

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

АНАЛИЗ МЕТОДОВ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ ПАРОВИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2022 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 10.04.2022 г.

Анализируются существующие в термодинамике определения равновесного поверхностного натяжения (ПН) и причины их неоднозначности. Дан молекулярно-статистический анализ понятия равновесного ПН на границе раздела пар–жидкость и сформулирована процедура его расчета в рамках простейшей микроскопической модели статфизики – модели решеточного газа. Показано, что равновесное ПН является механической характеристикой, рассчитанной при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического). Нарушение химического равновесия приводит к неравновесным ПН. Появление метастабильных ПН связано с искусственным введением через уравнение Лапласа в модель границы инородной пленки, что искажает реальные свойства системы. Обсуждаются методы статфизики, реализующие существующие определения равновесного ПН в теории интегральных уравнений для жидкостей и в методе молекулярной динамики, а также критерий, отделяющий равновесные поверхностные натяжения от неравновесных ПН, в том числе и метастабильных ПН. Анализ показал, что в настоящее время все существующие методы статфизики не позволяют обеспечить корректный расчет равновесного ПН с учетом всех молекулярных особенностей изучаемых систем.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, границы раздела фаз, механический подход, термодинамика, статистическая физика, модель решеточного газа, времена релаксации, неравновесные процессы, динамическое поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044453722110322

1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение (ПН) является одной из основных характеристик многофазных систем и ее роль увеличивается с уменьшением размера фаз [1–9]. Вопрос об его интерпретации в ходе экспериментальных измерений и о способах расчета для оценок предсказаний остается одной из самых актуальных до настоящего времени. Существующие представления о ключевом термине теории поверхностных явлений наиболее полно отражает формулировка “Поверхностное натяжение (межфазное натяжение) – механическая и термодинамическая характеристика межфазной поверхности...” [10]. Данное определение имеет двойственную природу, отражающее одновременное использование понятий механики сплошной среды [11] и термодинамики [1–8]. Следует напомнить, что механика и термодинамика оперируют разным числом переменных состояния системы. В механике отсутствуют такие переменные как температура и химический по-

тенциал, которые являются ключевыми при рассмотрении термодинамических функций двух- и многофазных систем. Это обстоятельство играет принципиальную роль в обсуждении вопроса о смысле равновесного ПН.

Впервые понятие ПН (σ) ввел Я. Сегнер (1752), объяснивший сферическую форму капли на несмачивающейся поверхности и цилиндрическую форму движущейся струи [10]. В этих системах граница пар–жидкость является свободной – на ней отсутствуют механические напряжения. На основе данного понятия была разработана механическая (или математическая) теория капиллярных явлений (см. [5, 7]). В этих работах учитывалось влияние только потенциальных взаимодействий между молекулами.

Термодинамическое понятие ПН было дано Гиббсом [1] через избыток свободной энергии для двухфазных равновесных систем, формирующей рассматриваемую границу раздела фаз. Качественное отличие термодинамического определе-

ния ПН от механического состоит в том, что оно включает в себя требование химического равновесия двухфазных систем, которое отсутствует в механическом определении. Напомним, что условие двухфазного равновесия включают в себя три типа частных равновесий [1]: по давлению (механическое равновесие), температуре и химическому потенциалу компонентов. Последнее является ответственным за отсутствие материальных потоков между фазами [12]. Введение ПН в термодинамике тесно связано с понятием “фазового приближения” Гиббса при описании равновесных свойств гетерогенных систем [1], которое состоит в замене реальной неоднородной системы набором однородных областей, имеющих одинаковые внутренние свойства. Каждая такая область ограничена своей поверхностью, и ее вклад в термодинамические функции полной системы увеличивается по мере уменьшения размера фазы.

При наличии в двухфазной системе, состоящей из фаз α и β , искривленной границы раздела сосуществующих фаз элементарная работа dW , производимая системой при изменении ее объема (dV) и площади границы (dA), записывается как

$$dW = P_\beta dV_\beta + P_\alpha dV_\alpha - \sigma dA - \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR, \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] = P_\alpha - P_\beta - 2\sigma/R,$$

где R – радиус разделяющей поверхности. В (1) учитывается, что положение разделяющей поверхности влияет на площадь границы и, соответственно, на величину ПН [3]. Данное построение основано на постулируемом в классической термодинамике неравенстве давлений в соседних фазах, которое приводит к появлению метастабильных капель. Выражение $[\partial \sigma / \partial R]$ определяет отличия в разных способах описания термодинамики сферической поверхности раздела. С помощью этого выражения для метастабильных капель вводится так называемая поверхность натяжения $[\partial \sigma / \partial R]_{R=\rho_r} = 0$ (ρ_r – радиус реперной разделяющей поверхности), на которой происходит скачок давления $P_\alpha - P_\beta = 2\sigma/R$ (уравнение Лапласа); $P_\alpha > P_\beta$, давление на границе жидкости изнутри отличается от давления пара снаружи. В случае плоской границы величина ПН не зависит от положения разделяющей поверхности – в этом случае изменения последней никак не влияют на площадь границы, поэтому в (1) отсутствует слагаемое $[\partial \sigma / \partial R] AdR$, так как для больших размеров капель $[\partial \sigma / \partial R] = 0$.

Соответственно, свободная энергия Гельмгольца открытой системы с искривленной границы, выражается как

$$dF = -P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta - SdT + \sigma dA + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR + \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i dN_i, \quad (2)$$

где s_c – число компонентов системы, μ_i – химический потенциал, рассчитанный на молекулу i -й компоненты, который должен быть постоянным во всей системе, если она находится в химическом равновесии, N_i – число молекул компонента i .

Уравнение (2) есть фундаментальное уравнение Гиббса для двухфазной системы и его можно рассматривать как уравнение, определяющее ПН σ на поверхности натяжения в открытой системе [3]: если известна свободная энергия F как функция объема, температуры, площади границы раздела и чисел молекул, то σ можно легко вычислить из соотношения

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V_\alpha, V_\beta, N}, \quad (3)$$

где символ N представляет набор чисел N_1, N_2, \dots, N_s . Отсюда выделяя вклад F_b переходной области системы, определяемый как $F_b = F - F_\alpha - F_\beta$ имеем, что

$$F_b = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i + \sigma A, \quad (4)$$

где $N_b^i = N_i - N_\alpha^i - N_\beta^i$ – избыточное число молекул компонента i в переходной области по отношению к их числу N_α^i и N_β^i в сосуществующих фазах.

Избыточные величины, как F_b и N_b^i , в отличие от σ , зависят от положения разделяющей поверхности. Выбирая разделяющую поверхность так, чтобы сумма

$$\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i = 0, \quad (5)$$

то выражение (4) упрощается

$$F_b = \sigma A. \quad (6)$$

В случае однокомпонентной системы эта особая разделяющая поверхность играет важную роль в теории поверхностного натяжения и называется *эквимолекулярной* разделяющей поверхностью.

В литературе имеется четыре способа определений ПН в системах пар–жидкость для метастабильных капель [3, 4, 9]. Были предложены [3, 13] два механических способа введения ПН: 1) через работу, совершаемую системой при создании по-

верхности, и 2) через определение ПН на разделяющей поверхности, определяемой равновесием по отношению к *результатирующему моменту сил*. А также два термодинамических определения ПН: 3) по Гиббсу данная производная предполагала смещение положения разделяющей поверхности при всех фиксированных *внешних* параметрах системы [1, 4], и 4) по Кондо [3, 14] данная производная относилась к мысленному смещению разделяющей поверхности при фиксированном *концентрационном профиле* плотности.

Подробный перечень особенностей формулировок для каждого из этих четырех определений ПН в рамках теории МРГ дан в работе [15], см. также численные результаты в [9], подтверждающие числовые различия разных определений ПН.

Формально эти определения могут удваиваться при переходе от парожидкостной системы к системам твердое–пар и твердое–жидкость, так как для твердого тела Гиббс разделил процессы создания новой поверхности раздела фаз за счет механического возмущения/воздействия и химического процесса кристаллизации/растворения (соответственно, величины γ и σ) [1]. Помимо, этого активно используют понятия динамического поверхностного натяжения [3, 16, 17]. Такая ситуация говорит об отсутствии самого понятия изучаемого объекта, что делает невозможным его использования в условиях отсутствия прямого измерения ПН.

Речь идет о равновесных и динамических процессах распределения мобильных компонентов в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, композициях и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [18–24]. В этом случае ПН определяет характер пространственного распределения мобильных фаз внутри твердых остовов полидисперсных матриц. Для макроскопической системы жидкость–пар, вне зависимости от способа определения ПН, всегда предполагается использование экспериментальных значений ПН, поэтому сам способ определения ПН не является принципиальным. Но в отсутствие возможности прямых определений ПН, способ его расчета приобретает важное значение. Это относится к задачам о поведении малых капель в разных фазах [1–8, 25–28], и о поведении адсорбата в пористых материалах [4, 5, 18–24].

Обнаружение равновесных капель [9, 29, 30] качественно изменило ситуацию. Понятие “равновесные капли” включает в себя наличие строгого равновесия между окружающим паром и жидкой каплей при условии реализации трех частных равновесий: механического, теплового и химического. Эти условия для фазового равнове-

сия были получены Гиббсом для макроскопических фаз [1]. То есть в равновесных каплях в изотермических условиях ($T = \text{const}$) реализуется равенство внутренних давлений пара и жидкости $P_\alpha = P_\beta$, а также равенство химических потенциалов $\mu_\alpha = \mu_\beta$. В равновесных каплях отсутствует понятие поверхности натяжения, как поверхность, на которой реализуется скачок давления по уравнению Лапласа.

Равновесные капли запрещены в классической термодинамике. Их обнаружение равновесных капель указало на принципиальную ошибку в классической термодинамике для поверхностных явлений и малых систем и построенных на ее основе статистических теориях искривленных поверхностей. Позже было выяснено [9], что эта ошибка связана с нарушением использования экспериментальных данных о временах релаксации процессов переноса импульса τ_p и массы τ_m . В общем случае всегда выполняются следующие соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы: $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_m$. Сегодня везде в классической и статистической термодинамике для искривленных границ раздела неявно используется допущение о $\tau_p \gg \tau_m$. Тогда как в реальных условиях реализуется обратное соотношение времен релаксаций $\tau_p \ll \tau_m$.

На основе равновесных капель было дано единственное определение ПН, которое пригодно для всех трех типов границ раздела фаз в трехагрегатной системе [31, 32]. Этот единый корректный способ расчета ПН равновесных систем по термодинамическому определению Гиббса через избыток свободной энергии включает в себя следующие требования (одинаковые для любой кривизны границы раздела фаз!):

1) объемные состояния сосуществующих фаз должны удовлетворять строгому равенству на химические потенциалы (теория Янга–Ли [33–35] для системы пар–жидкость и симметричные соотношения Ландау с участием твердых фаз [36]); это исключает понятие метастабильности,

2) фазовое равновесие удовлетворяет трем частным равновесиям: механическому, тепловому/энергетическому и химическому,

а также дополнительные требования для границы:

3) такие же три типа частных равновесий внутри каждой точки переходной области (этот пункт невозможен в термодинамике, т.к. она не оперирует состояниями границы, и этот пункт также отсутствует во всех ранее вводимых определениях ПН в микроскопической теории),

4) отсутствие избыточной адсорбции молекул в переходной области (для смеси это означает использование стандартного условия Гиббса – сум-

ма по компонентам для произведения химического потенциала компонента на его избыточную концентрацию равны нулю).

Фактически в работах [31, 32] был предложен подход, чтобы выяснить насколько термодинамическое определение Гиббса является необходимым и достаточным для расчета ПН (т.е. без учета специфики механических свойств вакансий). Или может ли ПН быть однозначной термодинамической функцией своих термодинамических параметров состояния фаз и переходной области. Этот подход качественно отличается от классического термодинамического определения ПН [1–10] тем, что на переходную область переносится требование выполнения соотношения для времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые отсутствуют как в классической термодинамике (оперирующей для искривленных границ уравнением Лапласа), так и в статистической термодинамике (подробнее, см. ниже) [3, 7, 9]. Такая специфика МРГ приводит при расчете ПН к использованию средних величин локальных химпотенциалов и давлений внутри локальных областей границы, а не их тензорных компонентов. Однако, полученные в работе [37] результаты по анализу термодинамического определения ПН показали, что для равновесных капель также проявляется неоднозначность способа расчета ПН, как и в метастабильных каплях.

В данной работе обсуждается неоднозначность определений ПН в подходе [31, 32] и дается общее определение ПН для произвольных по форме границ раздела фаз. Для решения данного вопроса привлечена молекулярно-статистическая теория на основе модели решеточного газа (МРГ) [9, 18, 34, 35, 38], которая единственная из всех теорий статфизики обеспечивает равноточное описание трех агрегатных состояний вещества [39], включая три типа границ раздела фаз. МРГ является наиболее распространенной при исследовании фазовых состояний веществ и с ее помощью получены наиболее важные результаты по теории фазовых переходов, включая критические области парожидкостной системы [40–45]. Данная модель давно и активно применяется при исследовании плоских границ раздела фаз [38, 46–51]. Позже в рамках МРГ были разработаны подходы для описания искривленных поверхностей (сферические и цилиндрические капли) [9, 29, 30, 52, 53], а также для описания искривленных границ раздела пар–жидкость, имеющих сложную геометрию, в трехагрегатных системах [18, 54, 55].

Таким образом, центральным вопросом данного анализа является причина неоднозначностей определения ПН, как термодинамической функции в подходе [31, 32], а также какие возможности существуют сегодня в статфизике для корректного расчета равновесного ПН. В разделе

2 кратко излагается МРГ и выражения для концентрационного профиля и избыточной свободной энергии. Далее рассмотрена связь ПН с индивидуальными вкладами частиц в свободную энергию неоднородной системы (раздел 3), и специфика МРГ (раздел 4), объясняющая суть неоднозначности определения ПН и его реальную природу. В разделе 5 обсуждаются возможности других методов статфизики для расчета равновесного ПН. Обсуждение вопроса о корректности расчетов в настоящее время существующими методами статфизике дано в разделе 6. Для простоты рассматривается чистая жидкость (обобщение обсуждаемых подходов на смеси демонстрируется во многих работах [1–9, 18]).

2. ОСНОВЫ МРГ

В работе [37] в расчетах использовался простейший вариант МРГ [34, 35, 38] с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазикристаллическом приближении (КХП) на жесткой решеточной структуре с числом соседей z . При фиксированной температуре T рассматривалась двухфазная система, состоящая из капли радиусом R с границей раздела пар–жидкость и окружающего пара (плоской границе раздела фаз отвечает предельный случай $R \rightarrow \infty$) [9]. Переходная область границы разделяется на мономолекулярные слои шириной λ однородные по своим свойствам (λ – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Эти слои нумеруются индексом q , где q – номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq k$, здесь k – ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = k$ отвечает пару).

Структуру флюида в объемной фазе будем характеризовать набором величин z_{qp}^* , обозначающих числа ближайших соседних узлов слоя p вокруг узлов слоя q ; $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}^* = z$. Общий баланс узлов связей между соседними молекулами запишется в виде $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) = z$. Для сферических капель в термодинамической версии модели структурные числа для искривленной решетки $z_{qp}(R)$ выражаются через аналогичные числа для плоской решетки z_{qp}^* в виде поправок, зависящих от радиуса монослоя в переходной области [9, 29]

$$\begin{aligned} z_{q < p}(R) &= z_{qp}^*, \\ z_{q > p}(R) &= z_{qp}^* [1 + 1/(R + q - 1)], \\ z_{q=p}(R) &= z - z_{q < p}(R) - z_{q > p}(R). \end{aligned} \quad (7)$$

В асимптотическом пределе больших капель все значения $z_{qp}(R)$ стремятся к своим пределам z_{qp}^* для плоской границы раздела.

Для анализа термодинамического определения ПН достаточно ограничиться случаем бинарной смеси решеточной системы, в которой компонентами являются молекулы А и вакансии V, отвечающие чистому флюиду. Молекулярные распределения частиц сорта А (и соответственно вакансий V, $\theta_q^V = 1 - \theta_q^A$) задаются плотностями θ_q^A частиц А в слое q , $1 \leq q \leq \kappa$, которые описываются в КХП следующей системой уравнений

$$\beta v_0 P = \theta_q^A / (1 - \theta_q^A) \prod_{p=q-1}^{q+1} [1 + t_{qp}^{AA} x_{AA}]^{z_{qp}(R)}, \quad (8)$$

где t_{qp}^{AA} – условная вероятность нахождения частицы сорта А в ячейке слоя p рядом с другой частицей А в ячейке слоя q : $t_{qp}^{AA} = \theta_{qp}^{AA} / \theta_q^A = 2\theta_p^A / [\delta_{qp}^{AA} + b_{qp}^{AA}]$, $\delta_{qp}^{AA} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_q^A - \theta_p^A)$, $b_{qp}^{AA} = \{[\delta_{qp}^{AA}]^2 + 4x_{AA}\theta_q^A\theta_p^A\}^{1/2}$, θ_{qp}^{AA} – вероятность нахождения пары частиц АА на соседних ячейках монослоев q и p соответственно; P – давление в системе; $x_{AA} = \exp\{-\beta \epsilon_{AA}\} - 1$, $\beta = (R_B T)^{-1}$, R_B – газовая постоянная, ϵ_{AA} – энергия взаимодействия пары частиц АА, описываемая потенциальной функцией Леннарда-Джонса. Взаимодействия с вакансиями равны нулю $\epsilon_{AV} = \epsilon_{VA} = 0$. Нормировочные соотношения для пар записываются как $\sum_{j=A}^V \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$.

Система уравнений (8) относительно локальных плотностей θ_q^A представляет собой концентрационный профиль границы пар–жидкость. Она строится из условия равенства химического потенциала μ_A частиц А во всех слоях $1 \leq q \leq \kappa$. Объемные состояния фаз, это уравнения (8) с z одинаковыми типами узлов, служат граничными условиями системы (8). В МРГ вводятся одночастичные вклады v_q^i в свободную энергию F компонента i на узлах типа q неоднородной системы с границей раздела фаз. Разность этих вкладов $v_q^A - v_q^V = \beta^{-1} \ln(\beta v_0 P)$ включает в себя статсуммы внутренних движений компонентов i и химические потенциалы [38], для вакансий $v_q^V = 0$. Или в уравнениях (8) величина $v_0 P$ фиксирует значение химического потенциала вещества в разных слоях q .

В объемной фазе в нормированном виде на один узел системы свободная энергия решеточной системы запишется как $F/N = \sum_{i=1}^s \mu_i \theta_i$, где θ_i – мольная доля частиц компонента i в однородной фазе, $N = \sum_{i=1}^s N_i$. В решеточной системе имеется $s = s_c + 1$ компонентов за счет включения

в их число вакансий, которые являются частицами сорта $i = s$. Вакансиям отвечает химпотенциал вакансий μ_s ($\mu_s = -Pv_0$, где v_0 – объем ячейки).

Размерность системы уравнений (8) относительно локальных плотностей θ_q^i равна числу слоев $(\kappa - 2)$ переходной области между паром и жидкостью. Она решается итерационным методом Ньютона при заданных значениях плотности пара для $q = 1$ и жидкости для $q = \kappa$. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме и равновесное давление в системе P определялись с помощью построения Максвелла [34, 35, 38].

Зная решение уравнений на концентрационный профиль можно рассчитать величины ПН. В работах [56, 57] получено, что в нормированном виде свободная энергия переходной области может быть записана как

$$F/N = \sum_{q=1}^{\kappa} \sum_{i=1}^s M_q^i(k) \theta_q^i, \quad (9)$$

где число узлов N относится узлам переходной области, состоящей из κ монослоев, $1 \leq q \leq \kappa$. Величины $M_i(k)$ в (9) характеризуют вклады компонентов i в свободную энергию объемной фазы ($q = 1$ и κ) и этих же компонентов в локально неоднородных областях q границы, через которые идет расчет ПН. Для сферических капель в каждом монослое q величины $z_{qp}(R)$ (7) зависят от радиуса капли R (ниже символ R в $z_{qp}(R)$ для простоты опускается). Символ k относится к указанию способа получения функции $M_q^i(k)$: $k = 1$ – перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом, $k = 2$ – дифференцированием по мольной доли частиц сорта i при фиксированном числе узлов типа q , или $k = 3$ – переменном числе узлов типа q [57]. Все виды функции $M_q^i(k)$ в (9) связаны с химическими потенциалами компонентов системы в (2), (3) и (5), и анализ этих связей позволяет выявить связь функций $M_q^i(k)$ с ПН на основе термодинамического определения ПН [31, 32].

Тогда на основе определений [15, 31, 32] в работе [37] получено следующее выражение для избыточной свободной энергии F_b (5) в МРГ, непосредственно связанной с ПН по формуле (6):

$$A\sigma = \frac{1}{F_{p^*}} \sum_{i=1}^s \left(\sum_{q \leq q^*} F_q (M_q^i(k|R) - M_q^i(k|R)) \theta_q^i + \sum_{q > q^*} F_q (M_q^i(k|R) - M_{\kappa}^i(k|R)) \theta_q^i \right), \quad (10)$$

где величины F_q – нормированные веса узлов типа q в пределах переходной области, символ q^* относится к реперной разделяющей поверхности:

$$1) \quad M_q^i(1) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \\ + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii} \hat{\theta}_{qp}^{ik}}{(\theta_q^i)^2 \theta_{qp}^{ki}}, \quad (11)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} = \theta_{qp}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{AA}),$$

$$2) \quad M_q^i(2) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \\ + kT \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{iV}}{\theta_q^i}, \quad (12)$$

$$3) \quad M_q^i(3) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \\ + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii}}{\theta_q^i \theta_p^i}. \quad (13)$$

Также возможен случай $k = 2^*$ с другой формой записи логарифмического сомножителя в (12) в виде $\ln \hat{\theta}_{qp}^{iV} / (\theta_q^i \theta_p^V)$ [37].

В качестве реперной разделяющей поверхности в равновесной системе для плоской или искривленной границы используем эквимолекулярную поверхность, лежащую в монослое q^* и определяемую как

$$\sum_{q \leq q^*} F_q(\theta_q^A - \theta_1^A) + \sum_{q > q^*} F_q(\theta_q^A - \theta_\kappa^A) = 0. \quad (14)$$

При $q \leq q^*$ находятся слои с повышенной плотностью, при $q > q^*$ – слои с пониженной плотностью. Вклад каждого монослоя выражается через весовые функции $F_q = N_q/N$, $N = \sum_{q=2}^{k-1} N_q$, $2 \leq q \leq \kappa - 1$.

3. АНАЛИЗ НЕОДНОЗНАЧНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ПН

Сравнения ПН в расчетах [37] проводились при одинаковом состоянии сосуществующих фаз и одном и том же концентрационном профиле плотности. Расчеты [37] показали, что все функции $M_q^i(k)$, $k = 1, 2, 2^*, 3$, приводят к разным температурным зависимостям ПН для плоской границы и к разным изотермическим размерным зависимостям для сферических капель разного радиуса.

Получаемые величины ПН зависят от вида функций $M_q^i(k)$, поэтому обсудим как эти функции появляются в формуле (10) для ПН по термодинамическому определению. Сами $M_q^i(k)$ есть локальные парциальные вклады в свободную энергию. Они формально представлены в (9) как

аналоги химических потенциалов в решеточной системе. Перепишем формулу (10) в виде ее слагаемых по компонентам А и V, и введем понятие локального химического потенциала $\mu_q^A(k) = M_q^A(k) - M_q^V(k)$,

$$A\sigma = \frac{1}{F_p} \left(\sum_{q \leq q^*} F_q (\mu_q^A(k) - \mu_1^A(k)) \theta_q^A + \sum_{q > q^*} F_q (\mu_q^A(k) - \mu_\kappa^A(k)) \theta_q^A + \sum_{q \leq q^*} F_q (M_q^V(k) - \mu_1^V) + \sum_{q > q^*} F_q (M_q^V(k) - \mu_\kappa^V) \right). \quad (15)$$

В объемных фазах $\mu_1^A(k) = \mu_\kappa^A(k) = M_A(k) - M_V(k) = \mu_A$ (μ_A – химпотенциал компонента А) и $\mu_1^V(k) = \mu_\kappa^V(k) = \mu_V$ (μ_V – химпотенциал вакансий). Отметим, что в объемной фазе разности функции $M_A(k) - M_V(k)$, $k = 1, 2, 2^*, 3$, имеют одно значение, независящее от способа построения этих функций (от индекса k):

$$\mu_A = v_A + kT \ln(\theta_A/\theta_V) + \frac{zkT}{2} \ln \left[\frac{\hat{\theta}_{ii}(\theta_V)^2}{\hat{\theta}_{VV}(\theta_i)^2} \right] = \\ + v_A + kT \ln(\theta_A/\theta_V) + zkT \ln [t_{AV}/t_{VV}]. \quad (16)$$

Первое равенство (16) отвечает вариантам построений $k = 1$ и 3 , второе равенство (16) отвечает $k = 2$, и оно же может быть представлено в эквивалентной форме для варианта $k = 2^*$ через отношения $\ln(t_{qp}^{AV} \theta_p^V) / (t_{qp}^{VV} \theta_p^V)$.

Однако для переходной области границы функции $M_q^i(k)$ ведут себя по-разному. Для функции с $k = 1, 2, 2^*$ имеем

$$\mu_q^A(1) = v_q^A + kT \ln(\theta_q^A/\theta_q^V) + \\ + kT \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln(t_{qp}^{iV}/t_{qp}^{VV}) = \mu_q^A(2) = \mu_q^A(2^*) = \mu_A,$$

тогда как $\mu_q^A(3) \neq \mu_A$. Это автоматически приводит к соответствующим различиям в рассчитываемых ПН между вариантом $k = 3$ и вариантами $k = 1, 2, 2^*$. Однако и между собой все варианты $k = 1, 2, 2^*$ отличаются друг от друга.

Из формулы (15) непосредственно видно, что в силу $\mu_q^A(1) = \mu_q^A(2) = \mu_q^A(2^*) = \mu_A$ первые два слагаемые с локальными плотностями обращаются в ноль, и получаются разные выражения для ПН, связанные только с вкладами вакансий через функции $M_q^V(1)$, $M_q^V(2)$ и $M_q^V(2^*)$. То есть выражение (15) демонстрирует, что для чистой жидкости с эквимолекулярной разделяющей поверхностью

получаются разные величины ПН, зависящие от вида функций $M_q^V(k)$ для вакансий.

Разности функций $M_q^A(3) - M_q^V(3)$ в $\mu_q^A(3)$ не обращают в ноль слагаемые в (15) перед локальными плотностями θ_q^A : $\mu_q^A(3) = v_q^A + kT \ln(\theta_q^A/\theta_q^V) + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{AA} \theta_q^V \theta_p^V}{\hat{\theta}_{qp}^{VV} \theta_q^A \theta_p^A} \neq \mu_A$. Поэтому ПН зависит как от функций $M_q^V(3)$, и от $M_q^A(3)$.

Разные функции $M_q^i(k)$ связаны с разными видами производных при выделении эффективных одночастичных вкладов из свободной энергии (9). Величина ΔF определяется однозначно значениями T и плотности. Значит, неоднозначность зависит от связи функций $M_q^i(k)$ с химпотенциалом μ_A , который был заложен в основу при построении уравнений на концентрационный профиль (8). Выше показано, что в (15) функции $M_q^i(k)$ согласованы с μ_A через разность $M_q^A(k) - M_q^V(k) = \mu_A$ для $k = 1, 2, 2^*$.

Но для $k = 3$ такая же разность $M_q^A(3) - M_q^V(3) \neq \mu_A$ не согласована с μ_A . Поэтому для $k=3$ условие $\mu_A N_b^A = 0$ (5) не выполняется. Процедура построения функций $M_q^i(k=3)$ введена по аналогии с объемным химпотенциалом μ_i , и она дает зависимость ПН как от вкладов реальных частиц А $M_q^A(k=3)$, так и от функций $M_q^V(k=3)$ для вакансий. Данная ситуация получается из-за того, при определении производных $M_q^i(k=3)$ [57] при варьировании числа узлов N_q величины N_p для числа узлов другого типа остаются фиксированными. В макрофазе эта зависимость от соседних узлов другого типа автоматически снимается по мере роста узлов фазы.

Полученные в работе [37] разные значения величин ПН по термодинамическому определению Гиббса (6) или (10) указывают на неоднозначность понятия ПН как строго термодинамической функции (ТФ) при заданных внешних одинаковых параметрах системы, характеризующих процесс расслаивания как функции температуры. Это означает, что ПН не является чисто термодинамической характеристикой системы.

4. СПЕЦИФИКА МРГ И ПРИРОДА ПН

Множественность величин ПН при одинаковых состояниях фаз и переходных областей связана с использованием разных функций $M_q^i(k)$, которые появляются при разных способах их по-

строения [56, 57]. В основе МРГ лежит формальное представление свободного элемента объема ячейки в виде вакансий как дискретного компонента решеточной структуры. Общее число компонентов равно $s = s_c + 1$ (где s_c – число реальных компонентов изучаемой системы). Специфика МРГ для разных компонент системы состоит в том, что разные производные имеют разный физический смысл [56, 57].

Для реальных компонент производные от ΔF по парциальным плотностям для отдельных типов узлов дают соответствующие локальные химические потенциалы компонентов i , а для вакансий производные относятся к механическим характеристикам. В объеме $\partial F/\partial N_s = -P$ соответствует давлению, часто называемого давлением расширения, а для переходной области среднему локальному давлению $\partial \Delta F/\partial N_q^s = -P_q$.

Данное различие приводит к тому, что производная $\partial \Delta F/\partial \theta_q^i = M_q^i(k) - M_q^s(k)$ выражается в виде разности двух функций $M_q^i(k)$, для $k = 1, 2, 2^*$, $1 \leq i \leq s_c$. С точки зрения изменения состояния занятости узлов МРГ следует, что производная от ΔF по частицам А при $k = 1, 2, 2^*$ отвечает варьированию числа частиц А при фиксированном числе узлов N_q за счет обмена с вакансиями. Эта схема отвечает условию самосогласованного описания кинетики и равновесия в кинетических процессах [38].

В то же время для производной от ΔF по плотности вакансий θ_q^V (для компоненты $i = s = V$) необходимо использовать другую производную, связанную с одновременным изменением числа частиц V и общего числа узлов N_q типа q [57]. Этот путь приводит к появлению функций $M_q^i(k=3)$. То есть этот тип производных определен только для вакансий, для которых он определяет среднее локальное давление внутри переходной области в монослое q . Если этот же тип производных использовать для реальных частиц А и даже для их разностей с вакансиями, то они также никак не связаны с химпотенциалом частиц μ_A . В итоге, функции $M_q^i(k=3)$ никак не связаны с кинетикой перераспределения частиц в фиксированном объеме, хотя для макрофаз $M_A(3) - M_V(3) = \mu_A$. Получается, что формальный перенос определения для химпотенциала μ_A на локальный химпотенциал $\mu_q^A(3)$ не является корректным из-за фиксации числа соседей $N_{p \neq q}$ типа p (не участвующих при взятии производной по N_q^s и N_q). Поэтому производная от ΔF по плотности вакансий ($k=3$) является аналогом деформационных изменений.

Таким образом, равновесная величина ПН имеет сложный характер – реальная природа ПН не является чисто термодинамической. По своему введению в термодинамику (1) и (2) величина ПН является механической характеристикой, как и предполагали в самом начале до появления термодинамики, но реализуемой при условиях строгого фазового равновесия сосуществующих фаз пара и жидкости. Эти условия непосредственно связаны с термодинамикой фазовых переходов, сформулированные позже Гиббсом, и их тремя частными равновесиями.

Для получения равновесного значения ПН необходимо удовлетворять соотношению времен релаксаций импульса и массы $\tau_p \ll \tau_m$, которое согласуется с экспериментальными данными. Т.е. это обратное соотношение времен релаксаций между процессами переноса для импульса и массы, которое было введено для метастабильных капель в термодинамике Гиббса. Учитывая требования (1)–(4) во Введении и тот факт, что ПН является механической характеристикой, эти два положения вместе обеспечивают получение равновесного значения ПН.

Они соответствуют определению ПН данному в первых работах по равновесным каплям [9, 29, 30] (на базе того, что вакансии отражают механические свойства системы), но без четкой формулировки требований по описанию состояния переходной области, указанных в пунктах (1)–(4) во Введении. В итоге, получается следующее выражение для равновесного ПН

$$4) \quad A\sigma = \frac{1}{F_{p^*}} \left(\sum_{q \leq q^*} F_q (\mu_q^V - \mu_1^V) + \sum_{q > q^*} F_q (\mu_q^V - \mu_{\kappa}^V) \right), \quad (17)$$

здесь функции $\mu_q^V = M_q^V$ (3) определены в (13) с $v_q^V = 0$ для любого q .

Любое отклонение системы от состояния равновесия будет приводить к неравновесным ПН, так как величина давления и/или ПН однозначно определяется текущими значениями корреляторов, рассчитанными по равновесным или неравновесным моделям [58].

5. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПН

Требования (1)–(4), указанные во Введении для получения корректных величин равновесных ПН, относятся ко всем методам статфизики. Разработка молекулярной теории границы пар–жидкость началась с работ [59, 60], в которых был сделан переход к конечной ширине переходной области границы по сравнению с математической поверхностью в термодинамике Гиббса. С середины прошлого столетия начались работы по статфизике (см. монографии [3, 7]). Для интерпретации ПН привлекаются все ее методы: тео-

рия капиллярности [7, 61, 62], метод ИУ [3, 7, 63–67] и его упрощенная версия без эффектов корреляции – метод функционала плотности [68–71], метод МД [72, 73] (и Монте-Карло (МК) [63]) и МРГ [9, 29–32, 74, 75] (см. выше).

Из-за больших вычислительных проблем с использованием интегральных уравнений широкое распространение получили теория капиллярности ван-дер-Ваальса и метод функционала плотности. Сегодня все большее число работ выполняется методом МД. Сложности использования метода МД для расчета характеристик капель были указаны в работе [73]. Перечисленные молекулярные методы дают сильно отличающиеся результаты, поэтому термодинамический подход как и раньше остается основным для практических оценок энергии образования зародышей в кинетике фазовых переходов первого рода [1–10].

Ключевым вопросом расчета ПН является расчет свободной энергии F . Данная характеристика является одной из наиболее трудоемкой для практических задач в силу сложности ее расчета, наряду с расчетом химического потенциала [76–81], которые необходимы для расчета ПН по термодинамическим связям (4)–(6). Технически это связано с тем, что современная теория жидкого состояния построена на методе корреляционных функций (КФ) [76–83]. Соответствие теории ИУ пунктам (1)–(4) отражено в анализе подходов к расчету ПН в работе [15]. В теории ИУ никогда не обсуждалось прямое использование термодинамического определения для ПН (6) (см. также [7, 77]). Это связано с большими проблемами расчета химического потенциала даже в объемной фазе – расчет должен осуществляться по методике Кирквуда с использованием параметра включения взаимодействия [76, 77]. Либо требуются значительные усилия для выхода непосредственно на расчет свободной энергии [78, 79]. В цепочке уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона [76, 77, 82, 83] хипотенциал не фигурирует в явном виде. Тем более, что для реализации определения (6) нужно требовать еще большего: выполнения постоянства химического потенциала внутри переходной области. Отметим, что разные технические подходы в теории ИУ через теорему вириала и цепочку Боголюбова [7, 77, 82, 84–86] при использовании механического определения ПН приводят к эквивалентным результатам [7]. Этот означает, что нет никакого соответствия между численными методиками теории ИУ и требованиями (1)–(4), так как молекулярно-статистические теории [3, 7, 9] основаны на существовавших термодинамических подходах, и все они приводят к метастабильным состояниям капель. Такая сложившаяся практика существует до настоящего времени. Другой проблемой теории ИУ является сложность решения самих ИУ, что вызвало необходимость упро-

щения численных техник и, в частности, использования для неоднородных границ раздела фаз идею метода функционала плотности [68–71], в котором отсутствуют эффекты корреляции взаимодействующих молекул.

Близкая ситуация сложилась с техниками расчета в методе МД и МК, которые являются пространственными методами статфизики для расчета ТФ многих систем. По своей сути, оба метода не оперируют напрямую со статистическими суммами, а работают с пространственными распределениями молекул. В известной мере они аналогичны методу КФ и отличаются от него способом генерации распределений молекул в пространстве и последующими процедурами усреднений. Существующие пособия по расчетам методами МД сконструированы на основе информации о процедурах усреднениях прошлого века (см. например, [87]), в которых не отражены принципиальные результаты термодинамики о необходимости учета времен релаксаций процессов переноса импульса и массы [9]. Это делает их заведомо непригодными для расчета величин ПН. Такое же некорректное отношение дается к процедурам расчета свободной энергии, а для расчета химического потенциала в [87] вообще не нашлось никаких процедур усреднений.

При обсуждении того, как выполняются требования (1)–(4), в других методах следует различать потенциальные возможности каждого из методов и их практические версии, присутствующие в литературе. С формальной точки зрения каждый из методов статфизики в принципе способен дать полное согласие с указанными требованиями. Это обусловлено тем обстоятельством, что все методы статфизики “работают” с полным фазовым пространством координат и импульсов (или энергии), а конкретные варианты расчетов сводятся к постулируемым правилам усреднений в фазовом пространстве. На этом этапе происходит главное загромождение информации при построении средних величин, через которые выражаются сначала корреляционные функции, а затем при последующих усреднениях и ТФ.

На практике развитие всех методов расчета происходит путем сопоставления с ранее существовавшими теориями (в том числе ориентированы на классическую термодинамику) и другими методами расчета (в частности, с теорией неидеальных газов и жидкости в суперпозиционном приближении [76, 77, 88]). Так для алгоритмов метода МК в литературе известны подходы [89, 90], в которых напрямую строились энергетические распределения, через которые выходят на расчет свободной энергии, но они не получили широкого распространения из-за большой затраты времени (см. последние версии МК [91, 92]). Однако при переходе к расчету ПН и свойств ма-

лых капель в стохастические методы [92] и ИУ [7, 66] вводят термодинамические представления (как правило, это уравнение Лапласа), которые искажают суть расчетов.

Такие искажения вносились в теории капиллярности, методу функционала плотности и стохастическим методам Монте-Карло и молекулярной динамики для всего диапазона радиусов капля. Они наглядно проявляются через размерные зависимости ПН $\sigma(R)$ от размера капли R во всех имеющихся работах. С этой целью был сформулирован критерий $\sigma(R)/\sigma(\text{bulk}) = 1$ [93], разделяющий класс решений на профиль плотности (8), относящихся к равновесным каплям, от метастабильных капель: если превышение рассчитанных величин ПН $\sigma(R)$ относительно указанной линии превосходит точность расчета $\sigma(R)$, то это указывает на несоответствие метода расчету равновесных характеристик, и относится к метастабильным каплям. Данное свойство относится к любым техникам расчета равновесных и метастабильных капель.

В заключение отметим, что в МРГ также существуют потенциальные возможности для повышения точности расчетов ТФ и учета молекулярной специфики молекул в модифицированных версиях флюида. При переходе от рассмотренного простейшего варианта МРГ к более точным моделям двухфазных систем и их ПН, отражающим учет внутренних движений молекул, ангармонизм колебаний, мягкость решетки и т.д., есть проблемы расчета свободной энергии [80, 81], которые требуют разработки новых численных алгоритмов. Анализ дискретных распределений молекул на основе КФ в МРГ проводится много проще, и здесь проблему неоднозначности расчета ТФ исследовать легче (эти вопросы рассмотрены в работах [80, 81].) Это означает, что в настоящее время нет готовых методик расчета равновесного ПН, совмещающих выполнение требований (1)–(4) с корректным микроскопическим описанием флюида.

6. ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема неоднозначности определения равновесного ПН существует с момента построения термодинамики искривленных границ. Введение Гиббсом уравнения Лапласа для описания механического равновесия между сосуществующими фазами, с его приоритетным влиянием по сравнению с химическим равновесием, привело к появлению метастабильных капель, а также к множественности определений на положение разделяющей поверхности, на которой происходит скачок давлений в уравнении Лапласа. Первоначальные трактовки ПН как механической характеристики были ошибочными, т.к. основывались на использовании уравнения Лапласа, которое

искажает природу переходной области, вводя гипотетическую инородную пленку [9, 58].

Эта проблема так и не была решена до обнаружения равновесных капель, которые отвечают строгому фазовому равновесию. Существование строго равновесных капель позволило поставить вопрос о реализации чисто термодинамического определения ПН по Гиббсу, как избыток свободной энергии за счет наличия границы [31, 32]. Однако, анализ такого подхода показал [37], что ПН не является чисто ТФ параметров состояния сосуществующих фаз и переходной области. Это следует из того, что неоднозначность термодинамического определения ПН: 1) определяется видами вкладов (функции $M_q^i(k)$) компонентов i в свободную энергию системы (9) за счет разных процедур k их введения при сохранении идентичности состояний системы с химпотенциалом μ_A и профилем переходной области с избытком N_b^A (4) для $k = 1, 2, 2^*$; а также тем, что 2) использование аналога локального химпотенциала μ_q^A (3) по аналогии с макрофазами дает включение в величину ПН вкладов от реальных частиц M_q^A (3) и от вакансий M_q^V (3).

Анализ понятия равновесного ПН на границе раздела пар–жидкость показал, что равновесное ПН является механической характеристикой, рассчитанной при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического). Термодинамическое определение выражения для ПН как избыток свободной энергии является необходимым, но не достаточным условием. Дополнительно требуется учитывать, что ПН является механической характеристикой, и это свойство должно рассчитываться с учетом соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые соответствуют экспериментальным данным ($\tau_p \ll \tau_\mu$). Искажение данного соотношения ($\tau_p \gg \tau_\mu$) приводит к появлению метастабильных капель, которые связаны с искусственным введением в модель границы инородной пленки через уравнение Лапласа, что искажает реальные свойства системы. Вместо монотонного изменения свойств молекул внутри переходной области, однозначно связанных с монотонным изменением их плотности от пара к жидкости, введение уравнения Лапласа означает появление скачка давления, что нарушает связи между локальными давлениями в реальной системе и ее химическим потенциалом. В итоге совместный учет того, что равновесное ПН относится к условию строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям и выполнению их соответствующих времен релаксаций, гарантирует

описание системы от искусственного искажения ее свойств.

В этом случае вместо уравнения (1) следует формально записывать элементарную работу dW , производимую системой при изменении ее объема (dV) и площади границы (dA), для двухфазной системы с плоской границей (то есть без указания двух разных давлений в сосуществующих фазах, так как $P_\alpha = P_\beta$, и отсутствует поверхность натяжения), но с указанием кривизны разделяющей эквимолекулярной поверхности, характеризующей радиусом R

$$dW = PdV - \sigma(R)dA(R). \quad (18)$$

В выражении (18) явным образом отражается, что и величина ПН, и площадь элемента поверхности dA зависят от кривизны границы. Для нахождения равновесного ПН нужно отказаться от формулы (10) и использовать уравнение (17), которое следует из рассмотрения вакансий как механической характеристики, являющейся аналогом давления (расширения) в объемной фазе.

Нарушение химического равновесия на границе раздела фаз приводит к появлению неравновесного ПН.

Проблема расчета ПН тесно связана с проблемой расчет свободной энергии, что до сих пор является достаточно сложной процедурой в любом методе статфизики. Полученные результаты о природе ПН следуют из простейшей модели статфизики – МРГ, которая обеспечивает наиболее корректное описание фазовых состояний и границ раздела фаз. Другие методы статфизики (теория ИУ, методы МД и МК) не позволяют обеспечить корректный расчет равновесного ПН с учетом требований (1)–(4). Эти методы до настоящего времени оперируют только с метастабильными каплями. Модифицированные версии МРГ с учетом мягкости решеточной структуры, внутренних движений и ангармонизма колебаний требуют разработки новых алгоритмов учета этих молекулярных особенностей [81].

Сформулированный критерий на размерную зависимость ПН каплей [93] отделяет равновесные значения ПН от неравновесных ПН, в том числе и метастабильных. Этот критерий дает возможность контроля за разработкой методик расчета равновесных ПН разными техниками статфизики.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.

2. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: 1957. 491 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. Джейкобс М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
7. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
8. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 416 с.
9. 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, 2018)
10. Физическая энциклопедия (в пяти томах). Том. 3. М.: изд-во Большая Российская Энциклопедия, 1992. С. 648.
11. Седов Л.И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.
12. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
13. Buff F.P. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 419.
14. Kondo S. // Ibid. 1956. V. 25. P. 662.
15. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
16. Rice O.K. // J. Phys. Chem. 1927. V. 31. P. 207.
17. Prigogine I., Defay R. // J. Chim. Phys. 1949. V. 46. P. 367.
18. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Наука, 2012. 624 с.
19. Carman P.C. Flow of Gases Through Porous Media, London: Butterworths, 1956.
20. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1962. 252 с.
21. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. [S.J. Gregg, K.G.W. Sing, Adsorption, Surface Area, and Porosity, Academic Press, London, 1982].
22. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984.
23. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Ленинград: Химия, 1988. 175 с.
24. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. С. 320.
25. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1945. 592 с.
26. Химическая энциклопедия (в пяти томах). Т. 3. М.: изд-во Большая Российская Энциклопедия, 1992. С. 590.
27. Воротынцев В.М. Наночастицы в двухфазных системах. М.: Изд-во Известия, 2010. 320 с.
28. Суздаlev И.П. Физико-химия нанокластеров, наночастиц и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
29. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. АН. Сер. химическая. 2009. № 11. С. 2127.
30. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Там же. 2010. № 4. С. 663.
31. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
32. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
33. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
34. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
35. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
36. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
37. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. В печати.
38. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело, М.: Наука, 1990.
39. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
40. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
41. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
42. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
43. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
44. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
45. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1981. 336 с.
46. Оно С. // Mem. Fac. Eng. Kyusgu Univ. 1947. V. 10. P. 195.
47. Lane J.E. // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
48. Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1134.
49. Товбин Ю.К. // Там же. 1983. Т. 45. № 3. С. 707.
50. Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К. // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
51. Смирнова Н.А. Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 334 с.
52. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
53. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 381.
54. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Докл. АН. Сер. физическая химия. 2008. Т. 422. № 1. С. 59.
55. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
56. Товбин Ю.К. // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
57. Товбин Ю.К. // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
58. Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
59. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.
60. Bakker G., Kapillarität und Oberflächenspannung, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VI, Harms Leipzig, Wien, 1928.

61. *Iwamatsu M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. L173.
62. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 515.
63. *Moody M.P., Attard P.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 6705.
64. *He S., Attard P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 2928.
65. *Oxtoby D.W., Evans R.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 7521.
66. *Аринштейн Э.А.* // ТМФ. 2006. Т. 148. № 2. С. 323.
67. *Аринштейн Э.А.* Вариационный принцип в теории функций распределения статистической физики. РХД. Москва-Ижевск. 2008 г.
68. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
69. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
70. *Вуков Т.В., Zeng X.C.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 3705.
71. *Вуков Т.В., Zeng X.C.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 10602.
72. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
73. *Жуховицкий Д.И.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 480.
74. *Appert C., Pot V., Zaleski S.* // Fields Institute Communications. 1996. V. 6. P. 1.
75. *Ebihara K., Watanabe T.* // Eur. Phys. J. B 2000. V. 18. P. 319.
76. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
77. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979.
78. *Arinshteyn E.A.* // J. Stat. Phys. (2011) 144: 831–845. <https://doi.org/10.1007/s10955-011-0275y>
79. *Аринштейн Э.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 947.
80. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
81. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2022. Т. 96. № 7. С. 923.
82. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
83. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
84. *Buff F.P.* // Zs. Electrochem. 1952. V. 56. P. 311.
85. *McLellan A.G.* // Proc. Roy. Soc. A, 1952. V. 213. P. 274.
86. *Narasima A.* // J. Phys. Soc. Japan. 1953. V. 8. P. 343.
87. *Abraham M.J., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., and the GROMACS Development Team, GROMACS User Manual version 2018, www.gromacs.org (2018).*
88. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
89. *Зряков И.Н., Болотин Н.К.* // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14. № 1. С. 63.
90. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
91. *Шевкунов С.В.* // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
92. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2019. Т. 81. № 3. С. 382.
93. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1436.