

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.12+536.77

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ
СИСТЕМЕ “ПАР–ЖИДКОСТЬ” ВНУТРИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ
ПОР НА ТРЕХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ**

© 2022 г. Е. С. Зайцева¹, Ю. К. Товбин^{1, *}

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

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Рассмотрено описание трех видов двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри длинных изолированных и ограниченных связанных цилиндрических пор на базе модели решеточного газа. Этот подход обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных переходных областях всех границ раздела. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. На поверхностях пор формируются адсорбционные пленки, обусловленные потенциалом взаимодействия адсорбат–адсорбент. Учитывается изменение потенциала плоской стенки за счет искривления поверхности поры. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключая появление метастабильных состояний. Рассмотрены области перемычек пор разного диаметра и их влияние на формирование менисков. Обсуждаются условия выделения областей системы, находящихся вне трехфазного контакта твердое–жидкость–пар. Описана процедура введения контактного угла в системе жидкость–пар–твердая стенка поры по молекулярным распределениям адсорбата в шелевидной поре. Построены зависимости ширины рассматриваемых границ раздела и контактного угла как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

Ключевые слова: молекулярная теория, адсорбция, цилиндрическая пора, соединения пор, расслаивание пар–жидкость, граница пар–жидкость, граница твердое–пар и твердое–жидкость

DOI: 10.31857/S004418562202022X

ВВЕДЕНИЕ

Пористые системы часто характеризуются широким распределением пор по размерам. Традиционно они делятся микро-, мезо- и макропоры [1–5], которые имеют разную функциональную природу. Если в микро-порах центральную роль играют прямые межмолекулярные взаимодействия между атомами твердого тела (адсорбента, катализатора, мембраны) и адсорбируемым веществом, а в макропорах поведение флюида определяется свойствами межмолекулярных взаимодействий и ролью потенциала стенок практически можно пренебречь, то в мезопорах реализуется промежуточный случай, когда важны оба фактора: потенциал стенок и межмолекулярные взаимодействия адсорбата. С характерными размерами пор связаны разные способы описания распределения адсорбата: в микропорах нельзя говорить о формировании границ раздела фаз, которые обычно понимаются в макроскопическом смысле

из-за естественной неоднородности поверхностей и сильной флуктуации плотности адсорбата. Но по мере увеличения характерного размера поры распределения адсорбата приобретают свойства малых фаз, которые характеризуются поверхностным натяжением (ПН). Как показано в [5] при фазовом анализе состояний адсорбата область характерных размеров мезо-пор, в которых реализуется понятие ПН относится к диапазону от 12–15 нм до 100 нм. Нижняя граница размера относится к так называемой области “узких” пор. В ней реализуются не прямые взаимодействия адсорбата в плотной фазе, что приводит к зависимости критической температуры расслаивания $T_c(D)$ от размера поры D , что подтверждено всеми теоретическими методами и существующими адсорбционными измерениями. Для верхней границы кооперативное поведение адсорбата в плотной фазе оказывает влияние на величину критической температуры расслаивания около

процента (величина $T_c(D)$ стремится к своему объемному значению $T_c(bulk)$).

Данный диапазон размеров пор играет важную роль в процессе транспорта адсорбата [6–14]. Помимо традиционных вопросов в химических технологических процессах адсорбции, катализа, мембранных процессов, данная область размеров играет определяющую роль в процессах смачивания естественных и синтезированных дисперсных фаз типа тканей и порошков [15–17]. Во всех перечисленных системах основным теоретическим подходом являются термодинамические модели с использованием представлений о ПН и о капиллярных явлениях, связанных с формированием паро–жидкостных менисков при $T < T_c(D)$. Такие мениски возникают как при равновесном распределении адсорбата, так и в случае, так называемых капиллярных механизмов течений флюида [9]. Они во многом определяют общее сопротивление прохождению вещества через пористые материалы [8–13].

В последнее время при изучении свойств системы адсорбат–адсорбент активную роль играют разные методы молекулярного моделирования на основе межчастичных потенциальных функций [5, 18–20], которые позволяют получить детальную информацию о многочисленных особенностях молекулярного распределения и их влиянии на наблюдаемые характеристики адсорбционных процессов (см., например, сборник [21]). Как правило, в адсорбционных системах отсутствует влияние сил гравитации, а роль внешних сил играют потенциалы стенок пор. Наибольшую сложность представляют работы по расчету ПН в пористых системах. Это связано, как со сложностью расчета свободной энергии системы, чтобы выделить величину ПН, так и с существовавшими проблемами термодинамического анализа в рамках классической термодинамики Гиббса [22]. В работе [23] показано, что пренебрежение экспериментальными данными по временам релаксации процессов переноса импульса и массы во всех фазах привели в термодинамике к появлению так называемых метастабильных капель. Некорректность таких построений впервые была продемонстрирована в работе [24] – были обнаружены строго равновесные капли с отсутствием перепада внутреннего и внешнего давления. Это позволило сформулировать условия для проведения расчетов ПН [25], и реализовать их для изолированной шелевидной поры [26].

В данной работе акцент делается на изучение свойств границ раздела трехфазной системы в цилиндрических порах, для которых до настоящего времени существуют только термодинамические подходы [15–17]. Помимо границы мениска в системе есть границы пар–твердое и жидкость–твердое (“твердое” относится к стенкам поры).

Традиционно в адсорбционных системах стенки пор считают инертными, что относится к сильно-неравновесным состояниям, т.к. между компонентами твердого тела и адсорбатом нет обмена частиц, а состояние адсорбента слабо меняется под влиянием адсорбата.

Модели цилиндрических пор часто используются для моделирования равновесных и неравновесных процессов в пористых материалах [7–11, 15–17]. Как правило, такие модели применяются для достаточно сложных систем, в которых поры разного диаметра связаны между собой переходными участками с изменяющейся геометрией. По этой причине в работе рассмотрены как длинные изолированные цилиндрические каналы, так и ограниченные по длине и связанные между собой цилиндрические поры разного диаметра (что ориентировано в будущем на анализ полидисперсных материалов). При наличии перемычки между порами разного диаметра меняются условия на расслаивание флюида по сравнению с одиночной порой. Конденсация в порах разного диаметра происходит при разных температурах [2–13], и в первую очередь заполняются поры малого диаметра, что приводит к появлению адсорбционного гистерезиса. Для таких условий молекулярное моделирование менисков в области переменной геометрии ранее не проводилось.

Целью данной работы является изучение молекулярных распределений адсорбата на границе раздела фаз между паром и жидкостью, находящимися в цилиндрических порах. Уравнения изучаемой системы твердое тело–мобильная фаза были получены в работе [27] в рамках модели решеточного газа [28, 29], которая единственная позволяет рассматривать три агрегатных состояния вещества [5, 23]. Это позволяет дать унифицированное описание трех видов двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри цилиндрических пор, что обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей всех границ раздела. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. Процесс адсорбции адсорбата обычно 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” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключая появление метастабильных состояний.

Для анализа свойств границ раздела фаз нужно отделить попарные границы раздела от области

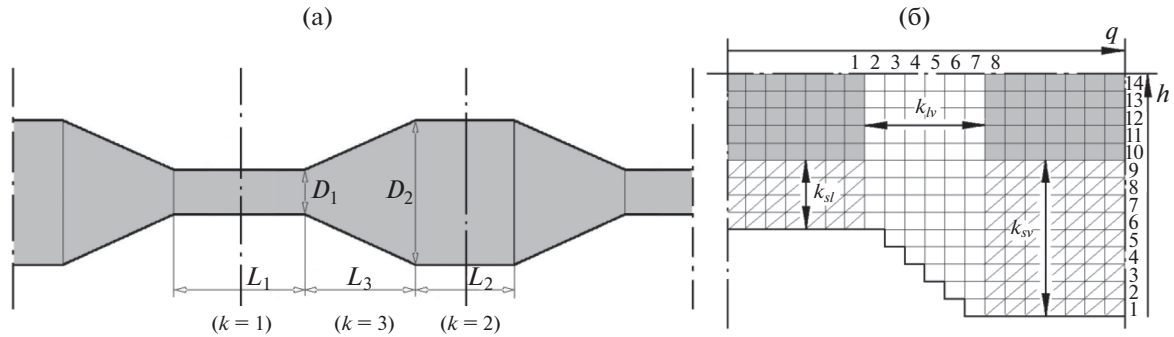


Рис. 1. Схема системы пор разного диаметра на (а) надмолекулярном и (б) молекулярном уровнях.

кооперативного поведения трех фаз, которая приводит к появлению контактного угла [2, 8, 15–17]. Уравнения для молекулярного распределения системы пар–жидкость в цилиндрических порах построены на базе МРГ [5]. Обсуждаются условия для выделения областей системы, находящихся вне трехфазного контакта твердое–жидкость–пар. Описана процедура введения контактного угла флюида жидкость–пар с твердыми стенками поры по молекулярным распределениям флюида в щелевидной поре, а также построены зависимости ширины переходной области между разными фазами и контактного угла как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

Модель системы пор разного диаметра

Рассматривается система пор, надмолекулярный уровень которой схематически показан на рис. 1а, а молекулярный уровень – на рис. 1б. Система порового пространства состоит из трех ($M = 3$) чередующихся участков поровой системы (см. рис. 1а): $k = 1, 2$ – узкая и широкая цилиндрические поры длиной L_1 и L_2 и постоянного диаметра D_1 и D_2 соответственно; $k = 3$ – соединение между узкой и широкой порой в форме усеченного конуса длиной L_3 и переменного диаметра со стенками под 45 градусов к центральной оси, проходящей через общий центр пор. Относительные длины участков L_1 и L_2 могут варьироваться в широких пределах, также как и их отношения с длиной соединения пор L_3 . Все расстояния в системе задаются в числах монослоев, шириной в межмолекулярное расстояние λ (ячейки на рис. 1б имеют ширину в одно λ), поэтому они являются безразмерными величинами.

Поле стенки действует на r_s число ближайших монослоев и потенциал поля стенки в монослое зависит от расстояния до стенки поры. Для первого монослоя задается величина потенциала Q , нормированная на величину параметра латерального взаимодействия ϵ^{AA} , т.е. величина Q показывает, как соотносится потенциал стенки с межмолекулярным взаимодействием во флюиде.

В настоящей работе рассматривались следующие значения потенциала поля плоской стенки в первом (прилегающем к стенке) монослое флюида: $Q = 0.5$ для модельной системы со слабым притяжением – аналог плохо смачиваемых поверхностей, и $Q = 5$ – с сильным притяжением (потенциал близкий к системе аргон–силикагель) – аналог хорошо смачиваемых поверхностей [5]. У стенок узкой и широкой поры принято $Q_1 = Q_2$. С удалением от стенки от первого монослоя к пятому потенциал поля в узлах спадает как $1 : 0.21 : 0.06 : 0.03 : 0.01$. Стенки соединений пор в виду шероховатой поверхности имеют потенциал Q_3 выше, чем стенки пор постоянного диаметра $Q_3 > Q_1$.

Внутри цилиндров постоянного диаметра в середине содержатся однородные объемы жидкости в узкой поре и пара в широкой поре. Данные области закрашены на рис. 1б. Жидкость и пар отделены от стенок пор переходными областями твердое тело–жидкость шириной k_{sl} и твердое тело–пар шириной k_{sv} соответственно, $k_{sl}, k_{sv} \geq r_s$. Данные области заштрихованы на рис. 1б. В соединении переменного диаметра (в незаштрихованной и незакрашенной области на рис. 1б) непосредственно между фазами располагается переходная область жидкость–пар шириной k_{lv} , а ниже у шероховатой стенки располагается область трех фаз твердое тело–жидкость–пар.

В расчетах рассматривается один повторяемый участок системы, лежащий на рис. 1а между вертикальными штрих-пунктирными линиями, проходящими через середины узкой и широкой пор, и отдельно представленный на рис. 1б. На данном участке различаем по типу узлы разных фаз (закрашенные ячейки на рис. 1б), узлы переходных областей между фазами и гладкими стенками пор (заштрихованные ячейки на рис. 1б) из разных цилиндрических монослоев h , отсчитываемых по оси ординат на рис. 1б от стенки широкой поры, $1 \leq h \leq D_2/2$, с радиусом кривизны R_h и узлы переходных областей в соединении пор (незакрашенные и незаштрихованные ячейки на

рис. 1б) из разных цилиндрических монослоев h и разных монослоев q , отсчитываемых по оси абсцисс на рис. 1б от крайнего монослоя жидкости в узкой поре $q = 1$ через соединение переменного диаметра до ближайшего крайнего монослоя пара в широкой поре $q = \kappa_{lv} + 2$. В сечениях q пор постоянного диаметра D_1 и D_2 , $q = 1$ и $\kappa_{lv} + 2$ соответственно, число узлов равно площадям $\pi(D_1/2)^2$ и $\pi(D_2/2)^2$ соответственно. Из них можно выделить число типов, равное $D_1/2$ и $D_2/2$ соответственно. Всего в порах постоянного диаметра число узлов $L_1\pi(D_1/2)^2$ и $L_2\pi(D_2/2)^2$ соответственно, из них разных типов столько же, сколько и в сечении: $D_1/2$ и $D_2/2$. В сечениях q соединения, $1 < q < \kappa_{lv} + 2$, число узлов равно площадям $\pi(D_q^*/2)^2$, где D_q^* – диаметр сечения q соединения, образующего $D_q^*/2$ разных типов узлов. Стенки соединения пор расположены под 45 градусов к центральной оси, проходящей через общий центр пор, поэтому диаметр D_q^* связан с номером монослоя q как $D_q^* = D_1 + 2(q - 1)$. Тогда число узлов во всем соединении равно сумме $\sum_{q=2}^{L-1} \pi(D_q^*/2)^2$, из этих узлов всего различных типов $L_3(D_1 + D_2 - 4)/4$.

Каждый тип узла f обладает своим весом F_f , равным доле узлов данного типа от общего числа узлов в системе. Узлы заданного типа f образуют $(z - m_f)$ пар ($z - \kappa$ ч. в первой к. с.) с окружающими узлами, где m_f – число стенок, с которыми непосредственно соприкасаются узлы заданного типа f . Подсчитываются числа z_{fg} пар узлов типа f с узлами типа g . Выполняется $\sum_g z_{fg} = z$. Выполняется баланс $F_f z_{fg} = F_g z_{gf}$. Также выполняются следующие зависимости от радиуса кривизны цилиндрического монослоя R_h для чисел пар внутри одного монослоя h , z_{hh} , и между соседними монослоями $h \pm 1$, $z_{hh \pm 1}$ (по аналогии с [23]):

$$\begin{aligned} z_{hh-1}(R) &= z_{hh\pm 1}^*(1 - a/R_h), \\ z_{hh+1}(R) &= z_{hh\pm 1}^*[1 + (1 - a)/R_h], \\ z_{hh}(R) &= z_{hh}^* - z_{hh\pm 1}^*(1 - 2a)/R_h, \end{aligned} \quad (1)$$

где $z_{hh\pm 1}^*$ и z_{hh}^* – числа пар на плоской решетке, т.е. при $R_h \rightarrow \infty$; параметр a является структурным параметром, $0 \leq a \leq 1$ (в работе принимается $a = 1$), который соответствует термодинамическим построениям.

Уравнения модели

Молекулярные распределения описываются в квазихимическом приближении учета взаимодействия между ближайшими молекулами [27,

28]. Локальные числовые плотности θ_f частиц А в узлах типа f , $1 \leq f \leq t$, связаны с давлением P как:

$$\begin{aligned} \beta v_0 a_f P &= \theta_f^A \Lambda_f / (1 - \theta_f^A), \\ \Lambda_f &= \prod_g [1 + t_{fg} x_{AA}]^{z_{fg}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где t_{fg} – это условные вероятности, рассчитываемые как $t_{fg} = 2\theta_g / [\delta_{fg} + b_{fg}]$,

$$\begin{aligned} \delta_{fg} &= 1 + x_{AA}(1 - \theta_f - \theta_g), \\ b_{fg} &= \{[\delta_{fg}]^2 + 4x_{AA}\theta_f\theta_g\}^{1/2}, \\ x_{AA} &= \exp\{-\beta \epsilon_{AA}\} - 1, \quad \beta = 1/(R_B T), \end{aligned}$$

R_B – газовая постоянная, T – температура, ϵ_{AA} – энергия взаимодействия частиц в первой к.с.; $a_f = a_f^0 \exp\{\beta Q_f\}$ – константа Генри частиц в узлах f , a_f^0 – предэкспоненциальный фактор.

Распределение плотностей по типам узлов определяется по системе уравнений (2) при условии равенства химпотенциала во всей системе $\ln(a_f P)$ и равенства внутренних давлений в фазах (жидкости π_L и пара π_V): $\pi_L = \pi_V$, рассчитываемых согласно:

$$\pi_f = -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right). \quad (3)$$

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражении (3) индекс f относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс g относится к порядковому номеру типов узлов из ближайшего окружения $G(f)$ узла типа f .

Поверхностное натяжение. Разделяющая поверхность между контактирующими фазами в области твердое–флюид (пар или жидкость) считается находящейся между атомами твердого тела и первым монослоем флюида [26]. В этом случае ПН запишется как:

$$\sigma A = \sum_{h=1}^{D/2} [\pi_h - \pi_{D/2}], \quad (4)$$

где A – площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН твердое–жидкость и твердое–пар. 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 имеет вид:

$$\sigma_h A_h = \sum_{q=1}^{\rho_h} [\pi_{h,q} - \pi_{h,1}] + \sum_{q=\rho_h+1}^{\kappa_h+2} [\pi_{h,q} - \pi_{h,L}], \quad (5)$$

где комбинации индексов h и q отвечает свой порядковый номер типа узлов f ; ρ_h — положение эквимолекулярной границы в цилиндрическом монослое h .

При расчете ПН жидкость—пар площадь A_h рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина A_h равна площади эквимолекулярной поверхности в цилиндрическом монослое h , которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности. Положение каждой точки ρ_h эквимолекулярной поверхности определяется по материальному балансу в монослое h :

$$\sum_{q=1}^{\rho_h} F_{q|h} (\theta_{h,1} - \theta_{h,q}) = \sum_{q=\rho_h+1}^L F_{q|h} (\theta_{h,q} - \theta_{h,L}), \quad (6)$$

где $F_{q|h}$ — доля узлов q в цилиндрическом монослое h , $\theta_{h,q}$ — плотность в узлах с индексами h и q .

Усредненное по ширине поры вдоль h при постоянной k значение ПН жидкость—пар будет равно:

$$\sigma_{lv}^k = \sum_{h=1}^{D/2} F_h \sigma_h, \quad (7)$$

где F_h — доля узлов в цилиндрическом монослое h от общего числа узлов в переходной области $1 < q < L$.

Условия расчета

На искривленных поверхностях цилиндрических каналов и перемычек следует учитывать влияние локальной кривизны стенок на изменение значений локальных энергий [5]. Расчет обычно проводится либо прямым суммированием по атомам твердого тела, либо предварительно выполняется усреднение по слоям — так называемый размазанный потенциал взаимодействия молекулы со всеми стенками. В работе рассматривают характерные размеры не менее чем 30 монослов, для которых влияние удаленных областей стенок можно пренебречь. Как указано выше, учитывалось влияние поля стенки на $r_s = 5$ число монослов. Отличия локальных величин энергий в первом монослое от потенциала плоской границы от кривизны не превышает 10%, и спадает в зависимости от расстояния (поправки вносятся в $a_f = a_f^0 \exp\{\beta Q_f\}$ в виде таблицы). Аналогично для участка перемычек использовано дополнительное увеличение энергии связи на 10–20% за счет

увеличения ее шероховатости. Величина параметр равна $\epsilon_{AA} = 238$ кал/моль, что отвечает атомам аргона [18–20].

Уравнения (1) и (2) приведены для любого ближайших соседей числа $z = 6, 8, 12$ для сферических молекул, и $z = 4$ для молекул воды. Наиболее близкие значения к величинам критической температуры для инертных газов отвечает $z = 6$, использованное в расчетах, вместо $z = 12$, что объяснено в работе [29] с континуальным распределением молекул эффектами перенормировки параметра латерального взаимодействия ϵ_{AA} за счет их поступательного смещения.

Уравнения (2) дают решение на концентрационный профиль $\{\theta_f\}$, $1 \leq f \leq t$, в поровом пространстве, представленном на рис. 16. В середине длинных пор (закрашенные области и заштрихованные области на рис. 16) для заданной температуры T по правилу Максвелла [5] определяем равновесное давление P и числовые плотности сосуществующих жидкости $\theta^{(L)}$ в узкой поре и пара $\theta^{(V)}$ в широкой поре (закрашенные области на рис. 16) и концентрационные профили в их переходных областях с твердым телом $\{\theta_h\}^{(L)}$ и $\{\theta_h\}^{(V)}$ (заштрихованные области на рис. 16) соответственно. Затем при фиксированных давлении P и плотностях фаз $\theta^{(L)}$ и $\theta^{(V)}$ и переходных областей с твердым телом $\{\theta_h\}^{(L)}$ и $\{\theta_h\}^{(V)}$ по тем же уравнениям (4) рассчитываются молекулярные распределения в соединении пор (незакрашенные и незаштрихованные области на рис. 16).

Система уравнений (2) с учетом нормировок на функции θ_f^i и θ_{fg}^{ij} является замкнутой. Молекулярные распределения порового пространства $\{\theta_f\}$ находятся с помощью итераций методом Ньютона из решения системы уравнений (4) при заданном значении ширины переходной области жидкость — пар κ_v . Точность решения этой системы не менее чем 0.1%.

Исследуемые системы: длинные поры постоянного диаметра с параметрами: (а) пора диаметра $D = 100$ с потенциалом $Q = 5$, и (б) пора диаметра $D = 30$ с потенциалом $Q = 0.5$, а также поры разного диаметра при их длинах 1 : 1 ($L_1 = L_2$) и отношении длины перемычки L_3 к длине одной из пор постоянного диаметра 1 : 10; (в) система пор с длинами $L_1 = L_2 = 110$ и диаметрами $D_1 = 100$ и $D_2 = 124$ с потенциалом $Q_1 = Q_2 = 5$ и с перемычкой длиной $L_3 = 11$ и с потенциалом $Q_3 = 6$; (г) система пор с длинами $L_1 = L_2 = 60$ и диаметрами $D_1 = 30$ и $D_2 = 44$ с потенциалом $Q_1 = Q_2 = 5$ и с перемычкой длиной $L_3 = 6$ и с потенциалом $Q_3 = 6$; (д) система пор с длинами $L_1 = L_2 = 60$ и диаметрами $D_1 = 30$ и $D_2 = 44$ с потенциалом $Q_1 = Q_2 = 0.5$ и с перемычкой длиной $L_3 = 6$ и с потенциалом $Q_3 = 0.55$.

Таблица 1. Свойства сосуществующих жидкости и пара в порах

	$L_1 = L_2$	D_1	D_2	$Q_1 = Q_2$	Q_3	$\theta_L/\theta_L(b)$	$\theta_V/\theta_V(b)$	$\pi/\pi(b)$
(а)	∞	100	—	5.0	—	1.00010	1.00974	1.00330
(б)	∞	30	—	0.5	—	1.00002	1.00137	1.00044
(в)	110	100	124	5.0	6.0	1.00013	1.01262	1.00428
(г)	60	30	44	5.0	6.0	1.00107	1.09770	1.03174
(д)	60	30	44	0.5	0.55	1.00011	1.01065	1.00359

Графики построены при температуре, отвечающей приведенной величине $\tau = 0.82$ ($\tau = T/T_{cr}$, T_{cr} – критическая температура расслаивания в объемной фазе вне пор).

Профили плотности и давления

При температуре ниже критической в порах устанавливается паро-жидкостное равновесие из условия равенства химпотенциалов $\ln(a_0P)$ во всей системе и равенства внутренних давлений в фазах л. При этом фазы “жидкость в поре” и “пар в поре” характеризуются однородной плотностью со значениями θ_L и θ_V соответственно.

В табл. 1 сравниваются равновесные свойства в длинных порах постоянного диаметра (а)–(б) и в системе пор разных диаметров (в)–(д). В табл. 1 приведены значения свойств сосуществующих в порах фаз θ_L , θ_V и π , нормированные на соответствующие значения $\theta_L(b)$, $\theta_V(b)$ и $\pi(b)$ в неограниченной системе при параметрах системы $L_1 = L_2$, D_1 , D_2 , $Q_1 = Q_2$ и Q_3 (для длинных пор (а)–(б) на месте D_2 и Q_3 стоят прочерки в виду избыточности данных характеристик в случае постоянного диаметра).

Из табл. 1 следует, что уменьшение размеров поры $L_1 = L_2$ от 110 до 60 и D_1 от 100 до 30 приводит к увеличению внутреннего давления π в них с одновременным ростом плотностей сосуществующих жидкости θ_L и пара θ_V : это наблюдается при переходе от системы (в) к системе (г). При переходе от системы (а) к системе (б) наблюдается, наоборот, уменьшение внутреннего давления π с одновременным снижением плотностей сосуществующих жидкости θ_L и пара θ_V , что происходит вследствие уменьшения потенциала стенок Q_1 от 5 до 0.5: это также наблюдается при переходе от системы (г) к системе (д).

Между однородными областями фаз реализуется градиент плотности и внутренних давлений в переходной области жидкость–пар. На рис. 2 показаны профили локальных плотностей θ_q (рис. 2а) и локальных внутренних давлений π_q (рис. 2б), нормированных на внутреннее давление фаз в неограниченной системе $\pi(b)$, в центре пор при температуре $\tau = 0.82$ для систем (а) (кривая 1), (б) (2),

(в) (3), (г) (4) и (д) (5). Для длинных пор (а)–(б) профили показаны от крайнего монослоя жидкости $q = 1$ через переходную область до ближайшего монослоя пара $q = \kappa_V + 2$. Для системы пор разных диаметров (в)–(д) профили показаны от крайнего монослоя узкой поры $q = 1$ до ближайшего монослоя широкой поры $q = L_3$.

В случае длинных пор (а) (кривая 1 на рис. 2) и (б) (кривая 2) ширина переходной области от жидкости к пару составляет $\kappa_V = 6$ монослоев. С переходом от длинной поры (а) (кривая 1) к системе пор разных диаметров (в) (кривая 3) ширина переходной области увеличивается до $\kappa_V = 8$ монослоев, что является следствием увеличения градиента плотности и внутреннего давления в области соединения с переменным диаметром. В случае (в) (кривая 3) градиент плотности внутри перемычки сдвинут вправо к широкой поре с паром, $4 \leq q < L_3$, а слева в первые три монослоя соединения заходит жидкость из узкой поры, $1 < q \leq 4$. Уменьшение размеров от $D_1 = 100$ для (в) (кривая 3) до $D_1 = 30$ для (г) (4) снова уменьшает ширину переходной области до $\kappa_V = 6$ монослоев, при этом градиент плотности и внутреннего давления покрывает всю длину соединения, $1 < q < L_3$. Для оставшихся случаев (г) (кривая 4) и (д) (5) ширина переходной области сохраняется равной $\kappa_V = 6$ монослоям.

На всех кривых рис. 2а концентрационный профиль жидкость–пар со стороны пара имеет больший наклон кривой, чем со стороны жидкости. Из этого следует, что мениск в поре вогнутый, т.е. боковые стенки поры смачиваются жидкостью. Значит, потенциалы у стенок пор в случае (а) и (б): $Q_1 = 5$ (1) и 0.5 (2), и потенциалы соединения пор в случае (в), (г) и (д): $Q_3 = 6$ (3, 4) и 0.55 (5) приводят к преобладанию сил притяжения молекулами поверхности твёрдого тела над межмолекулярными силами вещества в соединении пор.

Профили внутреннего давления на графиках рис. 2б имеют качественно общий вид при всех случаях (а)–(д), увеличиваясь и уменьшаясь относительно общего внутреннего давления фаз л при заданных параметрах.

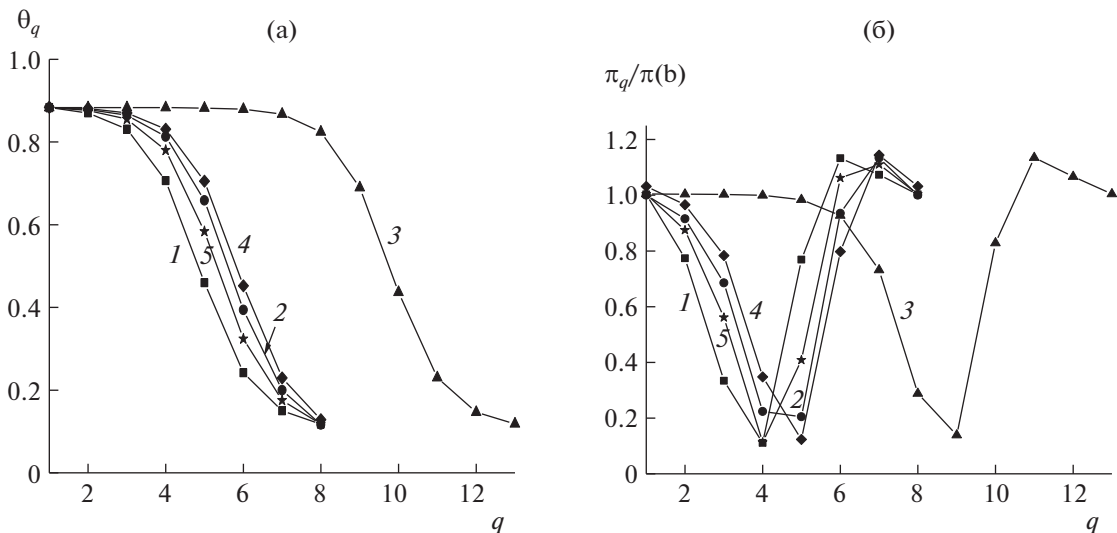


Рис. 2. Профили локальных значений плотности и внутреннего давления, нормированного на объемное значение давления $\pi(b)$.

Изолинии плотности

На рис. 3 показаны изолинии локальных плотностей в сечении пор вдоль центральной оси для ситуаций (а)–(д) на одноименных полях (а)–(д) соответственно при температуре $\tau = 0.82$. У каждой изолинии подписана соответствующая ей плотность. На оси абсцисс на рис. 3 отложен порядковый номер монослоя q , отсчитываемый подобно рис. 2. На оси ординат отложен порядковый номер цилиндрического монослоя h , отсчитываемый от одной стенки широкой поры $h = 1$ до противоположной стенки широкой поры $h = H$. Кривой с символами-квадратами на рис. 3 отмечена эквимолекулярная поверхность, каждая точка которой определяется по выражению (9) внутри цилиндрического монослоя h .

Изолинии плотности на рис. 3 дают представление о форме фаз в порах и границы раздела между ними. По форме эквимолекулярной поверхности на рис. 3а–3д можно сделать вывод, что мениск в поре вогнутый, т.е. боковые стенки поры смачиваются жидкостью, что, как было сказано выше, объясняется величиной потенциала стенок пор и перемычки.

Большой потенциал стенок бесконечной поры $Q_1 = 5$ (рис. 3а) и стенок соединения пор $Q_3 = 6$ (рис. 3в, 3г) приводит к росту сил притяжения молекулами поверхности твердого тела со стремлением к образованию адсорбционной пленки. Данная пленка в виде изолиний высокой плотности вдоль всей боковой стенки видна на рис. 3а, 3в, 3г и для всех трех случаев ее ширина составляет 6 монослоев, отсчитываемых от стенок пор.

При меньшем потенциале стенок бесконечной поры $Q_1 = 0.5$ (рис. 3б) и стенок соединения пор

$Q_3 = 0.55$ (рис. 3д) отсутствует общая вдоль всей длины пор пленка для обеих фаз. В случае бесконечной поры (б) (рис. 3б) сохраняется изолиния высокой плотности (0.8), но только со стороны жидкости, а в случае системы пор (д) (рис. 3д) подобная изолиния вдоль стенок пор вовсе отсутствует.

На рис. 3 эквимолекулярная поверхность жидкость–пар (линия с символами-квадратами) построена в двухфазной области жидкость–пар, т.е. за пределами пленки и вызываемыми действием потенциала искажениями плотности, поэтому края эквимолекулярной поверхности не доходят до стенок пор.

По своей форме эквимолекулярная поверхность подобна виду изолиний и как правило близка к изолинии с плотностью 0.5, за исключением областей вблизи действия потенциала стенок, где эквимолекулярная поверхность с приближением к стенке имеет больший угол наклона к центральной оси пор по сравнению с изолинией 0.5.

Из общего расчетного поля в цилиндрической поре нужно выделить три двухфазные границы раздела пар–жидкость, твердое тело–пар, твердое тело–жидкость и область действия потенциала стенок поры. Разбиение осуществляется на основе значений ширины переходных областей жидкость–твердое тело κ_{sl} , пар–твердое тело κ_{sv} и жидкость–пар κ_{lv} .

Таким образом, на рис. 4 на примере бесконечной поры постоянного диаметра (а) (рис. 4а) и системы пор разных диаметров (г) (рис. 4б) все рассматриваемое пространство внутри пор разбивается на следующие области: в центре поры жид-

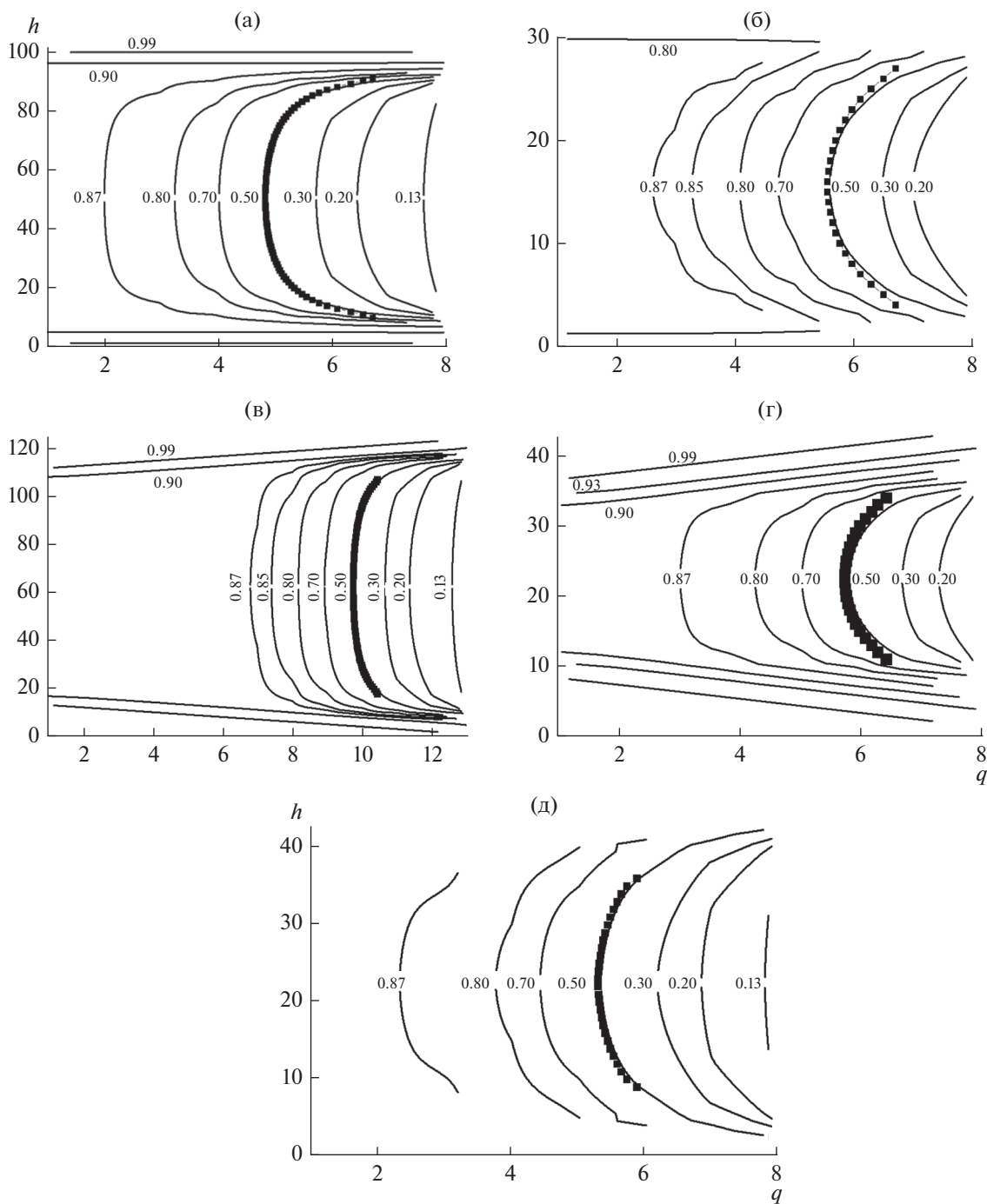


Рис. 3. Изолинии плотности в сечении пор для пяти исследуемых систем.

кость (1) и пар (2) и переходная область жидкость–пар (3); у стенок поры переходная область жидкость–твердое тело (4) и пар–твердое тело (5); и между ними область действия потенциала стенки (6).

На рис. 4 жирные линии ограничивают фазы в поре. Жирные линии между областями (1) и (4), (2) и (5) располагаются на уровне значений κ_{sl} и

κ_{sv} и ограничивают жидкость и пар от переходной области с твердым телом. Ширина κ_{lv} определяет положение жирных линий, отделяющих жидкость и пар от переходной области между ними. Точки А* и В* – точки на пересечении упомянутых жирных линий на уровне κ_{sv} и κ_{sl} соответственно. Жирная линия отрезка А*В* – условная линия, которая отделяет область адсорбционной

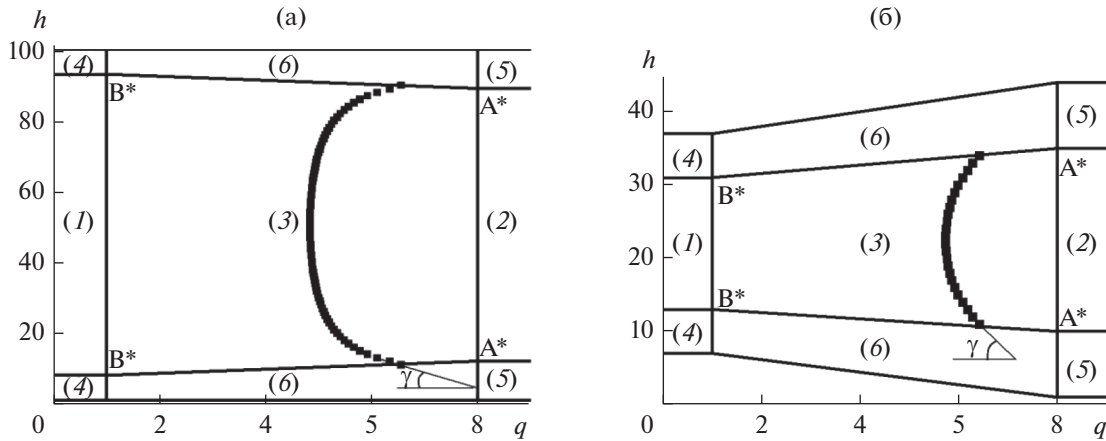


Рис. 4. Схемы областей фаз и переходных областей между сосуществующими фазами и стенкой в цилиндрических порах.

пленки *b* в промежуточной области между паром и жидкостью — она получена линейной интерполяцией между значениями соответствующими κ_{sl} и κ_{sv} . Эта адпленка отделяет двухфазную область 3 жидкость—пар от области трехфазности жидкость—пар—твердое тело *b*. Линия из символов-квадратов — эквимолекулярная поверхность раздела жидкость—пар, имеющая форму дуги. Для области флюид—твердое тело допускается, что разделяющая поверхность находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида.

Использованная модель флюида в цилиндрической поре позволяет изучить область трехфазного или трехагрегатного контакта на микроскопической шкале, формирующей угол γ как функцию от ширины поры и потенциала ее стенок. На рис. 4 на полях отмечен контактный угол γ парожидкостного мениска, который определяется по наклону к центральной оси поры эквимолекулярной поверхности в монослое h_γ на границе областей 3 и 6. Если эквимолекулярная поверхность жидкость—пар образует вогнутый мениск (жидкость смачивает стенки поры), то наклон угла γ принимает положительные значения, $\gamma > 0$. В противном случае, если эквимолекулярная поверхность жидкость—пар образует выпуклый мениск (жидкость не смачивает стенки поры), то наклон угла γ отрицательный, $\gamma < 0$.

ПН трех двухфазных границ

В каждой точке эквимолекулярной поверхности рассчитывается локальное значение ПН жидкость—пар по выражению (8) внутри области 3 на рис. 4. На рис. 5 для ситуаций (а)—(д) (кривые 1–5 соответственно) показаны профили локальных значений ПН жидкость—пар σ_h , $h_\gamma \leq h \leq H/2$, где h в случае системы пор разных диаметров (в)—(д) отсчитывается от стенки широкой поры. Значения

ПН нормированы на ПН жидкость—пар в неограниченной системе $\sigma_{lv}(b)$. Кривая 5 вынесена на вставку для рис. 5.

Крайняя левая точка на кривых — значение ПН жидкость—пар вблизи области влияния потенциала стенки (на границе областей 3 и 6 на рис. 4а). Крайняя правая точка на кривых — значение ПН жидкость—пар в центре поры σ_{lv}^* . При $Q_1 = 0.5$ в случае (б) бесконечной поры (кривая 2) и в случае (д) системы пор разных диаметров (кривая 5) значение σ_{lv}^* ближе всего к значению в неограниченной системе $\sigma_{lv}(b)$. С ростом потенциала до $Q_1 = 5$, с уменьшением диаметра поры до $D_1 = 30$ и с появлением участков пор переменного диаметра значение σ_{lv}^* растет. Путем усреднения локальных значений σ_h , $h_\gamma \leq h \leq H/2$, получаем

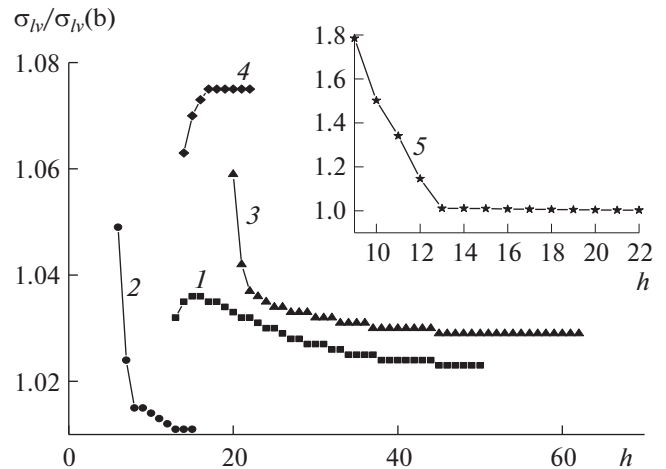


Рис. 5. Профиль локальных значений ПН жидкость—пар. Пояснения в тексте.

Таблица 2. ПН трех двухфазных границ и контактный угол

	κ_{lv}^*	κ_{sl}	κ_{sv}	$\sigma_{lv}^*/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{lv}^{av}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sl}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sv}/\sigma_{lv}(b)$	$\text{tg}\gamma$	h_γ
(а)	8	8	12	1.0232	1.0278	−53.8120	−52.5196	4.212	12
(б)	8	6	8	1.0096	1.0174	−1.7824	−0.5059	4.734	5
(в)	10	8	12	1.0287	1.0315	−53.8005	−52.5263	17.784	19
(г)	8	6	10	1.0755	1.0731	−53.8095	−52.5542	9.682	13
(д)	8	5	8	1.0027	1.1316	−1.7940	−0.5110	1.315	8

среднее по ширине поры значение ПН жидкость–пар σ_{lv}^{av} .

На границе с твердым телом рассчитываются значения ПН твердое тело–жидкость и твердое тело–пар по выражению (7) внутри областей 4 и 5 соответственно на рис. 4. Отрицательные значения ПН твердое тело–флюид обусловлены неравновесным состоянием стенок адсорбента и принятым условием выбора положения разделяющей поверхности (9) [26].

В табл. 2 ниже для случаев (а)–(д) выписаны значения ширины переходных областей жидкость–пар κ_{lv} , жидкость–твердое тело κ_{sl} и пар–твердое тело κ_{sv} , значения ПН жидкость–пар в центре поры σ_{lv}^* , усредненного по ширине поры ПН жидкость–пар σ_{lv}^{av} (полученного по выражению (10)), ПН твердое тело–жидкость σ_{sl} и твердое тело–пар σ_{sv} , а также величины контактного угла γ мениска и соответствующий монослой h_γ , в котором был определен угол γ .

С уменьшением диаметра пор до $D_1 = 30$ (случай (б) и (г)) и с уменьшением потенциала до $Q_1 = 0.5$ (случай (б) и (д)) уменьшается ширина переходных областей κ_{lv} , κ_{sl} и κ_{sv} . При этом с уменьшением диаметра пор до $D_1 = 30$ (случай (б) и (г)) ПН σ_{lv}^* , σ_{sl} и σ_{sv} растет по модулю, а с уменьшением потенциала до $Q_1 = 0.5$ (случай (б) и (д)) ПН σ_{lv}^* , σ_{sl} и σ_{sv} убывает по модулю. Переход от бесконечных пор постоянного диаметра (случай (а) и (б)) к системе пор разного диаметра (случай (в)–(д)) слабо влияет на изменение характеристик границы с твердым телом κ_{sl} , κ_{sv} и σ_{sl} , σ_{sv} , и наблюдаемые изменения больше связаны с уменьшением длины пор от бесконечных к $L_1 = 110$ (случай (в)) и $L_1 = 60$ (случай (г) и (д)). Наличие соединения пор переменного диаметра в первую очередь влияет на величину контактного угла γ и ПН жидкость–пар σ_{lv}^* : при высоком потенциале $Q_1 = 5$ с переходом от бесконечной поры постоянного диаметра (случай (а)) к системе пор разного диаметра (случай (в)) величина контактного угла γ и ПН σ_{lv}^* растет, а при низком потенциале $Q_1 = 0.5$ с

переходом от случая (б) к случаю (д) величина контактного угла γ и ПН σ_{lv}^* убывает.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные в работе результаты демонстрируют возможности микроскопического подхода для расчета ПН, который исключает введение любых термодинамических построений и наличие метастабильных состояний. Данный подход позволил рассчитать три вида двухфазных поверхностных натяжений адсорбированных молекул в цилиндрических порах.

В бесконечной цилиндрической поре и в системе цилиндрических пор разного диаметра из рассчитанных молекулярных распределений и условия однородности фаз выделены границы сосуществующих фаз жидкости и пара с переходными областями жидкость–твердое тело шириной κ_{sl} , пар–твердое тело шириной κ_{sv} и жидкость–пар шириной κ_{lv} . Увеличение диаметра пор D и уменьшение потенциала поля стенок поры Q приводят к увеличению области “объемного” состояния сосуществующих фаз. Притяжение молекул к стенкам поры образует пленки из адсорбированного флюида с плотностью, близкой к однородной. Значения ширины переходных областей жидкость–твердое тело κ_{sl} и пар–твердое тело κ_{sv} возрастают с ростом потенциала стенки поры Q и с ростом диаметра пор D . Ширина переходной области жидкость–пар κ_{lv} растет с появлением участков пор переменного диаметра.

Использованная модель флюида в цилиндрической поре позволяет изучить границу трехфазного контакта на микроскопической шкале, дающей угол контакта γ паро–жидкостного мениска, непосредственно из знания потенциальных функций и молекулярных распределений молекул без использования данных о поверхностных натяжениях, активно используемых в термодинамических построениях [2–4, 6–13]. Получено, что с появлением участков пор переменного диаметра величина контактного угла γ возрастает при большом потенциале поля стенок пор Q и убывает при малом потенциале поля стенок пор Q .

Микроскопическая модель флюида позволила рассчитать ПН жидкость–пар в цилиндрических изолированных и связанных между собой порах. Локальное значение ПН зависит от расстояния от стенки цилиндра и по мере увеличения его диаметра выходит на постоянное для данной ширины поры значение. Т.е. ПН является достаточно сложной функцией и это влияет на способ ее использования в разных задачах. Наличие соединения пор переменного диаметра влияет на величину ПН жидкость–пар в центре поры σ_{lv}^* : при большом Q величина с появлением соединения растет, а при малом Q – падает. Значения величин ПН на границе с твердым телом σ_{sl} и σ_{sv} главным образом зависят от размера пор L и D и потенциала их стенок Q . Получено, что ПН σ_{lv}^* , σ_{sl} и σ_{sv} по модулю растут с уменьшением диаметра пор D и с ростом потенциала их стенок Q .

Полученные результаты позволяют выйти на расчеты распределений менисков жидкость–пар и величин их ПН в полидисперсных материалах. Такая возможность позволит исследовать роль распределений двух фаз в сложных пористых материалах, влияющих как на равновесное распределение адсорбата при капиллярной конденсации, так и на потоки в различных моделях транспорта адсорбата.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. // ЖФХ. 1965. Т. 39. С. 1305.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
3. Плачев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
4. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат., 1990. 376 с.
5. 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.)
6. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ, 1954.
7. Carman P.C. Flow of gases through porous media. London: Butterworths, 1956.
8. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
9. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
10. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
11. Чизмаджев Ю.А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
12. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
13. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1984.
14. Мэйсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
15. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
16. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
17. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Изд. дом “Интеллект”, 2008. 568 с.
18. Steele W.A. The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
19. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
20. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
21. Физическая химия адсорбционных явлений / Ци-вадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. М.: Граница, 2011. 304 с.
22. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
23. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018.)
24. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. АН Сер. химич. 2010. № 4. С. 663.
25. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
26. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
27. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
28. 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.)
29. Вотяков Е. В., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 8. С. 1285.