

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

ВНУТРЕННИЕ ДАВЛЕНИЯ АДсорБАТА В МЕЗОПОРАХ РАЗНОЙ ГЕОМЕТРИИ И ВОПРОСЫ АНАЛИЗА МЕХАНИЗМОВ ЕГО ТЕЧЕНИЯ

©2024 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 07.02.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Проведен анализ молекулярных однофазных распределений внутри щелевидной и цилиндрических пор с однородными стенками в широком диапазоне давлений и температур, когда в них находятся жидкость или пар. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для флюида. Состояние фаз “жидкость в поре” и “пар в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала с химпотенциалом объемной фазы. Расчет распределений молекул проведен в рамках модели решеточного газа (МРГ) с простейшим парным потенциалом взаимодействия ближайших соседей. Распределение плотности молекул в неоднородном поле стенок пор связано с локальными распределениями двух видов давлений: изотермического, связанного с химпотенциалом системы, и внутреннего механического давления (или давление расширения в терминах МРГ). Разность каждого из двух видов давлений с соответствующим давлением в объемной фазе определяет расклинивающее давление, которое активно используется при термодинамической интерпретации характеристик тонких прослоек в зависимости от их ширины. Получено, что оба вида расклинивающих давлений в щелевидных и цилиндрических порах пропорциональны друг другу. Коэффициент пропорциональности зависит от параметра потенциала взаимодействия адсорбент – адсорбат и его протяженности, геометрии поры, температуры, а также зависит от ширины цилиндрических пор, но не зависит от ширины щелевидных пор. Размерные производные двух видов расклинивающего давления от ширины поры, через которые выражаются потоки адсорбата, также связаны между собой теми же коэффициентами пропорциональности.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, малые системы, поры, размерный фактор, расклинивающее давление

DOI: 10.31857/S0044185624010017, **EDN:** OPLOVG

Взаимосвязи между равновесными и динамическими характеристиками адсорбции привлекают постоянный интерес в силу сложности их изучения и важности для практических приложений. Хорошо известное явление адсорбционного – десорбционного гистерезиса хорошо иллюстрируют как эти сложные взаимосвязи [1–12], так и общие представления о механизмах формирования потоков веществ в сложных пористых системах. Стартовыми положениями при изучении этих взаимосвязей являются равновесные распределения молекул в порах. Эти представления однозначно связаны с характерным размером пор [3, 7, 12–14], которые определяют специфику молекулярных распределений при

разных температурах. Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах переноса веществ и в установлении в них равновесного состояния.

Пористые системы часто характеризуются широким распределением пор по размерам. Традиционно они делятся микро-, мезо- и макропоры [13], которые имеют разную функциональную природу. Если в микропорах 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 [12], при фазовом анализе состояний адсорбата область характерных размеров мезопор, 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 между стенками за счет кооперативного поведения адсорбата в плотной фазе, что приводит к зависимости критической температуры расслаивания $T_c(H/D)$ от размера поры H/D (H – ширина щелевидной поры, D – диаметр цилиндрической поры), подтвержденной всеми теоретическими методами и существующими адсорбционными измерениями. Для верхней границы кооперативное поведение адсорбата в плотной фазе оказывает влияние на величину критической температуры расслаивания около одного процента (величина $T_c(H/D)$, стремясь к своему объемному значению $T_c(bulk)$).

Данный диапазон размеров пор играет важную роль в процессах транспорта адсорбата [1–12]. Помимо традиционных вопросов в технологических химических процессах адсорбции, катализа и 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 поверхностном натяжении и о капиллярных явлениях, связанных с формированием парожидкостных менисков при $T < T_c(H/D)$. Такие мениски возникают как при равновесном распределении адсорбата, так и в случае так называемых капиллярных механизмов течений флюида [3, 12]. Они во многом

определяют общее сопротивление прохождению вещества через пористые материалы [7–11].

Основным понятием потоков являются характеристики, порождаемые градиентом давления. Строгий микроскопический подход [12] к процессам транспорта в порах требует разработки специальных программ, поэтому до настоящего времени большинство вопросов о взаимосвязи равновесных и кинетических представлений обсуждается в терминах термодинамических подходов типа капиллярного течения [1–3], “расклинивающего давления” [17] и других. Понятие расклинивающего давления Π активно используется при анализе гистерезиса процессов адсорбции и десорбции, а также гистерезиса краевых углов на открытых поверхностях в задачах смачивания поверхностей, и многих других вопросах [8, 17]. Данное понятие было введено для макроскопических систем, которые являются аналогами щелевидных пор. Оно было введено двумя способами [17], которые не являются идентичными. Первый способ определяет $\Pi = P_1 - P_0$ как разность между давлениями в прослойке на поверхности стенки P_1 (в ограниченной по высоте щели) и в объемной фазе P_0 , чтобы обеспечить механическое равновесие прослойки (стр. 31–32 [17]), и через разность давлений на прослойку в жидкой и парообразной (в газовом пузырьке) фазах (стр. 32–33 [17]), здесь разность $P_1 - P_0$ заменяется уравнением Лапласа – Юнга и считается выполненным условие химического равновесия $\Pi = K\sigma = -RT \ln(P/P_s)/v$, где P_s – давление насыщенного пара, v – объем ячейки.

В данной работе ставится задача провести анализ величин Π с микроскопической точки зрения. Микроскопическая теория адсорбции [12] в последнее время получила развитие за счет появления методик расчетов трех видов поверхностного натяжения, существующих в порах при капиллярной конденсации: пар – жидкость, твердое – пар и твердое – жидкость. Методики расчетов описаны в работах [18–20], поэтому здесь они не дублируются. Это позволяет провести анализ разных приложений концепции расклинивающего давления и аналогичных термодинамических подходов к механизмам течений адсорбата в порах. К ним относятся схема повышенной скорости течения жидкого адсорбата вдоль поверхности по сравнению с течением в объемной фазе [21] и схема капиллярного течения, которая объясняется различием в кривизне менисков при капиллярной конденсации флюида [1–3].

В схемах с потоком вещества за счет приложенной разности механического давления $G = K\Delta P$, где ΔP — разность давлений в соседних сечениях вдоль оси течения, K — коэффициент пропорциональности, зависящий от механизма процесса [21]. Если обсуждать применение понятия расклинивающего давления в задачах транспорта, то $\Delta P = \Pi$. Такая трактовка дана в работах [8, 17] при рассмотрении течения полислойной адсорбционной пленки шириной/высотой h . Здесь считают, что движущей силой потока является отклонение уровня пленки от ее горизонтального уровня. В стационарном режиме течения средняя линейная скорость потока, согласно законам гидродинамики [22–24], запишется как $\bar{v} = K \frac{d\Pi(h)}{dz}$ (уравнение типа Пуазейля) [8], где $K = h^2 / 3\eta$, η — сдвиговая вязкость. Производная вдоль оси движения потока зависит от степени отклонения уровня пленки от горизонтального $d\Pi(h) / dz = (d\Pi / dh) / [dh / dz]$.

В схеме капиллярного течения за счет различия в кривизне менисков при капиллярной конденсации $\Delta P = \Delta\mu = K \ln(P_1 / P_2)$, где $K = \rho RT / M$, ρ и M — плотность и молекулярная масса вещества. Данная связь, если соотнести P_2 давлению объемной фазы P_0 , формально соответствует разности химических потенциалов молекул внутри поры и объемной фазы $\Delta\mu$. С другой стороны, хорошо известно, что разность химических потенциалов отвечает диффузионному типу потоков при любых механизмах смещения [12, 24–27]. В то же время с точностью до знака данная величина использована (см. в [15] Дополнение) как мера расклинивающего давления [17], т.е. $\Delta P = \Delta\mu = \Pi(\mu)$.

Таким образом, разные типы механизмов потоков можно свести к двум типам выражений для ΔP , которые соответствуют разности локальных гидростатических давлений, отвечающих за механическое равновесие, и разности химических потенциалов, связанных с изотермическим давлением вне поры.

Следует отметить, что эти две ситуации возникли из-за использования в термодинамических подходах представления о квазистатическом процессе, который является основным процессом в равновесной термодинамике, и он не различает времена релаксации процессов переноса импульса (уравнения гидродинамики) и массы

(уравнения диффузии) [28]. В такой ситуации условия механического равновесия считаются эквивалентными условию химического равновесия, хотя времена релаксации давления и химического потенциала в парожидкостных системах отличаются от трех-четырех порядков и более [28, 29].

В данной работе сопоставлены обе размерные зависимости от ширины щели H , введенные для механического (внутреннего) и изотермического (внешнего) давлений.

Основы микроскопической модели многократно публиковались, поэтому ниже дано краткое их напоминание. Расчет распределений молекул проведен в рамках модели решеточного газа (МРГ) с простейшим парным потенциалом взаимодействия ближайших соседей. Далее рассмотрены слоевые концентрационные распределения флюида в порах, через которые идет расчет двух давлений. В расчетах варьируются характеристики потенциала адсорбата — адсорбент, а также геометрия пор и температура. 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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель решеточного газа

В МРГ объем поры разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороной, равной диаметру молекулы λ . Ячейкам присваивается порядковый номер f монослоя, отсчитываемого от стенки поры, $1 \leq f \leq H$. В однофазной системе все узлы одного монослоя имеют одинаковую плотность. Внутри слоя с номером монослоя f поры ячейка характеризуется числом связей z_{fg} с соседними ячейками g из ближайшего окружения f , $g \in G(f)$ [14, 17]. В настоящей работе использовалась примитивная кубическая решетка с координационным числом $z = 6$.

Расчет изотермы адсорбции и локальных заполнений узлов (числовые плотности θ_f частиц A в узлах типа f) разных групп, учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки в порах и взаимодействия в квазихимическом приближении (КХП) между ближайшими соседними молекулами, проводится на основе решения системы уравнений [12, 18–20]:

$$\begin{aligned}\theta(P) &= \sum_f F_f \theta_f(P), \quad a_f P = \frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \Lambda_f, \quad \Lambda_f = \prod_{g \in G(f)} (1 + x t_{fg})^{z_{fg}}, \\ x &= \exp(-\beta \epsilon_{AA}) - 1, \quad t_{fg} = 2\theta_f / [\delta_{fg} + b_{fg}], \\ \delta_{fg} &= 1 + x(1 - \theta_f - \theta_g), \quad b_{fg} = [\delta_{fg}^2 + 4x\theta_f\theta_g]^{1/2},\end{aligned}\tag{1}$$

где θ — степень заполнения объема пор при давлении P ; F_f — доля узлов f , $\sum_f F_f = 1$; θ_f — мольная доля молекул в узлах f ; $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$ — константа Генри молекул в узлах f , a_f^0 — предэкспоненциальный фактор, $Q_f = Q_f \epsilon^{AA}$, Q_f — потенциал поля стенки в узле f , нормированный на ϵ_{AA} (в настоящей работе задавался потенциал в пристеночном монослое поры $Q_{h=1}$, а в следующих монослоях потенциал рассчитывался как $Q_{2 \leq h \leq h^*} = Q_{h=1}/h^3$, где h^* — монослой поры, до которого действует потенциал стенки поры включительно, $Q_{h>h^*} = 0$), ϵ_{AA} — параметр латерального взаимодействия ближайших соседей, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей θ_{fg}^{ij} нахождения частиц i и j на соседних узлах в слоях f и g : $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{AV} = \theta_f \equiv \theta_f^A$ и $\theta_{fg}^{VA} + \theta_{fg}^{VV} = \theta_f^V = 1 - \theta_f$ (индекс V означает вакансию — свободный узел), а также $\theta_f^A + \theta_f^V = 1$. Данная система решается по отношению к величинам плотности и химпотенциала, заданного в объемной фазе при фиксированной температуре. Это позволяет рассчитать локальные слоевые плотности внутри пор, формирующих однофазную систему адсорбата.

Система имеет общую структуру для щелевидных и цилиндрических пор, отличающихся значениями чисел z_{fg} ($g \neq f$) и долями узлов разного типа F_f (подробнее см. [12, 28]). Выполняется баланс $F_f z_{fg} = F_g z_{gf}$. Также в цилиндрических порах выполняются следующие зависимости от радиуса кривизны цилиндрического монослоя R_f для чисел пар внутри одного монослоя f , z_{ff} и между соседними монослоями $f \pm 1$, $z_{f \pm 1}$ (по аналогии с [28]):

$$z_{f \pm 1}(R) = z_{ff \pm 1}^* (1 - \alpha / R_f), \tag{2a}$$

$$z_{ff+1}(R) = z_{ff \pm 1}^* [1 + (1 - \alpha) / R_f],$$

$$z_{ff}(R) = z_{ff}^* - z_{ff \pm 1}^* (1 - 2\alpha) / R_f, \tag{2б}$$

где $z_{ff \pm 1}^*$ и z_{ff}^* — числа пар на плоской решетке, т.е. при $R_f \rightarrow \infty$; параметр α является структурным па-

раметром, $0 \leq \alpha \leq 1$, в работе принимается $\alpha = 1$, который соответствует термодинамическим построениям.

Равновесное распределение частиц по всему множеству узлов $\{\theta_f\}$ и давление P находили итерационным методом Ньютона из системы уравнений (1), задавая равенство химпотенциалов $\ln(a_f P)$ в объеме и во всех узлах поры. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме определялись с помощью построения Максвелла [12].

Знание концентрационного профиля $\{\theta_f\}$ между противоположными стенками поры позволяет ввести две величины расклинивающего давления в виде

$$\begin{aligned}\Pi(\mu | H) &= \frac{1}{v_0} \sum_{f=1}^{H/2} F_f (\mu_f - \mu_0), \\ \mu_f &= -\frac{1}{\beta} \ln(a_f P(H))\end{aligned}\tag{3}$$

$$\begin{aligned}\Pi(\pi | H) &= \sum_{f=1}^{H/2} F_f (\pi_f - \pi_0), \\ v_0 \pi_f &= -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right),\end{aligned}\tag{4}$$

где μ_0 и π_0 — химпотенциал и давление молекул в объемной фазе, имеющие в данной модели следующие выражения через плотность объемной фазы θ_0 : $\beta \mu_0 = \ln \theta_0 - \ln(1 - \theta_0) + z \ln(1 + x t^{AA})$ и $v_0 \pi_0 = -\beta^{-1} \ln \theta^V - \frac{z \beta^{-1}}{2} \ln \frac{\theta^{VV}}{(\theta^V)^2}$, $\theta^V = 1 - \theta_0$.

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражениях (3) и (4) индекс f относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс g относится к порядковому номеру типов узлов из ближайшего окружения $G(f)$ узла типа f .

Таблица 1. Параметры рассматриваемых систем

№ кривых на рис. 2 и 3	№ полей на рис. 4 и 5	T	Q	h
1	а	0.85	5.0	9
2	б	0.85	9.2	9
3	в	0.85	1.5	9
4	г	0.85	0.5	9
5	д	0.85	5.0	2
6	е	0.61	5.0	9

Условия расчета

Рассматривается аргон в жидком или парообразном состояниях, которые при заданной приведенной температуре τ , $\tau = T/T_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$ – критическая температура расслаивания аргона в объеме, отвечают в объеме плотностям и химпотенциалу для двухфазного равновесия. При том же химпотенциале рассматривается жидкое или парообразное состояние аргона в щелевидной поре шириной H или цилиндрической поре диаметром H .

Потенциал поля стенки составляет в первом монослое $f = 1$, примыкающем к стенке, величину Q в единицах энергии взаимодействия ϵ^{AA} и убывает как $Q_f = Q/f^3$ вплоть до монослоя h , так что при $f > h$ прямое взаимодействие молекул аргона со стенкой отсутствует. Параметр h отражает протяженность действия потенциала адсорбент – адсорбат. (Для потенциал стенки $Q = 5$ с $h = 9$: потенциал убывает как $5 : 0.63 : 0.19 : 0.078 : 0.04 : 0.023 : 0.015 : 0.0098 : 0.0069$. Такие малые значения потенциала гарантируют полноту учета влияния потенциала при анализе фазовых состояний адсорбата в порах разной геометрии и гистерезисных явлений по сравнению с общепринятыми оценками $h = 5$ [12].)

В табл.1 указаны соответствующие параметры систем, рассматриваемых на рисунках ниже.

Приведенные значения величины Q отражают диапазон энергий взаимодействия адсорбент – адсорбат, встречающийся в адсорбции [12]: 9.2 отвечает энергии взаимодействия аргон – углерод, 5.0 – аргон – силикагель, 1.5 – полимерным матрицам со слабым притяжением с атомами аргона и 0.5 – плохо смачиваемым полимерным матрицам, содержащим фтор.

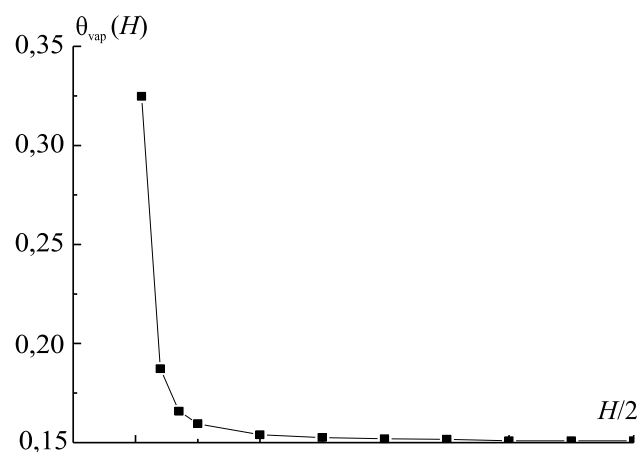
Величины расклинивающего давления приводятся в виде $P\nu_0$ в единицах кал/моль, где ν_0 –

объем ячейки, P – фиксированная величина в жесткой МРГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При уменьшении размера поры плотность адсорбата в его центральной части повышается за счет увеличения непрямого влияния взаимодействия стенок [12]. По мере приближения стенок между ними возможно увеличение прямого взаимного влияния на плотность адсорбата. На рис. 1 показан типовой случай того, как изменяется с размером поры H плотность аргона в ее центре на примере пара в цилиндрической поре с потенциалом $Q = 5$ и $h = 2$ при температуре $\tau = 0.85$.

Согласно рис. 1 с уменьшением размера поры H увеличивается плотность парообразного аргона в ее центре. Аналогичные результаты были получены и для жидкого аргона, однако диапазон изменения плотности жидкого аргона на один-два порядка ниже.

Рис. 1. Зависимость плотности аргона в центре поры от ее размера H .

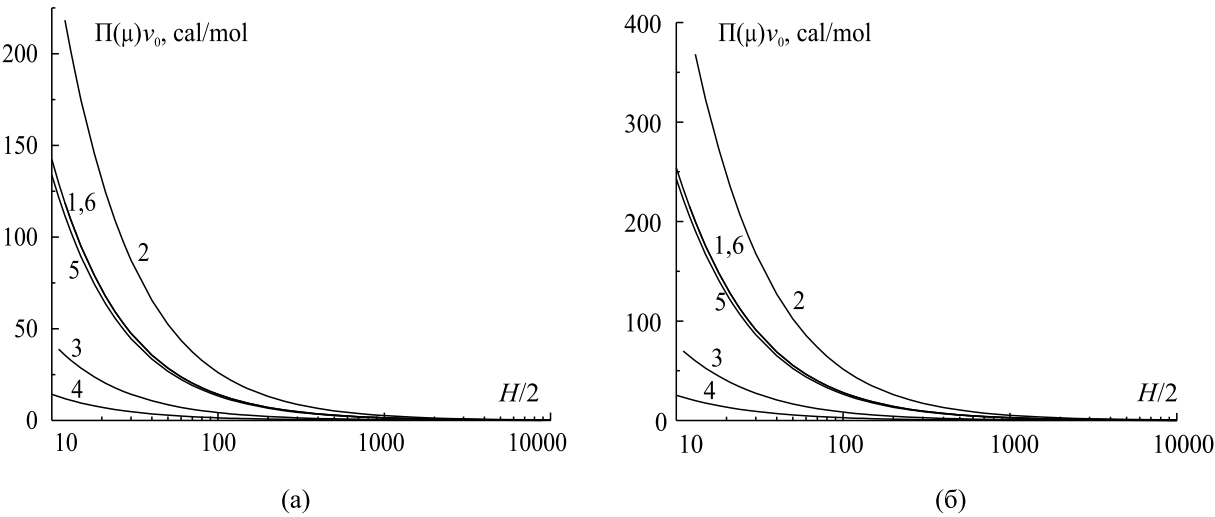


Рис. 2. Зависимость расклинивающего давления от ширины поры.

Таблица 2. Слойные вклады в расклинивающее давление

f	$\Pi_f(\mu)v_0$	$\Pi_f(\pi)v_0$
>12	0	0
12	0	0
11	0	0.07
10	0	0.23
9	1.63	1.35
8	2.32	2.09
7	3.47	3.22
6	5.51	5.22
5	9.52	9.14
4	18.59	17.92
3	44.07	41.94
2	148.75	137.23
1	1190	1041.09

На рис. 2 показана зависимость расклинивающего давления, по определению (2), в щелевидной (рис. 2а) и цилиндрической (рис. 2б) порах при параметрах, перечисленных в табл. 1 (номера кривых определены в табл. 1), от ширины поры H .

Кривые на рис. 2 являются общими для жидкости и пара, т.к. расклинивающее давление, по определению (3), состоит из вкладов исключительно области прямого действия поля стенки, а именно из вкладов коэффициентов a_f , не зависящих от состояния флюида в поре (см. табл. 2).

В табл. 2 показаны локальные вклады от монослоев в щелевидной поре на примере параметров № 1 из табл. 1: $\Pi_f(\mu) = (\mu_f - \mu_0) / v_0$ и $\Pi_f(\pi) = \pi_f - \pi_0$.

В табл. 2 ненулевые значения $\Pi_f(\mu)$, по определению (3), существуют только до монослоя $f = h$ включительно, и данные значения зависят исключительно от свойств стенок, а не от состояния флюида в поре. А значения $\Pi_f(\pi)$ по определению (4) зависят также и от состояния флюида в поре, поэтому наблюдаются ненулевые значения $\Pi_f(\pi)$ за пределами действия по-

тенциала поля стенки $f > h$. Причем локальные вклады в расклинивающее давление $\Pi_f(\mu)$ и $\Pi_f(\pi)$ от первого монослоя $f = 1$ существенно больше вкладов от следующих монослоев $f > 1$, из чего следует, что определяющий вклад в расклинивающее давление дает пристеночная область поры. Как видно из табл. 2, именно этот факт определяет во всех ситуациях, что среднее значение $\Pi(\mu) > \Pi(\pi)$. Дополнительные значения $\Pi_f(\pi)$ в переходных монослоях после монослоя h до монослоев, в которых также $\Pi_f(\pi) = 0$, не компенсируют преобладание величин $\Pi_f(\mu)$ над $\Pi_f(\pi)$ для $f \leq h$.

Согласно рис. 2 при макроскопических размерах поры расклинивающее давление отсутствует, и оно начинает расти с уменьшением ширины поры H . Расклинивающее давление также растет с увеличением Q и с увеличением h . С изменением температуры расклинивающее давление не меняется: кривые 1 и 6 совпадают на рис. 2 ввиду того, как было уже сказано выше, что расклинивающее давление, по определению (3), состоит из вкладов преимущественно от области прямого действия поля стенки и определяется силой взаимодействия с ней.

Сравнение рис. 2а и рис. 2б показывает, что в цилиндрических порах расклинивающее давление больше, чем в щелевидной, что объясняется ограничением объема цилиндрической поры вдоль двух осей по сравнению с одной осью в щелевидной поре. Это приводит к тому, что доли узлов послойного заполнения в при-

стеночной области значительно выше, чем в центральных областях, и это увеличивает их вклад в величину Π .

На рис. 3 показана зависимость производной расклинивающего давления, по определению (3), в щелевидной (рис. 3а) и цилиндрической (рис. 3б) порах при параметрах, перечисленных в табл. 1 (номера кривых расшифрованы в табл. 1), от ширины поры H .

Аналогично с поведением самой величины расклинивающего давления его производная равна нулю при макроскопических размерах поры и растет по модулю с уменьшением ее ширины H . Производная по модулю растет при тех же условиях, при которых растет расклинивающее давление.

Значение расклинивающего давления, по определению (4), соотносится с рассмотренным определением (3) через коэффициент, который в щелевидной поре представляет собой константу, т.е. не зависит от ее ширины H . В цилиндрической поре данный коэффициент изменяется с варьированием ее диаметра H . Это связано с перераспределением весов для отдельных монослоев в случае цилиндрических пор, тогда как в щелевидных порах все веса монослоев одинаковые. При макроскопических размерах цилиндрической поры при одинаковых параметрах этот коэффициент равен коэффициенту в щелевидной поре.

На рис. 4 и 5 даны зависимости коэффициентов от диаметра цилиндрической поры H для

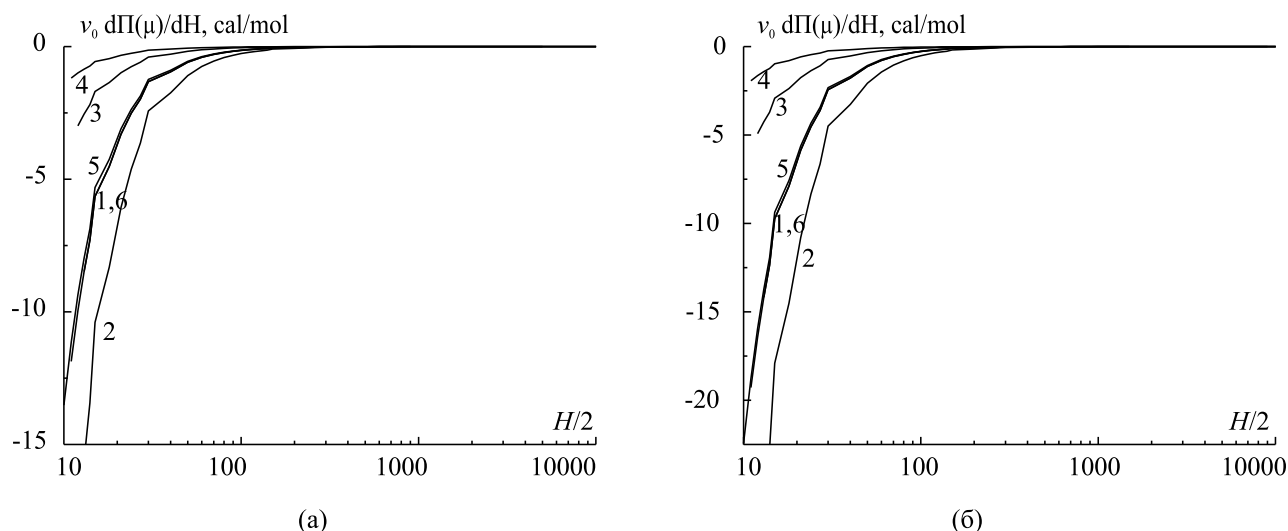


Рис. 3. Зависимость производной расклинивающего давления от ширины поры.

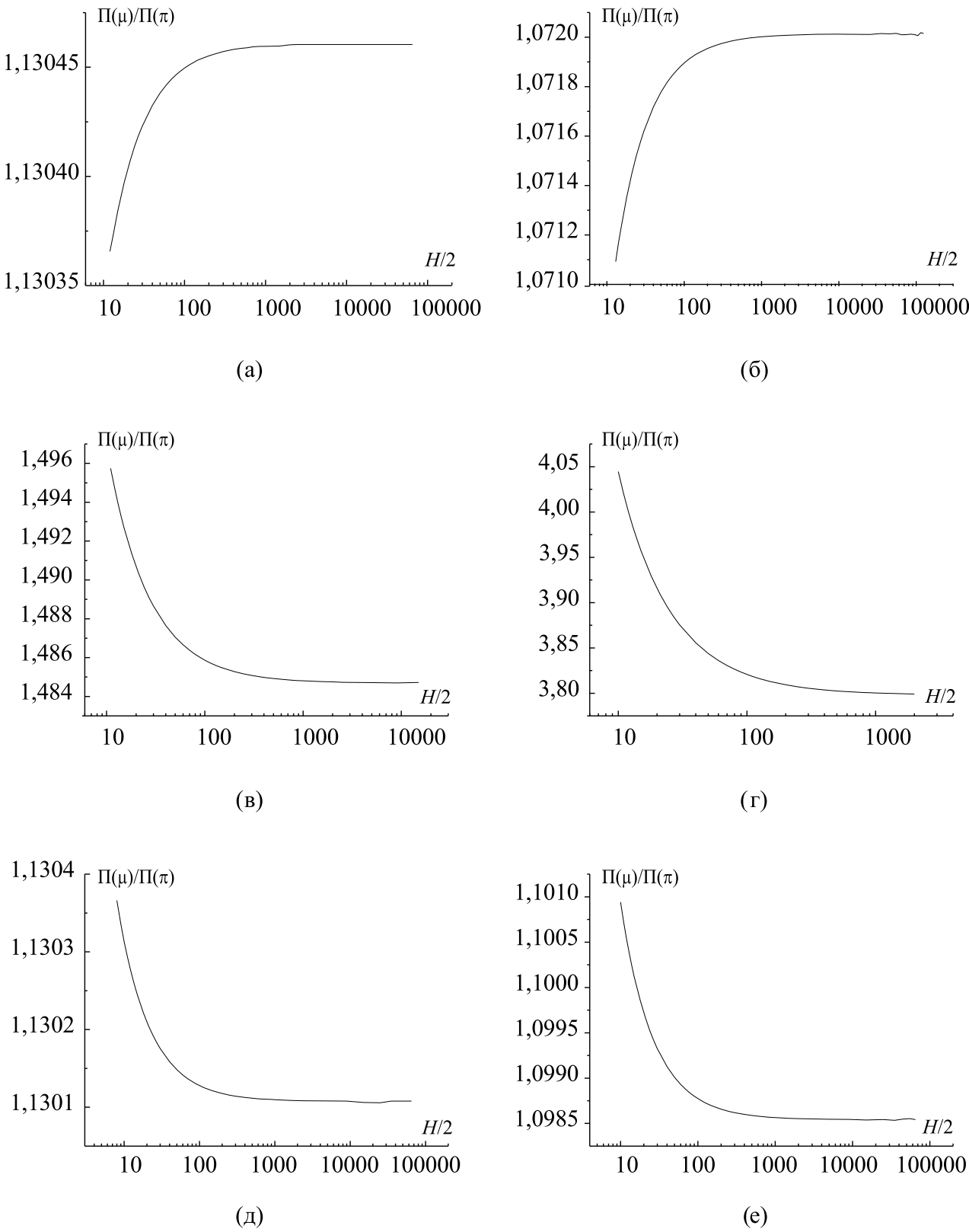


Рис. 4. Зависимости отношения расклинивающего давления по разным определениям для жидкости в цилиндрической поре.

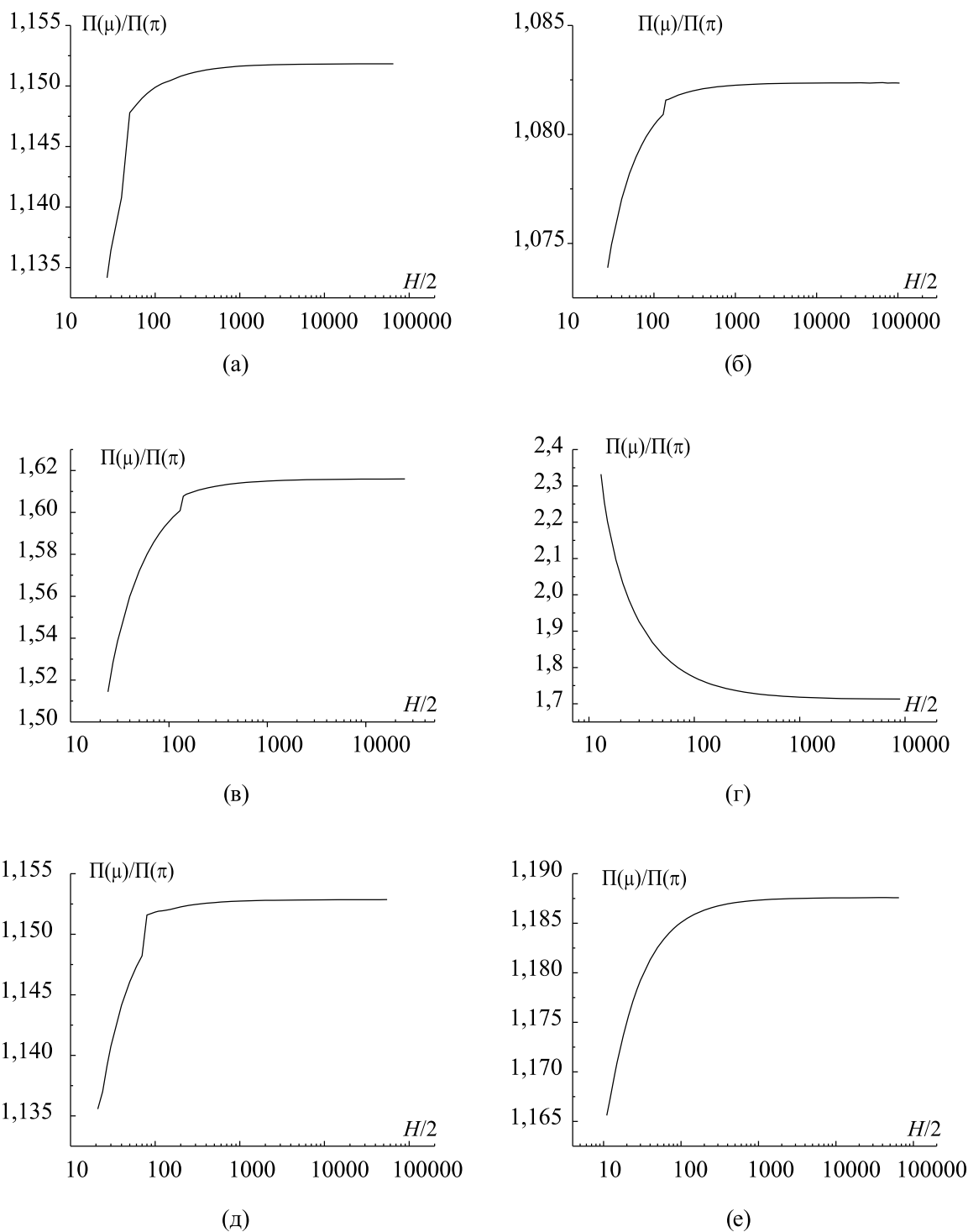


Рис. 5. Зависимости отношения расклинивающего давления по разным определениям для пара в цилиндрической поре.

жидкого (рис. 4) и парообразного (рис. 5) состояния аргона. Поля (а)–(е) на рис. 4 и 5 отвечают параметрам согласно табл. 1.

Согласно рис. 4 и 5, рассматриваемый коэффициент в отношении расклинивающего давле-

ния по разным определениям в цилиндрической поре, убывает с уменьшением ее диаметра H в случае больших потенциалов поля стенки, например с $Q = 5$ (см. рис. 4а для жидкости и 5а для пара) и 9.2 (см. рис. 4б для жидкости и 5б для пара).

Малые значения Q дают, наоборот, увеличение коэффициента с уменьшением H , например с $Q = 0.5$ (см. рис. 4г для жидкости и 5г для пара). Промежуточное значение $Q = 1.5$ дало для жидкости первый тип зависимости (см. рис. 4в), а для пара — второй (см. рис. 5в).

Также для жидкости меняется ход зависимости коэффициента от диаметра H на обратную, т.е. коэффициент растет с уменьшением H , уменьшение h до 2 (см. рис. 4д) и уменьшение температуры T до $0.61T_{cr}$ (см. рис. 4е). В случае пара при тех же параметрах (см. рис. 5д и е) зависимость коэффициента от диаметра H остается прямой, т.е. коэффициент убывает с уменьшением H .

Учитывая, что для расклинивающего давления, по определению (3), было получено постоянство его значения при варьировании температуры T , можно сказать, что сравнение значений коэффициентов на рис. 4а и 5а, при $\tau = 0.85$, и на рис. 4е и 5е, при $\tau = 0.61$, показывает уменьшение расклинивающего давления, по определению (4), в жидкости и его увеличение в паре с уменьшением температуры T . Это справедливо как для цилиндрической поры, так и для щелевидной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показывают, что существование двух видов давлений — изотермического и механического — дает возможность ввести два вида расклинивающего давления, отражающего влияние стенок поры на внутренние состояния флюида. Традиционно такие представления используются для термодинамической интерпретации характеристик тонких прослоек в зависимости от их ширины [15, 17]. Полученные идентичные результаты для щелевидных и цилиндрических пор показывают, что понятие расклинивающего давления как разности между изотермическим или механическим давлениями внутри пор и в объемной фазе могут быть введены для пор любой геометрии при их достаточной ширине. Учитывая результаты микроскопической теории [12], такие поры могут быть близкими по форме к сферическим и содержать разного рода сочленения в сложных пористых системах. Первоначальная ориентация понятия “расклинивающее давление” на щелевидные поры существенно расширяется на любые дисперсные системы.

Оба вида “расклинивающего давления” одинаково применимы для паровых и жидких флюидов внутри пор. Уменьшение характерного размера поры увеличивает величину расклинивающего давления. Чем больше потенциал взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, тем выше величина расклинивающего давления. Уменьшение протяженности потенциала адсорбент — адсорбат уменьшает величину расклинивающего давления из-за разного характера его убывания от стенки вглубь поры. С уменьшением температуры расклинивающее давление, полученное через химпотенциал, не меняется, а расклинивающее давление, полученное через внутренние давления, уменьшается в жидкости и увеличивается в паре.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
4. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
5. Чизмаджев Ю.А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
6. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
8. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
9. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
10. Мэйсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
11. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
12. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
13. Дубинин М.М. // ЖФХ. 1965. Т. 39. С. 1305.

14. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
15. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
16. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
17. *Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
18. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 9. С. 1317.
19. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
20. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 144.
21. *Food E.A.* // The structure and properties of porous materials. London. 1958. P. 151.
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
23. *Слезкин Н.А.* Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М.: Гостехиздат, 1955. 520 с.
24. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
25. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
26. *де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
27. *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.
28. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
29. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.