H от 40 монослоев до макроскопической ширины в 10^6 монослоев, отвечающей состоянию открытой поверхности.

Согласно табл. 3, значения ПН жидкость — твердая стенка σ_{sl} и пар — твердая стенка σ_{sv} в варианте 1 меньше, чем в варианте 2, или равны им при любых Q . Сравнение ПН жидкость—пар σ_{lv} в центре поры в вариантах 1 и 2 показывает, что при потенциалах $Q = 5$, 1.5 и 0.5 величина σ_{lv} в варианте 1 больше, чем в варианте 2, а при отсутствующем потенциале стенки $Q = 0$, наоборот, меньше.

При макроскопической ширине $H = 10^6$ значения всех величин ПН совпадают в различных вариантах 1 и 2 вследствие несущественно малого вклада пристеночной области в усредненные значения π_{liq}^{av} и π_{vap}^{av} .

Тангенс контактного угла $\tan \gamma$ в варианте 1 по модулю всегда больше, чем в варианте 2 при любых Q , что согласуется с меньшей шириной вертикальных пологих участков на изолиниях варианта 1 на рис. 5. При этом номер монослоя h_γ , в котором определяется величина контактного угла, в варианте 1 всегда больше, чем в варианте 2 при любых Q , что согласуется с полученными для варианта 1 большими значениями ширины переходной области твердая стенка — флюид по сравнению с вариантом 2 согласно табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрено расслаивание однокомпонентного флюида в пространствах щелевидных и цилиндрических пор на разреженную (парообразную) и плотную (жидкостную) фазы. Сопоставлены два определения понятия «фаза» в ограниченных системах на примере указанных пор (или каналов), отличающиеся условиями фиксации механического равновесия между соседними фазами пара и жидкости однокомпонентного флюида: 1-й вариант — использованы локальные значения внутреннего давления

Таблица 2. Зависимость давлений по двум вариантам при варьировании H и Q

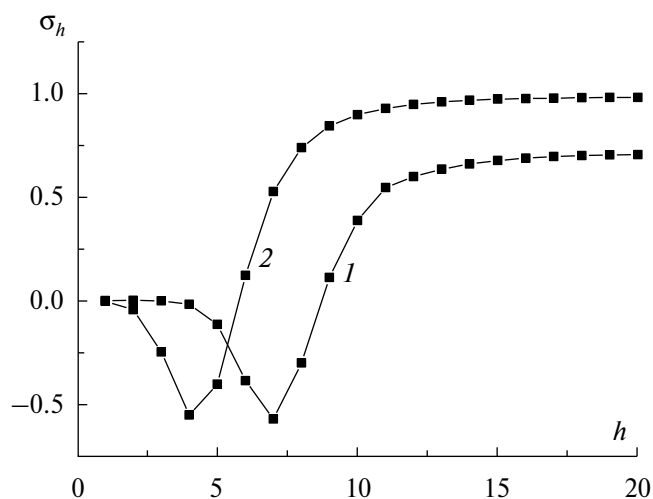
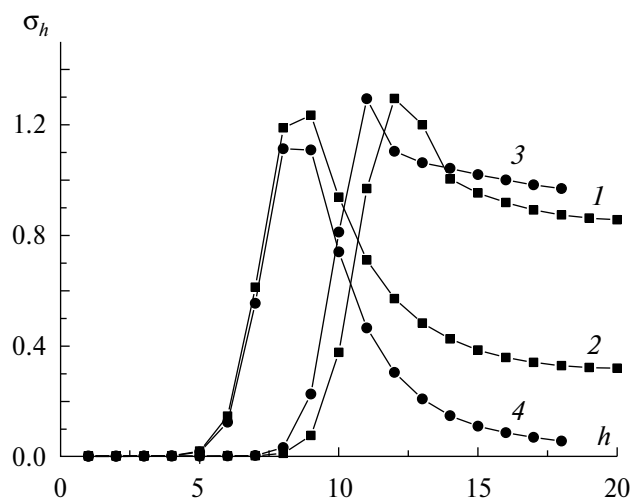
Q	H	$\pi_{\text{liq}}(1)$	$\pi_{\text{vap}}(1)$	$\pi_{\text{liq}}(2)$	$\pi_{\text{vap}}(2)$	$\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}(1)$	$\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}(1)$	$\pi_{\text{liq}}^{\text{av}}(2)$	$\pi_{\text{vap}}^{\text{av}}(2)$	$P(1)$	$P(2)$
5	40	22.05	22.05	19.23	21.33	85.03	83.74	82.14	82.14	0.05812	0.05812
	100	21.79	21.79	21.05	21.64	46.98	46.5	46.24	46.24	0.05867	0.05867
	10^3	21.77	21.77	21.71	21.76	24.29	24.24	24.23	24.23	0.0588	0.0588
	10^6	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	0.05882	0.05882
1.5	40	21.99	21.99	19.55	21.38	36.38	35.1	33.91	33.91	0.05821	0.05821
	100	21.8	21.8	21.08	21.65	27.55	27.06	26.83	26.83	0.05863	0.05863
	10^3	21.77	21.77	21.71	21.76	22.35	22.3	22.29	22.29	0.0588	0.0588
	10^6	21.77	21.77	21.77	21.77	21.78	21.78	21.78	21.78	0.05882	0.05882
0.5	40	21.77	21.77	20.85	21.61	23.64	22.91	22.73	22.73	0.05866	0.05866
	100	21.77	21.77	21.41	21.71	22.52	22.23	22.16	22.16	0.0587	0.0587
	10^3	21.77	21.77	21.73	21.76	21.85	21.82	21.81	21.81	0.05875	0.05875
	10^6	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	0.05882	0.05882
0	40	21.79	21.79	23.53	22.09	20.53	21.65	21.94	21.94	0.05866	0.05866
	100	21.77	21.77	22.4	21.88	21.26	21.72	21.83	21.83	0.05882	0.05882
	10^3	21.77	21.77	21.83	21.78	21.72	21.77	21.78	21.78	0.05882	0.05882
	10^6	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77	0.05882	0.05882

Таблица 3. Зависимость ПН и тангенс контактного угла по двум вариантам при варьировании H и Q

Q	H	$\sigma_{sl}(1)$	$\sigma_{sl}(2)$	$\sigma_{sv}(1)$	$\sigma_{sv}(2)$	$\sigma_{lv}(1)$	$\sigma_{lv}(2)$	$h_\gamma(1)$	$tg \gamma(1)$	$h_\gamma(2)$	$tg \gamma(2)$
5	40	-5.461	-4.617	-4.204	-4.144	0.854	0.317	12	6	9	3.7
	100	-5.461	-5.460	-3.683	-3.450	0.865	0.652	14	4.5	12	3.9
	10^3	-5.461	-5.461	-3.275	-3.274	0.956	0.927	15	4.3	14	4.2
	10^6	-5.461	-5.461	-2.808	-2.808	1.02	1.02	17	4.3	17	4.3
1.5	40	-1.245	-1.245	-0.996	-0.962	0.823	0.355	11	5.7	8	2.8
	100	-1.247	-1.247	-0.950	-0.897	0.868	0.592	12	5.1	10	3.8
	10^3	-1.372	-1.247	-0.740	-0.700	0.956	0.927	15	4.3	13	4.2
	10^6	-1.372	-1.372	-0.630	-0.630	1.02	1.02	16	4.3	16	4.3
0.5	40	-0.179	-0.179	-0.154	-0.119	0.872	0.614	4	7.9	4	6.2
	100	-0.179	-0.179	-0.154	-0.120	0.957	0.749	4	7.1	4	7.1
	10^3	-0.179	-0.179	-0.154	-0.154	0.959	0.938	4	7.1	4	7.1
	10^6	-0.179	-0.179	-0.154	-0.154	1.02	1.02	4	7.1	4	7.1
0	40	0.109	0.151	0.026	0.027	0.702	0.977	8	-5.3	5	-4.1
	100	0.094	0.114	0.026	0.026	0.854	0.980	9	-4.5	6	-4.1
	10^3	0.087	0.097	0.026	0.026	0.955	0.982	11	-4.4	8	-4.2
	10^6	0.073	0.073	0.026	0.026	1.02	1.02	12	-4.3	12	-4.3

(a)

(б)

Рис. 6. Профили ПН жидкость–пар σ_h от стенки поры $h = 1$ до ее центра $h = H/2$.

в центральной части поры; 2-й вариант – усредненные значения внутреннего давления флюида по всему сечению поры.

Первое определение берется из классической термодинамики Гиббса по условию механического равновесия в центральной части поры

с однородными свойствами фаз. Второе определение строится по правилам обработки петли Ван-дер-Ваальса на брутто изотермы (3) адсорбции в ограниченных системах, где влияние стенок меняет состояние системы и делает ее неоднородной. Учет этой неоднородности отражается

через взвешивание вкладов локальных свойств по всему сечению поры согласно (3) и (5), и это приводит к понятию усредненного по сечению поры давления (5). Приравнивая усредненные давления пара и жидкости внутри пор, получаем условия на их механическое равновесие.

Таким образом, в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, фазами следует называть части системы, включающие гомогенную область и соответствующую переходную область между ней и твердой стенкой, между которыми должно выполняться механическое равновесие при их термодинамическом равновесии в системе. Этот вывод расширяет понятие фазы на малые ограниченные системы по сравнению с классическим ее определением для объемных фаз в отсутствие влияния стенок пор.

В работе исследовано, как меняется состояние системы: молекулярные распределения в поре, значения поверхностных натяжений на границах жидкость – твердая стенка, пар – твердая стенка и жидкость–пар и величины контактного угла парожидкостного мениска у поверхности стенок пор, если не учитывать неоднородные области на границе с неизменяемыми стенками пор в определении фаз. Получено, что использование определения фазы по первому варианту установления механического равновесия, как в классической термодинамике для объемных фаз, при наличии неравновесной стенки поры (т.е. вся система не полностью равновесная) приводит к смещению градиентов физико-химических свойств от стенки к центру поры по сравнению со вторым вариантом. Это приводит к увеличению значений ширины переходных областей твердая стенка – флюид и уменьшению размеров самих фаз в поре, занижению значений ПН флюида со стенкой пор (ПН жидкость – твердая стенка и ПН пар – твердая стенка) и завышению значений тангенса контактного угла парожидкостного мениска. При притягивающем потенциале стенок пор Q первый вариант определения фазы (по сравнению со вторым определением) завышает все внутренние давления в поре (как локальные, так и усредненные по сечению в поре как в жидкости, так и в паре) и ПН жидкость–пар в центре поры, а в отсутствии потенциала стенок пор $Q = 0$, наоборот, занижает. Разница между обоими вариантами определения фазы растет с уменьшением размера пор,

когда увеличивается доля пристеночной области, а при макроскопических размерах поры решение по обоим вариантам совпадает.

Сравнение разных вариантов определения границ фаз, между которыми устанавливается механическое равновесие, показывает качественные отличия в поведении получаемых молекулярных распределений в поре при поставленном условии на прямой контакт обеих фаз со стенками пор. Вариант 2 для своей реализации требует, чтобы было постулировано положение фаз относительно друг друга в поре. Это позволяет получить переходные области между зафиксированными в пространстве фазами и уточнить форму последних. Иными словами, в варианте 2 уже существующие фазы в порах формируют между собой градиент плотности, тогда как вариант 1, отвечающий определению фазы в рамках классической термодинамики, для своей реализации требует, чтобы были постулированы такие размеры переходной области флюид (например, пар при сильном потенциале стенки Q) – твердая стенка, которые исключали бы возможность скопления внутри переходной области монослоев с плотностью, близкой к плотности третьей фазы (например, жидкость при сильном потенциале стенки Q). Эти монослои являются предвестниками третьей фазы, которая появилась бы между стенкой и паром при увеличении переходной области между ними в процессе поиска оптимальной ширины переходной области. А появление третьей фазы нарушило бы условие на прямой контакт обеих сосуществующих фаз флюида со стенками пор.

Сделанный отбор определений областей «фазы» в пористых системах позволяет перенести это понятие на весь круг ситуаций с трехагрегатными ограниченными системами [14], а также дает обоснование процедуры введения равенства механических равновесий в случае, когда малая капля находится в центре сферической полости и не контактирует с ее стенками [15]. Ситуация с процессом расслаивания в кубической поре, когда обе фазы контактируют со стенками поры [16], требует уточнения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плаченко Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 513 с.
3. *Радужкевич Л.В.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
4. Моделирование пористых материалов. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. 190 с.
5. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
6. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. 158 с.
7. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
9. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
10. *Хилл Т.* Катализ, вопросы теории и методы исследования: Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. С. 276. [*Hill T.L.* // *Advanced in Catalysis and Related Subjects* / Eds. Frankenburg W.G. et al. New York: Academic Press, 1952. V. 4. P. 211.]
11. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Наука, 2012. 624 с. [*Tovbin Yu.K.* *Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.]
12. *Gibbs J.W.* The Collected Works of J. Willard Gibbs, in Two Volumes. Longmans Green, 1928.
13. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. [*Tovbin Yu.K.* *Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.]
14. *Товбин Ю.К.* // Журнал физической химии. 2024. Т. 98 (в печати).
15. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451.
16. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Там же. 2022. Т. 58. № 2. С. 144.
17. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
18. *Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 563.
19. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1317.
20. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Там же. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
21. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 141.