

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.12+536.77

**ТРИ ВИДА ДВУХФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАТЯЖЕНИЙ
РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ПАРА И ЖИДКОСТИ ВНУТРИ ЩЕЛЕВИДНОЙ
ПОРЫ С ШЕРОХОВАТЫМИ СТЕНКАМИ**

© 2021 г. Е. С. Зайцева¹, Ю. К. Товбин^{1,*}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2020 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Рассмотрены три вида двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками. Дано унифицированное описание этих поверхностей раздела фаз на базе модели решеточного газа, которая обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела. Недеформируемые стенки пор создают внешнее поле, влияющее на распределение молекул и формирующее адсорбционные пленки, обусловленные потенциалом взаимодействия адсорбат–адсорбент. Поверхностные натяжения (ПН) рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видов двухфазных границ раздела. ПН для границы твердое–флюид относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами, т.е. по связям между адсорбатом и адсорбентом. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” должно удовлетворять равенству химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Отличия, вносимые шероховатостью стенок, наиболее сильно наблюдаются для узких пор, и они уменьшаются по мере увеличения ширины поры. Шероховатость стенок меняет критические параметры расслаивания флюида на жидкость и пар. Рассчитанные величины ПН сопоставлены с аналогичными значениями для плоских стенок щелевидной поры. Получено, что ПН твердое–жидкость и твердое–пар близки друг к другу (их разница меньше на шероховатой поверхности, чем на плоской) и также примерно на порядок больше (по модулю) ПН жидкость–пар в центре поры. Локальные значения ПН пар–жидкость немонотонно меняются по мере удаления от стенки.

Ключевые слова: молекулярная теория, адсорбция, щелевидная пора, шероховатая стенка, расслаивание пар–жидкость, поверхностное натяжение пар–жидкость, поверхностное натяжение твердое–пар, поверхностное натяжение твердое–жидкость

DOI: 10.31857/S004418562102011X

ВВЕДЕНИЕ

Изучение характера распределения адсорбата внутри пор адсорбента играет важную роль как в интерпретации измеряемых равновесных характеристик адсорбции, так и при изучении динамических процессов переноса адсорбата [1–12]. В порах при температурах T ниже критической температуры T_c , зависящей от характерного размера поры, происходит расслаивание флюида [6]. В таких системах отсутствует влияние сил гравитации, а роль внешних сил играют потенциалы стенок пор. В работах [6, 13, 14] было показано, что характер состояния стенок пор играет важную роль в распределении адсорбата, и, главное, влияет на критические условия расслаивания пар–

жидкость и все термодинамические характеристики.

В работе [15] было начато детальное исследование свойств расслаивающегося флюида в узкой щелевидной поре с образованием мениска между сосуществующими фазами “пар в поре” и “жидкость в поре”. В щелевидных порах критическая температура расслаивания $T_c(H)$ зависит от ширины поры H . В системе связанных щелевидных пор (при наличии химического равновесия вещества внутри всей поровой системы) форма мениска зависит от локальных свойств систем трех фаз. В силу эквивалентности стенок поры мениск является симметричным относительно ее плоскости в центре [6, 16, 17]. При реализации расслаивания происходит переход от двухагрегатной системы к

треагрегатной системе с формированием границы раздела фаз в виде мениска [3–6]. В работе [18] авторами были впервые рассчитаны поверхностные натяжения (ПН) трех двухфазных систем, которые реализуются в данных условиях. Это ПН на границах раздела пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри щелевидной поры.

Следует подчеркнуть, что сама характеристика ПН твердое–флюид (пар или жидкость) в порах разного размера до настоящего времени практически не исследовалась. Традиционное микроскопическое описание процессов адсорбции проводится с учетом взаимодействия адсорбата со стенками поры без привлечения понятий о ПН между адсорбентом и адсорбатом – это молекулярные теории на основе атом-атомных потенциалов [6, 19–21]. Уравнения определяющие ПН твердое тело–мобильная фаза были получены в работе [22–24]. Они получены в рамках модели решеточного газа (МРГ), которая единственная позволяет рассматривать три агрегатных состояния вещества, и обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела фаз [6, 25–27].

Недеформируемые стенки пор, которые являются заведомо неравновесными, создают внешнее поле, влияющее на равновесное распределение молекул и формирующее адсорбционные пленки, обусловленные потенциалом взаимодействия адсорбат–адсорбент. Обычно этот случай трактуется как формирование адсорбционной пленки адсорбата на поверхности твердого тела/адсорбента под влиянием потенциала стенки. Изменение состояния адсорбата в поре (пар или жидкость) соответственно меняет и состояние адсорбционной пленки. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” должно удовлетворять равенству химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Уравнения для локальных значений ПН пар–жидкость в сечениях пор разной геометрии, включая и щелевидные, на базе МРГ были построены в [28].

В данной работе рассмотрены вопросы расчета ПН на трех видах двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость для щелевидных пор, имеющих шероховатые стенки. Этот фактор вносит изменения во все характеристики адсорбционной системы, в том числе и для всех трех ПН.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

В МРГ объем поры разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороной равной диаметру молекулы λ . Ячейкам присваивается по-

рядковый номер f и координаты положения поперек $1 \leq h \leq H$ и вдоль $1 \leq q \leq L$ поры, где H – ширина поры, L – длина транслируемого вдоль поры участка (координатам (h, q) отвечает порядковый номер f). Внутри переходной области поры ячейка с номером f характеризуется числом связей z_{fg} с соседними ячейками g из ближайшего окружения $f, g \in G(f)$ – области вокруг центрального узла f [15]. В работе использовалась примитивная кубическая решетка с координационным числом $z = 6$. По одной из осей пространства типы узлов f транслируются постоянными, а по двум другим выделяется участок сечения поры шириной H и длиной L с полным разбиением узлов по типам f . Таким образом, каждый узел f имеет два соседних узла того же типа $z_{ff} = 2$ и четыре соседних узла, различных по типу между собой и с центральным узлом $f, z_{fg} = 1, g \neq f$.

Уравнения МРГ для локальных распределений молекул в сильно неоднородных системах публиковались неоднократно [6, 13–18, 25]. Поэтому здесь упор сделан на особенностях, связанных с шероховатыми стенками поры.

Локальные плотности адсорбента A в переходной области шероховатой стенки между сосуществующими фазами, состоящей из κ монослоев: $1 \leq q \leq \kappa$, определяются при фиксированных плотностях фаз θ_L^A и θ_V^A и общем для системы давлении P_A^0 по уравнениям (объемные состояния двухфазной системы находятся стандартным образом [6, 25]):

$$\begin{aligned} \beta v_0 a_q P_A &= \theta_q^A \Lambda_q / (1 - \theta_q^A), \\ \Lambda_q &= \prod_{p=q-1}^{q+1} [1 + t_{qp}^{AA} x_{AA}]^{z_{qp}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где соседние монослои под номерами $p = 0$ и $\kappa + 1$ относятся к жидкости и пару соответственно; z_{qp} – числа пар, образуемых узлом q с узлами из монослоя p на плоской решетке; t_{qp}^{AA} – это условные вероятности, рассчитываемые как $t_{qp}^{AA} = 2\theta_p^A / [\delta_{qp} + b_{qp}]$, $\delta_{qp} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_q^A - \theta_p^A)$, $b_{qp} = \{[\delta_{qp}]^2 + 4x_{AA}\theta_q^A\theta_p^A\}^{1/2}$, $x_{AA} = \exp\{-\beta_1 \varepsilon_{AA}\} - 1$. Ширина переходной области κ является функцией от $(\beta_1 \varepsilon_{AA})$, $\beta_1 = 1/(RT_1)$, R – газовая постоянная.

Итогом первого этапа задачи является определение внутри переходной области концентрационного профиля частиц $A \{\theta_q^A\}_{q=1}^{\kappa}$ и вакансий $V \{\theta_q^V\}_{q=1}^{\kappa}$, $\theta_q^V = 1 - \theta_q^A$, а также профиль условных вероятностей $\{t_{qp}^{ij}\}_{q,p=1}^{\kappa}$, $i, j = A, V$, связанных друг с

другом через нормировки $\sum_{j=A,V} t_{qp}^{ij} = \theta_q^i$ и соотношения $\theta_q^i t_{qp}^{ij} = \theta_p^j t_{pq}^{ji}$.

Данные функции позволяют определить структуру адсорбента A с неоднородной поверхностью. Для этого вводятся вероятности того, что узел из монослоя q свободен для адсорбции и в его ближайшем окружении имеется $\{m_{qp}\}$ частиц адсорбента в соседних монослоях $p = q, q \pm 1$, $\Theta_q^V(\{m_{qp}\})$, и вероятности того, что пара соседних узлов из монослоев q и h свободны для адсорбции и в их ближайшем окружении имеется $\{m\}$ частиц адсорбента в соседних монослоях $p = q, q \pm 1$ и $k = h, h \pm 1$, $\Theta_{qh}^{VV}(\{m\})$ [29, 30]. Они описывают структуру шероховатой поверхности капли и зависят от ее радиуса и температуры, при которой она была получена. Функции $\Theta_q^V(\{m_{qp}\})$ и $\Theta_{qh}^{VV}(\{m\})$ описывают полное распределение узлов, доступных для адсорбции B , по их положению в пространстве и относительно частиц A , но не учитывают распределения по типам окружающих центральный узел других доступных для адсорбции B узлов.

В данной работе, чтобы сократить размерность решаемой задачи, будем использовать усредненную модель по константе Генри внутри каждого монослоя [30]. В этой модели шероховатой поверхности капли каждый тип узла, доступный для адсорбции, определяется только номером монослоя q , который однозначно задает множество чисел A в окружении узла по монослоям $\{\hat{m}_{qp}\}$, усредненных по монослою q для каждого соседа p в отдельности:

$$\hat{m}_{qp} = \sum_{\{m_{qp}\}} m_{qp} \Theta_q(\{m_{qp}\}) / \sum_q \sum_{\{m_{qp}\}} \Theta_q(\{m_{qp}\}). \quad (2)$$

При переходе к задаче на адсорбцию молекул B на шероховатой поверхности A в щелевидной поре полученные значения $\{\hat{m}_{qp}\}$ входят в выражение на связь локальных числовых плотностей θ_q^B адсорбата B в монослоях $q \leq H/2$ с давлением P^B газа B следующими уравнениями

$$a_0 P^B = \frac{\theta_q^B \prod_p [1 + t_{qp}^{BB} x_{BB}^{z_{qp} - \hat{m}_{qp}}]}{1 - \theta_q^B \exp\{\beta_2 Q_q\}}, \quad (3)$$

где $Q_q = \varepsilon_{BA} \sum_{p=q-1}^{q+1} \hat{m}_{qp} ; t_{qp}^{BB}$ — это условные вероятности, рассчитываемые по аналогии с t_{qp}^{AA} .

Число уравнений (3) равно числу монослоев в щелевидной поре, имеющих разное расположение относительно стенок пор, $1 \leq q \leq H/2$. Из них независимых уравнений $(H/2 - 1)$. Незвестными

в уравнениях (3) являются локальные числовые плотности θ_q , сумма которых с учетом их равных весов монослоев на плоской решетке дает среднюю числовую плотность B в поре: $\hat{\theta}^B = \frac{2}{H} \sum_{q=1}^{H/2} \theta_q^B$. Данный материальный баланс замыкает систему уравнений (3). Таким образом, всего независимых уравнений в системе $H/2$.

Поверхностное натяжение. ПН рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела. Для границы твердое — флюид в литературе очень часто допускается [31], что разделяющая поверхность находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. разделяющая поверхность относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами. В этом случае ПН запишется как [18]:

$$\sigma A = \sum_{h=1}^{H/2} [\mu_{h,q}^V - \mu_{H/2,q}^V], \quad (4)$$

где A — площадь единичной поверхности; у функции $\mu_{h,q}^V$ индекс $q = 1$ для границы твердое тело — жидкость и $q = L$ для границы твердое тело — пар и

$$\mu_{h,q}^V = \mu_f^V = -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right). \quad (5)$$

При таком определении ПН весь концентрационный профиль флюида дает вклад в адсорбционный избыток, определяющий величину ПН.

Выражение на локальное значение ПН пар — жидкость σ_h в монослое h параллельном поверхности стенки поры имеет вид [28]:

$$\sigma_h A = \sum_{q=2}^{\rho_h} [\mu_{h,q}^V - \mu_{h,1}^V] + \sum_{h=\rho_h+1}^{L-1} [\mu_{h,q}^V - \mu_{h,L}^V], \quad (6)$$

где ρ_h — положение эквимолекулярной границы в монослое h .

За границу раздела фаз принимается традиционная для термодинамики эквимолекулярная поверхность [27, 31], которая строится на основе профилей плотностей $\{\theta_f^A\}$ в переходной области щелевидной поры [28]. Положение каждой точки ρ_h эквимолекулярной поверхности определяется по материальному балансу в монослое h :

$$\sum_{q=1}^{\rho_h} F_{q|h}(\theta_{h,1} - \theta_{h,q}) = \sum_{q=\rho_h+1}^L F_{q|h}(\theta_{h,q} - \theta_{h,L}), \quad (7)$$

где $F_{q|h}$ — доля узлов q в монослое h , $\theta_{h,q}$ — плотность в ячейке с координатами (h, q) .

Усредненное по ширине поры значение ПН жидкость — пар будет равно [18]:

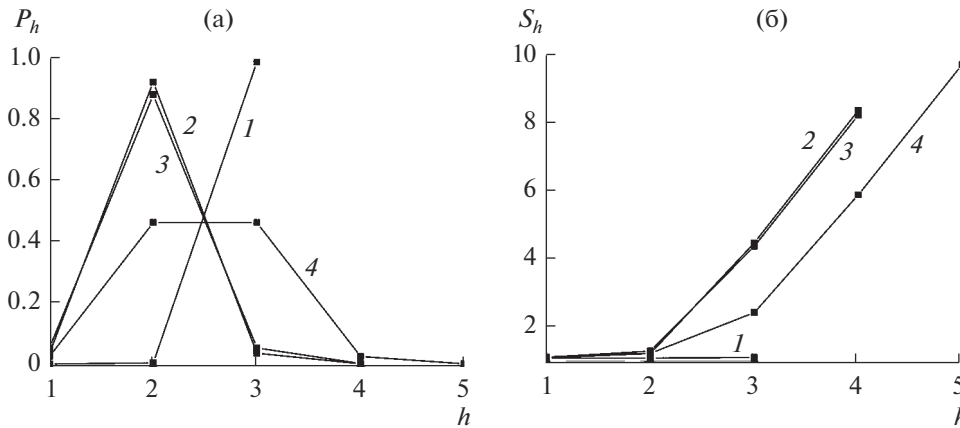


Рис. 1. Вероятность P_h образования в переходной области между фазами столбика высотой h и среднее число адцентров S_h на столбике высотой h .

$$\sigma_{lv} = \sum_{h=1}^{H/2} F_h \sigma_h, \quad (8)$$

где F_h — доля узлов в монослое h от общего числа узлов в поре.

Шероховатая поверхность. В переходной области на поверхности твердого тела А образуются столбцы разной высоты h , $1 \leq h \leq \kappa$. Вероятность образования столбца высотой h составляет [32]:

$$P_h = \theta_1^A \prod_{q=1}^{h-1} t_{qq+1}^{AA} t_{hh+1}^{AV} \prod_{q=h+1}^{\kappa-1} t_{qq+1}^{VV}, \quad (9)$$

где первый множитель θ_1^A определяет вероятность, что в первом монослое переходной области $q = 1$, т.е. в основании столбца, есть частица А; следующий знак произведения дает вероятность того, что и на всех узлах выше основания столбца вплоть до $q = h$ также находится частица А; множитель t_{hh+1}^{AV} и последующий знак произведения определяют вероятность того, что на всех узлах выше монослоя $q = h$ располагаются вакансии.

Среднее число адцентров на столбце высотой h в переходной области шириной κ составляет:

$$S_h = \sum_{q=1}^h z_{qq} t_{qq}^{AV} + 1, \quad (10)$$

где знак суммы дает сумму вероятностей того, что на площадке из монослоя q столбика высотой h располагается вакансия, т.е. она доступна для адсорбции; единица в конце выражения (10) дает еще один адцентр на вершине столбца, вероятность свободы которого от частиц А задается в общей вероятности столбца высотой h , P_h .

Степень шероховатости на плоской поверхности зависит от температуры образования T_1 , которую будем задавать величиной $\beta_1 \epsilon_{AA}$. На рис. 1 по-

казаны зависимости от высоты столбика h в переходной области шероховатой поверхности вероятности его образования P_h (рис. 1а) и среднее число адцентров S_h (рис. 1б) на столбике при соотношении энергии взаимодействия ϵ_{AA} и температуры T_1 : $\beta_1 \epsilon_{AA} = 2.16$ (кривая 1), 1.98 (2), 1.83 (3) и 1.7 (4). Увеличение температуры увеличивает ширину переходной области А: кривая 1 определена в области трех монослоев, кривые 2 и 3 — в области 4-х, а кривая 4 — в области 5-и. Рисунок 1а показывает, что для шероховатости в 3 монослоях ($\kappa = 3$) (кривая 1 на рис. 1а) наиболее вероятно образование столбиков с высотой $h = 3$, для $\kappa = 4$ (кривые 2 и 3 на рис. 1а) — с высотой $h = 2$, а для $\kappa = 5$ (кривая 4 на рис. 1а) — практически равновероятны столбики высотой $h = 2$ и 3. Высота $h = 1$ для всех вариантов наименее вероятна. Наибольшие высоты $h = \kappa$ также маловероятны, так как мала вероятность наличия частиц А в монослоях переходной области со стороны пара.

Рисунок 1б демонстрирует увеличение среднего числа адцентров S_h на столбике с ростом его высоты h . Согласно рис. 1б рост температуры с ростом ширины переходной области в несколько раз меняет величину S_h столбиков разной высоты h , при этом S_h может как увеличиваться, так и уменьшаться, а при постоянной ширине переходной области (кривые 2 и 3 на рис. 1б) уменьшается S_h только у высоких столбиков, а у маленьких увеличивается.

В целом по переходной области поверхность адсорбции будем характеризовать через числа адцентров S_n на поверхности адсорбента, приходящиеся на единицу поверхности раздела фаз (полная формула приведена в [32]). Ниже в табл. 1 приведены значения S_n для рассмотренных на рис. 1 величин $\beta_1 \epsilon_{AA}$ и значения ПН жидкость—твердое тело σ_{sl} и пар—твердое тело σ_{sv} в поре ши-

Таблица 1. Зависимость ПН на границе с твердым телом от степени шероховатости поверхности стенок пор

$\beta_1 \epsilon_{AA}$	2.16	1.98	1.83	1.7	Гладкая
S_n	8.5	10.5	11.6	15.6	1.0
σ_{sl}	-71.8	-50.5	-98.1	-49.3	-60.0
σ_{sv}	-71.2	-50.4	-97.5	-49.2	-59.4

риной $H = 60$ с шероховатыми стенками, полученными при соответствующей температуре, с энергией $\epsilon_{BA} = 1.83$. В последнем столбце для сравнения приведены значения S_n , σ_{sl} и σ_{sv} для гладкой поверхности пор шириной $H = 60$ и потенциалом $Q_{h=1} = 5$.

Таблица 1 показывает, что с ростом температуры образования шероховатой поверхности $\beta_1 \epsilon_{AA}$ увеличивается число адцентров S_n вследствие роста пористости структуры: с ростом температуры в 1.3 раза от $\beta_1 \epsilon_{AA} = 2.16$ до 1.7 число адцентров возросло почти в два раза. Значения ПН на границе с твердым телом имеют близкие значения как для жидкости, σ_{sl} , так и для пара, σ_{sv} , для всех рассмотренных случаев.

Согласно табл. 1 рост температуры T_1 с ростом ширины переходной области заметно уменьшает по модулю значения ПН с твердым телом, а при постоянной ширине переходной области (при $\beta_1 \epsilon_{AA} = 1.98$ и 1.83 имеем общее значение $\kappa = 4$) увеличивает по модулю σ_{sl} и σ_{sv} . Значения ПН с гладкой поверхностью стенок попадают в область значений, которые охватывают σ_{sl} и σ_{sv} для шероховатой поверхности при вариации температуры T_1 , и относительно близки к значениям σ_{sl} и σ_{sv} для варианта шероховатой поверхности при $\beta_1 \epsilon_{AA} = 1.98$, результаты которого далее будут подробно рассмотрены и сопоставлены с результатами для гладкой поверхности с $Q_{h=1} = 5$.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Пусть шероховатая поверхность стенок щелевидной поры состоит из вещества A , взаимодействия частиц AA описываются энергетическим параметром ϵ_{AA} . Молекулярные распределения A шероховатости рассчитываются как равновесные распределения при температуре T_1 , которую будем задавать величиной $\beta_1 \epsilon_{AA}$. Степень шероховатости на поверхности описывается следующими величинами: вероятностями образования в области шероховатости шириной κ столбика высотой h , P_h , и числом адцентров S_h на столбике высотой h и числом адцентров S_n на поверхности, приходящимся на единицу поверхности раздела фаз.

Рассматривается равновесное распределение атомов аргона (частиц B) в паро-жидкостном равновесии внутри щелевидной поры (образованной

частицами A) шириной H с шероховатой структурой на стенках поры шириной κ , включенной в общую ширину поры H (тогда ширина центральной области поры, свободной от частиц A составляет $(H - 2\kappa)$). Частицы адсорбента A взаимодействуют с адсорбатом B только в первой координационной сфере с энергией ϵ_{AB} . Пусть температура адсорбции в системе $T_2 = 126$ К, это относительно высокая температура, но вне критической области расслаивания.

Исследуется влияние температуры образования шероховатости $\beta_1 \epsilon_{AA}$ на степень шероховатости и на значения ПН на трех типах границ. Проводится варьирование ширины поры H для определения влияния ограниченности системы на критические параметры флюида в поре и значения ПН на трех типах границ. Также варьируется энергия взаимодействия адсорбента с адсорбатом ϵ_{BA} с целью выявления влияния природы стенок поры на значения ПН на трех типах границ.

Результаты сопоставлены с ранее полученными результатами [15] для аналогичной задачи в щелевидной поре с гладкими стенками поры с потенциалом в первом монослое, примыкающем к стенке, $Q_{h=1}$ и в последующих монослоях вплоть до монослоя $h^* = 9$: $Q_{2 \leq h \leq h^*} = Q_{h=1}/h^3$, $Q_{h > h^*} = 0$ [15]. Сравнение проводится между гладкими стенками с потенциалом $Q_{h=1}$ и шероховатыми стенками с такой величиной энергии ϵ_{BA} , которая давала бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок: для $Q_{h=1} = 3, 4, 5, 7$ и 9.24 имеем $\epsilon_{BA} = 1.40, 1.60, 1.83, 2.09$ и 2.40 соответственно. Потенциалы Q_h и энергия взаимодействия адсорбента с адсорбатом ϵ_{BA} задаются, будучи нормированными на энергию взаимодействия адсорбата ϵ_{BB} .

В табл. 2 приведены критические температура T_{cr} , давление P_{cr} и плотность θ_{cr} флюида в поре с шероховатыми стенками с $\epsilon_{BA} = 1.83$ и в скобках к ним значения критических параметров для плоских стенок с $Q_{h=1} = 5$ при варьировании ширины поры H . Значения критических параметров T_{cr} , P_{cr} и θ_{cr} нормированы на аналогичные критические параметры газа в объеме T_{cr}^0 , P_{cr}^0 и θ_{cr}^0 .

С уменьшением ширины поры H критические давление и температура убывают, а критическая

Таблица 2. Критические параметры флюида в щелевидной поре с шероховатыми и гладкими (указано в скобках) стенками

H	30	40	60	100	160
T_{cr}/T_{cr}^0	0.9866 (0.9809)	0.9925 (0.9902)	0.9967 (0.9961)	0.9988 (0.9987)	0.9992 (0.9994)
P_{cr}/P_{cr}^0	0.9638 (0.9484)	0.9803 (0.9741)	0.9916 (0.9899)	0.9970 (0.9967)	0.9981 (0.9986)
$\theta_{cr}/\theta_{cr}^0$	1.230 (1.340)	1.192 (1.280)	1.146 (1.208)	1.102 (1.142)	1.078 (1.102)

плотность растет вследствие уменьшения объема системы, причем, чем меньше ширина поры H , тем больше разница между критическими параметрами флюида в порах с шероховатыми и плоскими стенками, так как увеличивается доля пристеночных областей и растет влияние стенок на физико-химические свойства флюида в поре.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Анализ молекулярных распределений флюида V в щелевидной поре A позволил выделить следующую типовую структуру фазовых состояний адсорбата внутри щелевидной поры. С учетом пленки адсорбата у стенок поры вся рассматриваемая область пространства внутри поры разбивается на следующие области (см. рис. 2): в центре поры (1) жидкость и (2) пар и (3) переходная область между ними жидкость–пар; у стенок поры переходная область (4) жидкость–твердое тело и (5) пар–твердое тело; и между ними область трех фаз (6) жидкость–пар–твердое тело. Выделение двухфазных областей осуществляется на основе значений ширины переходных областей жидкость–твердое тело $\kappa_{\text{лиq}}$, пар–твердое тело κ_{vap} и жидкость–пар L . Структура областей подобна структуре в случае пор с плоскими стенками, рассмотренных в [15].

На рис. 2 жирные линии ограничивают фазы жидкость и пар в поре от переходных областей

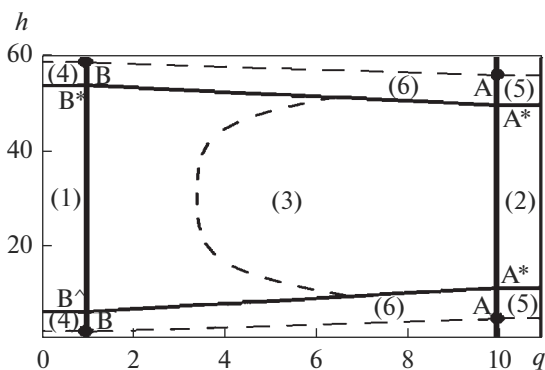


Рис. 2. Области фаз в щелевидной поре и переходные области между сосуществующими фазами и стенкой.

между фазами. Пунктирные линии – эквимолекулярные поверхности раздела фаз. Точки A^* и B^* – точки на пересечении с переходными областями границ областей пара и жидкости соответственно (эти точки соединены жирной линией). Отрезок AB построен по эквимолекулярным границам пар–твердое тело и жидкость–твердое тело, проходящим через точки A и B соответственно.

Каждая из границ раздела характеризуется постоянным значением ширины переходной области, в которых имеется градиент плотности между соседними фазами: жидкость–пар, твердое–жидкость и твердое–пар. Критерием на выделение отдельных двухфазных областей является информация о постоянстве ширины переходных областей, рассчитываемая с заданной точностью [15]. Изменение величины ширины переходной области указывает на смещение вглубь трехфазного контакта. Интерполяция границ твердого тела с жидкостью (точка B^* на рис. 2) к пару (точка A^* на рис. 2) отделяет область жидкость–пар от области трех фаз жидкость–пар–твердое.

Для иллюстрации различий между строго равновесными и неравновесными концентрационными профилями на рис. 3 приведены профили плотности вблизи плоской границы раздел: кривая 1 – профиль плотностей в переходной области жидкость–пар при температуре, близкой к тройной точке; кривая 2 – профиль плотностей в переходной области твердое тело–пар при температуре, близкой к тройной точке; кривая 3 – профиль плотностей в переходной области от гладкой стенки с потенциалом $Q_{h=1} = 5$ к пару; кривые 4 и 5 – профили плотностей в переходной области от шероховатой стенки с $\epsilon_{BA} = 1.83$ и 2.40 соответственно к пару.

Концентрационные профили 1 и 2, построенные при равновесных условиях, имеют симметричный вид с большим градиентом плотности в центре переходной области и с пологими участками вблизи фаз. На кривой 3, построенной при неравновесных условиях, обусловленных большим потенциалом стенки $Q_{h=1} = 5$, отсутствует пологий участок на концентрационном профиле со стороны плотной фазы – вместо него участок с существенным градиентом плотности, идущим от стенки. Происходит это потому, что первый мо-

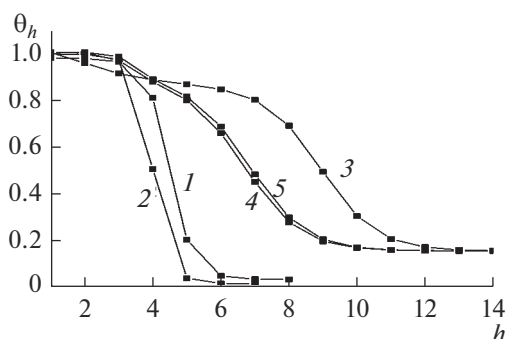


Рис. 3. Равновесные и неравновесные концентрационные профили.

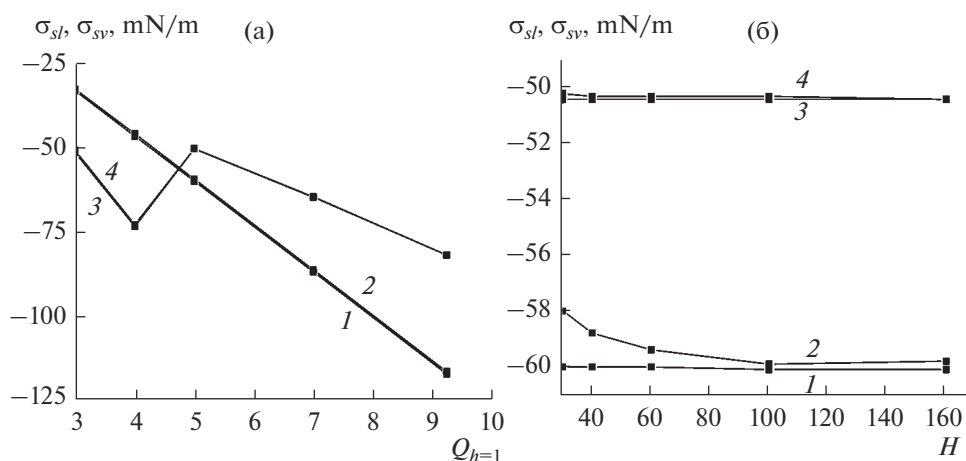


Рис. 4. Зависимость ПН твердое тело—жидкость и твердое тело—пар (а) от потенциала стенки поры $Q_{h=1}$ и (б) от ширины поры H .

нослой $q = 1$ (пристеночный), контактируя со стенкой адсорбента, практически полностью заполняется адсорбатом, т.е. высокая плотность обусловлена исключительно действием потенциала стенки, в последующих монослоях $2 \leq q \leq 3$, где потенциал поля стенки существенно ниже, плотность быстро снижается до значений в монослоях $3 \leq q \leq 6$, определяемых уже, кроме слабого потенциала стенки, также и температурой адсорбции T_2 . Однако на кривых 4 и 5, построенных также при неравновесных условиях с шероховатыми стенками с $\epsilon_{BA} = 1.83$ и 2.40 , снова имеется пологий участок со стороны плотной фазы, так как в первых поверхностных монослоях $q \leq k$ наблюдается высокая концентрация частиц адсорбента, создающих сильное потенциальное поле в монослоях таким образом, что частицы адсорбата с высокой вероятностью встраиваются в решетку адсорбента, далее за пределами шероховатости $q > k$ действие потенциала адсорбента отсутствует, и плотность флюида постепенно снижается до парожидкостного равновесия.

Кривая 3 (плоские стенки с $Q_{h=1} = 5$) и кривая 4 (шероховатые стенки с $\epsilon_{BA} = 1.83$) имеют одинаковые плотности адсорбата в первом монослое. Сравнение показывает, что у шероховатой стенки (кривая 4) высокая плотность, близкая к единице, сохраняется дольше, примерно в области $q < 4$, чем у гладкой поверхности (кривая 3), где плотность после первого монослоя сразу идет на снижение. В последующих монослоях плотность флюида в поре с шероховатыми стенками (кривая 4) быстро снижается в то время, как в поре с гладкими стенками плотность флюида поддерживается на уровне примерно $\theta_q = 0.9$, благодаря дальнему действию потенциала поля $h^* = 9$.

На рис. 4 представлены графики по зависимости ПН аргона на границе жидкости σ_{sl} (кривые 1 и 3) и пара σ_{sv} (кривые 2 и 4) с твердым телом (а) от потенциала стенки $Q_{h=1}$ шелевидной поры шириной $H = 60$ и (б) от ширины шелевидной поры H с потенциалом стенки $Q_{h=1} = 5$. Кривые 1 и 2 построены для плоских стенок, а кривые 3 и 4 построены для шероховатых стенок. Для шерохо-

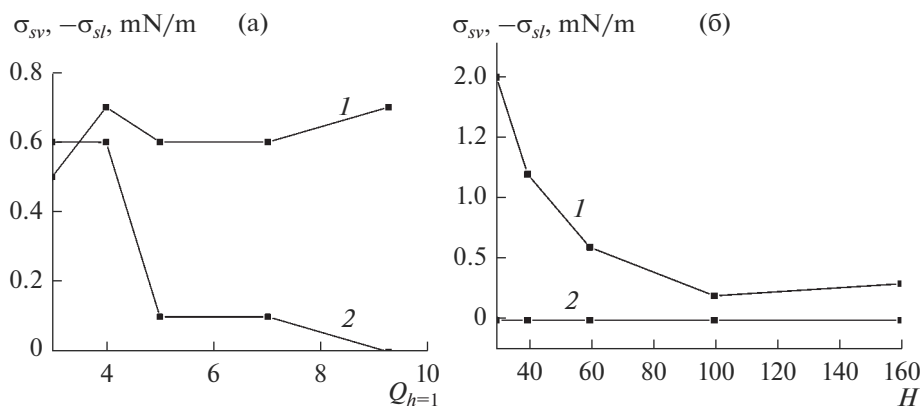


Рис. 5. Зависимость разницы между ПН твердое тело–жидкость и ПН твердое тело–пар (а) от потенциала стенки поры $Q_{h=1}$ и (б) от ширины поры H .

ватых стенок принимались такие величины ϵ_{BA} , которые давали бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок: для $Q_{h=1} = 3, 4, 5, 7$ и 9.24 имеем $\epsilon_{BA} = 1.40, 1.60, 1.83, 2.09$ и 2.40 соответственно.

Согласно рис. 4а разница между значениями ПН твердое тело–жидкость и твердое тело–пар практически не меняется с вариацией ϵ_{BA} для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) и $Q_{h=1}$ для гладкой поверхности (кривые 1 и 2), и согласно табл. 1, где представлены численные значения σ_{sl} и σ_{sv} , разница составляет 0.1% для шероховатой поверхности и 1.0% для гладкой поверхности. С уменьшением взаимодействия адсорбента с адсорбатом значения σ_{sl} и σ_{sv} для гладкой поверхности (кривые 1 и 2) монотонно возрастают, а для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) на фоне общего возрастания ПН имеется скачок между $\epsilon_{BA} = 1.60$ ($Q_{h=1} = 4$) и $\epsilon_{BA} = 1.83$ ($Q_{h=1} = 5$), являющийся результатом молекулярных перераспределений адсорбата В с уменьшением ширины переходной области твердое тело–флюид κ_{liq} и κ_{vap} .

Рисунок 4б демонстрирует монотонное убывание значений ПН на границе с твердым телом как жидкости σ_{sl} (кривые 1 и 3), так и пара σ_{sv} (кривые 2 и 4) для шероховатой (кривые 3 и 4) и гладкой поверхности (кривые 1 и 2) с ростом ширины поры H . При этом разница между σ_{sl} и σ_{sv} сокращается от 0.3% при $H = 30$ до 0% при $H = 160$ для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) и для гладкой поверхности (кривые 1 и 2) от 3.4% при $H = 30$ до 0.3% при $H = 160$. В целом, для шероховатой поверхности получены более близкие и высокие значения σ_{sl} и σ_{sv} , чем для гладкой поверхности.

Подробно соотношение между ПН твердое тело–жидкость и твердое тело–пар рассмотрено на рис. 5, где разница между этими значениями дана как функция от $Q_{h=1}$ (рис. 5а) при $H = 60$ и как функция от H (рис. 5б) при $Q_{h=1} = 5$. Кривая 1 по-

строена для плоских стенок, а кривая 2 построена для шероховатых стенок. Для шероховатых стенок принимались такие величины ϵ_{BA} , которые давали бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок.

Рисунок 5 наглядно демонстрирует, что ПН твердое тело–пар больше ПН твердое тело–жидкость при любых $Q_{h=1}$ и H , так как все кривые 1 и 2 лежат полностью в области положительных значений.

ПН рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки [28]. Для этого локальное значение ПН σ_h в ячейке (h, q) нормировалось на площадь эквимолекулярной поверхности в ячейке (h, q), которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности. На рис. 6 сравниваются профили локальных значений ПН жидкость–пар в монослоях h поры шириной $H = 60$ с корректировкой по углу наклона поверхности раздела в ячейке (кривая 1 и 3) и без (кривая 2 и 4) для плоских стенок при $Q_{h=1} = 5$ (кривые 1 и 2) и для шероховатых стенок при $\epsilon_{BA} = 1.83$ (кривые 3 и 4).

Согласно рис. 6 корректировка по углу наклона поверхности раздела в ячейке уменьшает величину ПН жидкость–пар: кривые 1 и 3 лежат ниже кривых 2 и 4. Существенная разница между данными кривыми на рис. 6 имеется только при достаточном отдалении как от стенки поры, так и от центра поры (где поверхность раздела фаз проходит практически перпендикулярно стенкам пор, а поэтому корреляционный коэффициент будет равен единице).

На всех кривых рис. 6 вблизи стенки, где крайне малый градиент плотности, локальные значения ПН обращаются в ноль. В промежуточной области между областью стенки (где градиент плотности практически отсутствует) и центральной областью поры (где градиент плотности име-

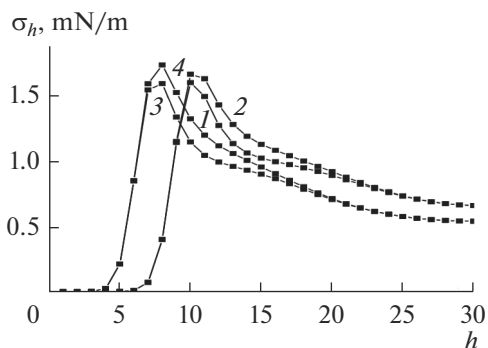


Рис. 6. Профиль локальных значений ПН жидкость–пар в монослоях h с корректировкой по углу наклона поверхности раздела в ячейке и без.

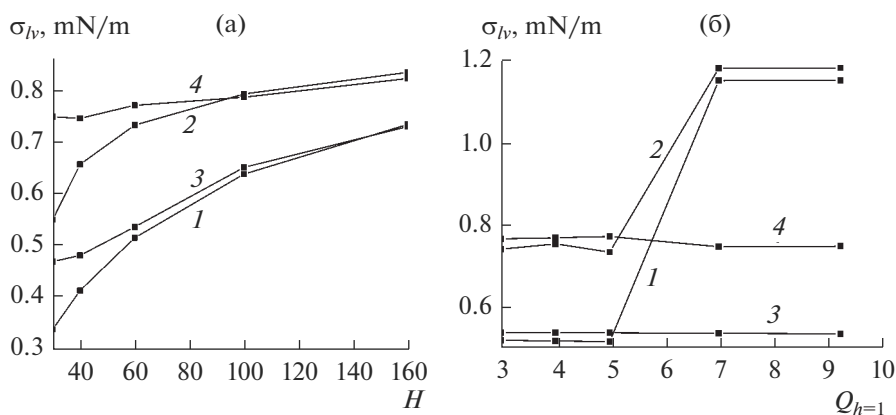


Рис. 7. Зависимость ПН жидкость–пар аргона в щелевидной поре (а) от ширины поры H и (б) от потенциала стенок поры $Q_{h=1}$.

ется только в двух направлениях между разными монослоями h) появляется максимум ПН за счет градиентов как вдоль монослоя h , так и относительно соседних монослоем $h \pm 1$. Это дает дополнительный вклад в локальное ПН, увеличивая его.

Согласно рис. 6 для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) максимальное ПН лежит ближе к стенке поры, чем для гладкой поверхности (кривые 1 и 2), так как мы видели на рис. 1, что резкое падение плотности для шероховатой поверхности начинается раньше, чем для плоской границы с большим дальнедействием потенциала поля $h^* = 9$.

На рис. 7 представлены графики зависимости локального ПН (кривые 1 и 3) жидкость–пар аргона в центре щелевидной поры $h = H/2$ и усредненного по ширине щелевидной поры значения ПН жидкость–пар аргона (кривые 2 и 4). На рис. 7а показаны зависимости от ширины поры H при $Q_{h=1} = 5$, на рис. 7б – зависимости от потенциала стенки $Q_{h=1}$ при $H = 60$. Кривые 1 и 2 построены для плоских стенок, а кривые 3 и 4 построена для шероховатых стенок. Для шероховатых стенок

принимались такие величины ϵ_{BA} , которые давали бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок.

С ростом ширины поры H (рис. 7а) локальное значение ПН в центре поры (кривые 1 и 3) и среднее значение ПН (кривые 2 и 4) растут, при этом среднее значение ПН (кривые 2 и 4) всегда больше значения ПН в центре поры (кривые 1 и 3) вследствие возрастания значения локальных величин ПН с приближением монослоя к адсорбционной пленке. Как было показано в статье [15], с ростом ширины поры H сначала на “объемные” значения (значения в неограниченной системе) выходит ширина переходной области жидкость–пар L , затем плотности сосуществующих фаз и, наконец, величина $\ln(a_0P)$. Когда величина $\ln(a_0P)$ достигнет своего “объемного” значения, одновременно с ней при том же H примет “объемное” значение и ПН жидкость–пар. В результате с увеличением H кривые для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) сближаются с кривыми для гладкой поверхности (кривые 1 и 2), так как влияние структуры стенок на свойства в цен-

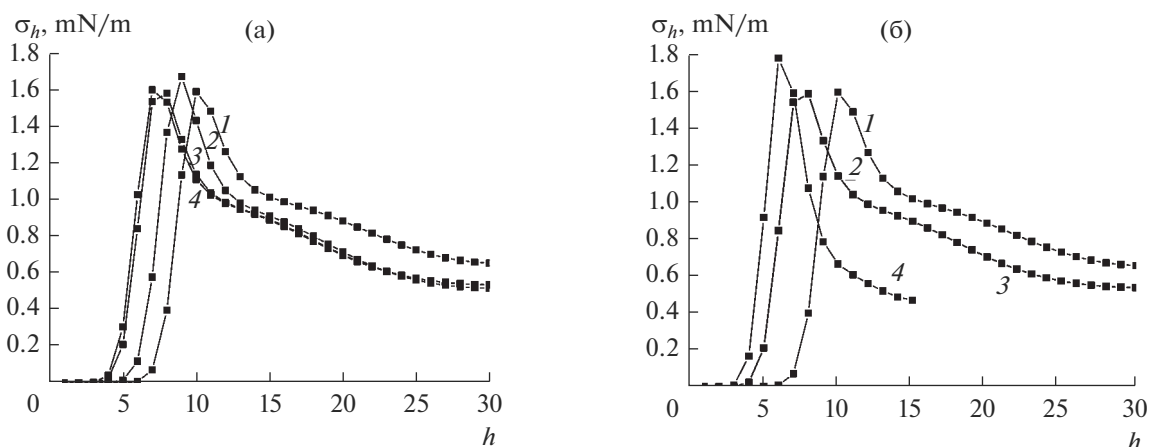


Рис. 8. Профиль локальных значений ПН жидкость–пар в монослоях h , идущих поперек поры.

тре поры (кривые 1 и 3) и на усредненные по ширине поры свойства (кривые 2 и 4) становится незначительным.

С ростом потенциала гладкой стенки поры $Q_{h=1}$ (рис. 7б) локальное значение ПН в центре поры (кривая 1) в области $Q_{h=1} < 5$ убывает, после чего резко возрастает при больших $Q_{h=1}$ из-за сильных молекулярных перераспределений в результате сильного потенциала стенок пор. При этом усредненное по ширине поры ПН на гладкой стенке (кривая 2) имеет схожее поведение с ПН в центре поры (кривая 1), отклонения от которого продиктованы вкладами от монослоев вблизи адсорбционной пленки. На кривых шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) изменение энергии взаимодействия адсорбента с адсорбатом ε_{BA} слабее действует на свойства флюида в центре поры (кривая 3) и усредненную по ширине поры характеристику (кривая 4) вследствие того, что влияние адсорбента распространяется только на область шероховатости шириной k .

На рис. 8 показаны профили локальных значений ПН жидкость–пар в щелевидной поре с плоскими стенками (кривые 1 и 2) и шероховатыми стенками (кривые 3 и 4) при варьировании потенциала стенки $Q_{h=1} = 3$ (кривые 2 и 4) и 5 (кривые 1 и 3) при $H = 60$ на рис. 8а и при варьировании ширины поры $H = 30$ (кривые 2 и 4) и 60 (кривые 1 и 3) при $Q_{h=1} = 5$ на рис. 8б.

С ростом ширины поры H (рис. 8б) и потенциала стенок поры $Q_{h=1}$ (рис. 8а) локальные значения ПН в адпленке (до максимума на кривых на рис. 8) уменьшаются, а в последующих монослоях (после максимума на кривых) локальные значения ПН наоборот увеличиваются. Так кривая 1 и 3 с наибольшими H и $Q_{h=1}$ на рис. 8а и 8б до своего максимума лежит ниже, а затем выше кривых 2 и 4.

Изменение потенциала стенок пор $Q_{h=1}$ на рис. 8а практически не меняют значение ПН в центре поры: все кривые практически совпадают на правых концах. Уменьшение ширины поры на рис. 8б с $H = 60$ (кривые 1 и 3) до $H = 30$ (кривые 2 и 4) почти вдвое уменьшает значение ПН в центре поры (правая крайняя точка на кривых 2 и 4 лежит вдвое ниже, чем на кривых 1 и 3 соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены три вида двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками. Структура шероховатой поверхности рассчитывается в рамках одной из простейшей модели со средним значением ближайших соседей адсорбента внутри каждого из переходных монослоев между контактирующими фазами адсорбент–адсорбат. Рассчитаны критические параметры флюида в щелевидных порах с шероховатыми и гладкими стенками. Получено, что с уменьшением ширины поры H критические давление и температура убывают, а критическая плотность растет вследствие уменьшения объема системы, причем, чем меньше ширина поры H , тем больше разница между критическими параметрами флюида в порах с шероховатыми и плоскими стенками, так как увеличивается доля пристеночных областей и растет влияние стенок на физико-химические свойства флюида в поре.

Выделение трех двухфазных границ флюида в щелевидной поре и их унифицированное описание, в том числе оценка ПН на границе трех указанных выше фаз проводится на основе анализа молекулярных распределений флюида на базе МРГ, которая обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распре-

деленных моделях переходных областей границ раздела.

Получено, что рост количества адсорбционных мест на шероховатых стенках при увеличении ширины шероховатости заметно уменьшает по модулю значения ПН флюида с твердым телом, а при постоянной ширине шероховатости увеличивает по модулю значения ПН флюида с твердым телом.

Расчеты ПН на трех типах границ сопоставлены с аналогичными значениями для плоских стенок щелевидной поры. Получено, что разница между значениями ПН твердое тело—жидкость σ_{sl} и твердое тело—пар σ_{sv} практически не меняется с вариацией энергии взаимодействия с адсорбентом как для шероховатой поверхности, так и для гладкой поверхности, и разница составляет 0.1% для шероховатой поверхности и 1.0% для гладкой поверхности. При вариации ширины поры H от 30 до 160 монослоев получено, что для шероховатой поверхности разница между σ_{sl} и σ_{sv} сокращается от 0.3% до нуля, а для гладкой поверхности от 3.4 до 0.3%. В целом, значения σ_{sl} и σ_{sv} для шероховатой поверхности более близкие между собой и высокие по модулю, чем для гладкой поверхности.

Построены размерные зависимости локальных значений ПН пар—жидкость σ_{lv} по мере удаления локального участка границы от стенок поры: с приближением к стенке ПН меняется через максимум и у стенки ПН обращается в ноль. Нулевое значение ПН у стенки следует из крайне малого градиента плотности у стенки, максимальные значения ПН в последующих монослоях связаны с наличием градиента плотности в двух направлениях в то время, как в монослоях в центре поры градиент плотности имеется только вдоль самой поры.

Получено, что с ростом ширины поры H локальное значение ПН σ_{lv} в центре поры и среднее по ширине поры значение ПН σ_{lv} растут и сближаются друг с другом, стремясь к значению σ_{lv} в объеме, как для шероховатых стенок, так и для гладких. В результате с увеличением H значения ПН σ_{lv} для шероховатой поверхности сближаются с ПН σ_{lv} для гладкой поверхности, так как влияние структуры стенок на свойства в центре поры и на усредненные по ширине поры свойства становится незначительным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ, 1954.

2. Carman P.C. Flow of gases through porous media. London: Butterworths, 1956.
3. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
5. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
6. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.)
7. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
8. Радушевич Л.В. // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
9. Чизмаджев Ю.А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
10. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976, 240 с.
11. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
12. Мэйсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир. 1986. 200 с.
13. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
14. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 1. С. 138.
15. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. В печати.
16. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Докл. Акад. наук. Сер. Физич. химия. 2008. Т. 422. № 1. С. 59.
17. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Известия АН, сер. химич., 2008. № 6. С. 1118.
18. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. В печати.
19. Steele W.A. The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon. 1974.
20. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
21. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
22. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
23. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
24. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
25. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.)
26. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.

27. *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.)
28. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е.* // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
29. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 473.
30. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 50.
31. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (*Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
32. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.