

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА ЙОННУ АДСОРБЦІЮ НА КОНТАКТІ РОЗЧИНУ ЕЛЕКТРОЛІТУ З ПОРИСТИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Є. М. Сов'як

*Інститут фізики конденсованих систем НАН України  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна*

(Отримано 25 листопада 2002 р; в остаточному вигляді — 18 березня 2003 р.)

Розглянуто контакт розчину електроліту з пористим середовищем. Для дослідження розподілу густини частинок електроліту в порах використано умову термодинамічної рівноваги. На прикладі водного розчину NaCl розраховано адсорбцію йонів на поверхні пористого силікатного скла SiO<sub>2</sub> з домішками Na<sub>2</sub>O. Показано, що йонізованість матриці має значний вплив на густинний розподіл йонів та їхні адсорбційні властивості.

**Ключові слова:** розчин електроліту, матриця пор, хемічний потенціал, умова термодинамічної рівноваги.

PACS number(s): 05.20.Gg, 61.25.-f, 78.55.Mb

### I. ВСТУП

Широкий спектр практичного використання пористих фільтрів, сорбційних і каталітичних поверхонь зумовлює значний інтерес до досліджень властивостей рідин і розчинів у пористих середовищах. Передусім це пов'язано із застосуваннями транспорту електролітичних і суспензійних розчинів через пористі фільтри для їх очищення, значними перевагами використання пористих поверхонь у каталітичних реакціях, застосуванням сорбційних пористих матеріалів для розв'язання екологічних проблем.

Детальне розуміння процесів, які відбуваються під час проходження плинину через пористу матрицю, є особливо важливим. Мезоскопічна структура пористої матриці та її взаємодія із частинками рідини приводять до суттєвих змін фізичних властивостей як матеріалу самої матриці, так і рідини порівняно з їхніми об'ємними характеристиками. Знання лише звичних структурних, термодинамічних, фізико-хімічних та інших об'ємних даних про електролітичний розчин не дає змогу передбачити його структурні, адсорбційні, дифузійні та інші властивості в пористих середовищах. У цьому аспекті теоретичні й комп'ютерні дослідження поведінки розчинів електролітів у таких системах набирають значної ваги.

У пористих середовищах (полімерних мембранах, колоїдних гелях, глинах, пористих стеклах, різноманітних композиційних матеріалах), окрім складної мезоскопічної структури, характерною особливістю є мала (або практично відсутня) за рахунок великої маси та сильних взаємодій рухливість частинок, з яких вони складаються. З іншого боку, наявність порожнин робить пористе середовище за рахунок структурних дефектів нерівноважною системою. Оскільки характерні часи для рідин і розчинів незрівнянно малі порівняно з такими ж часами для пористого середовища, то конфігурацію частинок у ньому впродовж процесів, які відбуваються в рідині,

можна вважати незмінною. Це дозволяє розглядати пористу матрицю як систему із замороженою рівноважною конфігурацією частинок. Для теоретичного дослідження структурних і термодинамічних властивостей таких систем останнім часом широко використовують метод реплік [1]. В цьому методі реплічні рівняння Орнштайна–Церніке, які запропонували Гівен і Стел [2], дали змогу дослідити вплив замороженості пористої матриці на структуру й термодинаміку плинину в порах.

Коректне й повне врахування всіх ефектів, які наявні в системі “розчин електроліту — пориста матриця”, являє собою складну статистичну задачу. В [3] для дослідження впливу “замороженості” на екранування електростатичних взаємодій у слабкоконцентрованих розчинах електролітів було запропоновано модель точкових йонів, частина з яких утворювала пористу матрицю. Подібну точкову йон–дипольну модель для опису пористих середовищ було розглянуто в [4]. Зрозуміло, що такі моделі примітивні, оскільки не враховують розмірів частинок розчину й пористого середовища, розмірів пор, ступеня пористості середовища, а також його структуру. Однак, як і для звичайного розчину електроліту [5], у пористому середовищі вони дають змогу оцінити вплив матриці на далекосаяжні міжчастинкові кореляції в системі і виявити відмінності в їх асимптотичній поведінці [3,4]. У [6,7] за допомогою комп'ютерних розрахунків досліджено моделі “розчин електроліту — пориста матриця”, у яких ураховано розміри як частинок пористої матриці, так і частинок розчину.

При не надто швидких процесах транспорту частинок розчину з об'ємної фази в пори і навпаки, окрім наведених зауважень, потрібно враховувати просторову неоднорідність системи та ефекти, які виникають на пористій поверхні. Для деяких просторово неоднорідних систем такі теоретичні дослідження було виконано за допомогою комп'ютерних розрахунків [8,9].

Ми в [10,11] розглянули просторово неоднорідну

двофазну точкову йон-дипольну модель системи “розчин електроліту — пориста матриця” з плоскою поверхнею пористого середовища. Розв’язок реплічних рівнянь Орнштайна–Церніке дозволив отримати вирази для екранованих потенціалів, які перебувають у різних фазах. Характерна їхня відмінність від екранованих потенціалів двофазної просторово неоднорідної системи розчину електроліту [12–14]. Вона пов’язана із частковою “замороженістю” пористої підсистеми. Такий підхід дав змогу врахувати вплив пористості на ефекти екранування електростатичних взаємодій у розчині електроліту, який знаходиться поблизу пористої поверхні або всередині пор.

У нашій праці на прикладі водного розчину кухонної солі NaCl в контакті з пористою поверхнею силікатного скла досліджено внесок від електростатичних взаємодій між частинками пористого середовища й розчину на екрановану взаємодію йонів розчину електроліту з поверхнею при врахуванні умови термодинамічної рівноваги рідинних підсистем. На основі отриманих результатів розраховано йонну адсорбцію в пористому середовищі й непористій ділянці.

## II. АДСОРБЦІЯ В ПОРИСТИХ СИСТЕМАХ

Подібно, як в [10,11], розглядатимемо двофазну систему контакту розчину електроліту з пористим середовищем. Нехай у верхній частині простору буде “вільний” розчин електроліту (пориста матриця відсутня), а у нижній — цей же розчин у пористому середовищі. Для зручності виберемо декартову систему координат так, щоб межа поділу збігалась із площиною  $XOY$ . Усі величини, пов’язані з частинками верхнього напівпростору ( $z > 0$ ), помітимо нижнім індексом “+”, а з частинками нижнього напівпростору ( $z < 0$ ) — нижнім індексом “-”, величини, пов’язані з пористою матрицею — верхнім індексом  $m$ , а з розчином —  $f$ . Розчин електроліту, який знаходиться у верхньому й нижньому напівпросторах, розглядатимемо як суміш точкових йонів і диполів. Подібно змодельуємо пористу матрицю нижнього напівпростору.

Для розрахунку йонної адсорбції слабкоконцентрованих розчинів електролітів достатньо знати одночастинкові функції розподілу йонів. Ці функції при малих йонних концентраціях безпосередньо зв’язані з одночастинковими екранованими потенціалами. Вирази для останніх як розв’язки системи реплічних інтегральних рівнянь Орнштайна–Церніке отримано в працях [10,11]. Ураховуючи вплив електростатичних взаємодій на адсорбцію йонів на поверхні пористого середовища, скористаємося її означенням як надлишкової кількості частинок певного сорту на одиницю площі поверхні поділу фаз

$$\gamma_a^f = \frac{1}{S} \int_{V'} d\mathbf{R}_a d\Omega_a \{ \rho_a^f(\mathbf{R}_a, \Omega_a) - \rho_a^{(\text{bulk})f} \}, \quad (1)$$

де:  $\gamma_a^f$  — коефіцієнт адсорбції частинок сорту  $a$  рідин-

ної підсистеми,  $S$  — площа поверхні контакту середовищ,  $V'$  — об’єм системи, з якого відбувається адсорбція частинок на поверхню поділу фаз,  $\rho_a^f(\mathbf{R}_a, \Omega_a)$  — густина частинок сорту  $a$  в точці  $\mathbf{R}_a$  при орієнтації частинок у просторі, яка задається набором сферичних кутів  $\Omega_a = (\theta_a, \varphi_a)$ , а  $\rho_a^{(\text{bulk})f}$  — середня об’ємна густина частинок сорту  $a$ . Відзначимо, що вираз для коефіцієнта адсорбції, розрахований за методом реплік, повністю збігається з відомими результатами [14].

Для слабкоконцентрованих розчинів  $\gamma_a^f$  можна записати так [5,15]:

$$\gamma_a^f = \rho_a^{(\text{bulk})f} \int_0^\infty dz F_a^{(\text{sh})f}(z) \frac{1}{2} \frac{eZ_a^f}{T} w_a^f(z). \quad (2)$$

де:  $F_a^{(\text{sh})f}(z)$  — профіль густини частинок без врахування електростатичних взаємодій,  $w_a^f(z)$  — потенціал екранованої електростатичної взаємодії частинки сорту  $a$  з поверхнею на віддалі  $z$  від межі поділу двох середовищ,  $T$  — вимірювана в енергетичних одиницях температура,  $eZ_a^f$  — електростатичний заряд йона сорту  $a$ ,  $e$  — абсолютне значення заряду електрона,  $Z_a^f$  — валентність йона.

Дослідження внеску електростатичних взаємодій в адсорбцію за допомогою (2) справедливе лише при малих йонних концентраціях, коли кореляції між короткосяжними й далекосяжними складовими міжчастинкової взаємодії незначні. Однак, не зважаючи на свою простоту, таке наближення дозволяє дослідити вплив малих йонних концентрацій на адсорбційні властивості розчину й передбачити ефекти, зумовлені електростатичною взаємодією.

У розглянутій моделі частинки плинну перебувають у термодинамічній рівновазі. Вільний обмін між частинками різних фаз рідинної підсистеми вимагає безпосереднього врахування рівності хемічних потенціалів для частинок кожного сорту  $a$

$$\mu_{+,a}^f = \mu_{-,a}^f. \quad (3)$$

Для частинок пористого середовища загалом за рахунок його нерівноважності ця умова не виконується. Хемічні потенціали рідинних підсистем розраховуються з термодинамічного означення хемічного потенціалу, яке для реплічного підходу можна записати як:

$$\begin{aligned} \mu_a^f &= \frac{1}{V} \left\langle \left( \frac{\partial A^f}{\partial \rho_a^f} \right)_{T,V} \right\rangle_{\text{rep}} \\ &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \langle A^f \rangle_{\text{rep}}}{\partial \rho_a^f} \right)_{T,V}, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $A^f$  — вільна енергія системи частинок рідинного середовища в полі частинок пористої матриці,

а  $\langle \dots \rangle_{\text{rep}}$  — позначає реплічне усереднення,  $\rho_a^f$  — густина частинок сорту  $a$  рідинного середовища.

Відсутність у запропонованій моделі зовнішнього поля дозволяє, врахувавши умови термодинамічної рівноваги за рівності температур у верхній та нижній фазах рідинних підсистем, обмежитися лише умовою для хемічних потенціалів або тисків, оскільки в цьому випадку обидві рівності еквівалентні. Надалі для термодинамічної рівноважності рідинних фаз використовуватимемо рівності температур і хемічних потенціалів.

### III. НАБЛИЖЕННЯ ХАОТИЧНИХ ФАЗ ДЛЯ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ

Вільна енергія  $A$  системи взаємодіючих частинок пилу в реплічному методі визначається за співвідношенням

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} A &= -\frac{1}{T} \langle A^f \rangle_{\text{rep}} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{\mathcal{Z}_m} \frac{d}{ds} \int (d\Gamma)_m \int (d\Gamma)_f^s \\ &\quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ H_{mm} + \sum_{r=1}^s (H_{ff}^r + H_{fm}^r) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

у якому:  $\mathcal{Z}_m$  — статистична сума частинок пористого середовища,  $(d\Gamma)_m$ ,  $(d\Gamma)_f^s$  — елементи фазового простору частинок пористої матриці і  $s$  копій розчину електроліту;  $H_{mm}$ ,  $H_{ff}^r$ ,  $H_{fm}^r$  — гамільтоніани пористої підсистеми,  $r$ -тої репліки розчину електроліту та взаємодії частинок  $r$ -тої репліки розчину електроліту з частинками пористого середовища відповідно.

Формально розрахунок реплічного усереднення в (5) зводиться до розрахунку статистичної суми системи  $(s+1)$ -го сорту частинок

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{rep}} &= \int (d\Gamma)_m \int (d\Gamma)_f^s \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ H_{mm} + \sum_{r=1}^s (H_{ff}^r + H_{fm}^r) \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{T} (A_m^{(\text{id})} + A_f^{(\text{id})}) \right\} \int (d\mathbf{R} d\Omega)^{s+1} \exp \left\{ -\frac{1}{T} \sum_{r_1, r_2}^{s+1} U_{r_1, r_2} \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

де:  $\int (d\mathbf{R} d\Omega)^{s+1}$  — позначає інтегрування за трансляційними та орієнтаційними степенями вільності частинок рідинного й пористого середовищ для всіх реплік,  $A_m^{(\text{id})}$ ,  $A_f^{(\text{id})}$  — вільні енергії незважених частинок відповідно пилу та пористої матриці, а  $U_{r_1, r_2}$  — повна потенціальна енергія взаємодії між частинками.

Повну потенціальну енергію системи можна записати так:

$$\begin{aligned} U_{r_1, r_2} &= U_{r_1, r_2}^{(\text{sh})} + U_{r_1, r_2}^{(\text{el})} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a, b} \sum_{i \neq j} \{ \varphi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij}) + \Phi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij}) \}. \end{aligned} \quad (7)$$

У (6, 7) реплічні сорти  $r$  позначають  $r$ -ту репліку рідинної підсистеми, коли  $1 \leq r \leq s$ , і пористе середовище, коли  $r = s+1$ . Доданки  $U_{r_1, r_2}^{(\text{sh})}$ ,  $U_{r_1, r_2}^{(\text{el})}$  — близькосаяжні та далекосаяжні складові повного потенціалу взаємодії між частинками системи, а  $\varphi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij})$ ,  $\Phi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij})$  — відповідно близькосаяжні та далекосаяжні складові потенціалів попарної взаємодії між  $i$ -тою частинкою сорту  $a$  з реплічного сорту  $r_1$  та  $j$ -тою частинкою сорту  $b$  з реплічного сорту  $r_2$  на віддалі  $R_{ij}$  одна від одної, де  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ ,

$\mathbf{R}_i$  та  $\mathbf{R}_j$  — радіус-вектори координат  $i$ -тої та  $j$ -тої частинок у просторі. Слід зазначити, що обидві складові потенціалів взаємодії між частинками різних реплік унаслідок незалежності останніх, дорівнюють нулеві.

Надалі вважатимемо, що далекосаяжні частини потенціалів зумовлені електростатичними взаємодіями

$$\Phi_{ab}^{r_1, r_2}(R_{ij}) = \hat{Q}_a^{r_1}(\nabla_i; \Omega_i) \hat{Q}_b^{r_2}(-\nabla_j; \Omega_j) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}, \quad (8)$$

де:

$$\hat{Q}_a^{r_1}(\nabla_i; \Omega_i) = eZ_a^{r_1} + \mathbf{d}_a^{r_1}(\Omega_i) \nabla_i. \quad (9)$$

В операторі узагальненого заряду  $\hat{Q}_a^{r_1}(\nabla_i; \Omega_i)$ , вибраному з урахуванням електростатичних взаємодій до диполь-дипольних включно,  $\mathbf{d}_a^{r_1}(\Omega_i)$  позначає дипольний момент  $i$ -тої частинки сорту  $a$  реплічного сорту  $r_1$ ,  $\nabla_i$  — градієнт за координатами  $i$ -тої частинки,  $\epsilon_0$  — діелектрична проникливість вакууму.

Для далекосаяжної частини парного потенціалу існує фур'є-перетворення, яке можна записати в такому вигляді:

$$\frac{1}{T} \tilde{\Phi}_{ab}^{r_1, r_2}(k) = \hat{Q}_a^{r_1}(\mathbf{k}; \Omega_i) \hat{Q}_b^{r_2}(-\mathbf{k}; \Omega_j) \tilde{\Phi}(k), \quad (10) \quad \tilde{Q}_a^{r_1}(\mathbf{k}; \Omega_i) = \epsilon Z_a^{r_1} + \mathbf{d}_a^{r_1}(\Omega_i) \mathbf{k} \quad (12)$$

де:  $\tilde{\Phi}(k) = -\frac{1}{\epsilon_0 T V k^2}$  (11) — фур'є-образ оператора узагальненого електростатичного заряду в наближенні йон-дипольних взаємодій,  $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$  — вектор фур'є-перетворення.

— фур'є-образ потенціалу кулонівської взаємодії з урахуванням температурного множника, Використовуючи (10), для реплічної вільної енергії (5) за методом колективних змінних у наближенні хаотичних фаз отримаємо такий вираз [16,17]:

$$A = A^{f(\text{id})} + A^{(\text{sh})} + \frac{1}{2} T \sum_{a, \mathbf{k}} \rho_a^f \tilde{\Phi}(k) \langle \tilde{Q}_a^f(\mathbf{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^f(-\mathbf{k}; \Omega_i) \rangle_\Omega + \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}} \log \frac{1}{1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\mathbf{k})} - \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}} \frac{[\tilde{\Phi}(k) M_2^{mf}(\mathbf{k})]^2}{[[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\mathbf{k})][1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\mathbf{k})]}, \quad (13)$$

де:  $A^{(\text{sh})}$  — вільна енергія розчину з близькосаяжною міжчастинковою взаємодією при врахуванні взаємодії з частинками пористої матриці, а кумулянт  $M_2^{r_1, r_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$  визначається за співвідношенням

$$M_2^{r_1, r_2}(\mathbf{k}) = \left\langle \sum_{a, i} \tilde{Q}_a^{r_1}(\mathbf{k}; \Omega_i) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \sum_{b, j} \tilde{Q}_b^{r_2}(\mathbf{k}; \Omega_j) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \right\rangle^{(\text{sh})} - \left\langle \sum_{a, i} \tilde{Q}_a^{r_1}(\mathbf{k}; \Omega_i) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \right\rangle^{(\text{sh})} \left\langle \sum_{b, j} \tilde{Q}_b^{r_2}(\mathbf{k}; \Omega_j) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \right\rangle^{(\text{sh})}, \quad (14)$$

у якому  $\langle \dots \rangle^{(\text{sh})}$  — позначає усереднення за системою з короткосаяжними взаємодіями.

Звідси в цьому ж наближенні шляхом диференціювання вільної енергії  $A$  за густиною частинок рідинного середовища  $\rho^f$  з рівності (4) для внеску в хемічний потенціал від електростатичних взаємодій матимемо:

$$\begin{aligned} \mu^{f(\text{ex})} &= \mu^f - \mu^{f(\text{id})} = \mu^{f(\text{sh})} + \frac{1}{2} T \sum_{a, \mathbf{k}} \rho_a^f \tilde{\Phi}(k) \langle \tilde{Q}_a^f(\mathbf{k}; \Omega_i) \tilde{Q}_a^f(-\mathbf{k}; \Omega_i) \rangle_\Omega \\ &- \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\mathbf{k})} \frac{d}{d\rho^f} M_2^{ff}(\mathbf{k}) \\ &+ \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tilde{\Phi}(k) [\tilde{\Phi}(k) M_2^{mf}(\mathbf{k})]^2}{[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\mathbf{k})]^2 [1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\mathbf{k})]} \frac{d}{d\rho^f} M_2^{ff}(\mathbf{k}) \\ &- \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}} \frac{2 [\tilde{\Phi}(k)]^2 M_2^{mf}(\mathbf{k})}{[1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{ff}(\mathbf{k})][1 + \tilde{\Phi}(k) M_2^{mm}(\mathbf{k})]} \frac{d}{d\rho^f} M_2^{fm}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (15)$$

Останню рівність для точкових частинок сорту  $a$  запишемо так:

$$\begin{aligned} \mu_a^{f(\text{ex})} &= \frac{1}{2} \rho^f \sum_b c_a^f c_b^f \int d\mathbf{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \times \Phi_{ab}^{ff}(R_{12}, \Omega_1 d\Omega_2) \hat{Q}_a^f(\nabla_1; \Omega_1) \hat{Q}_b^f(-\nabla_2; \Omega_2) G_{ab}^{ff}(R_{12}) \\ &+ \frac{1}{2} \rho^m \sum_b c_a^f c_b^m \int d\mathbf{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \times \Phi_{ab}^{fm}(R_{12}, \Omega_1 d\Omega_2) \hat{Q}_a^f(\nabla_1; \Omega_1) \hat{Q}_b^m(-\nabla_2; \Omega_2) G_{ab}^{fm}(R_{12}), \end{aligned} \quad (16)$$

де:  $c_a^{f(m)} = \rho_a^{f(m)} / \rho^{f(m)}$  — концентрації частинок сорту  $a$  відповідно рідинної та пористої підсистем,  $\rho^{f(m)} = \sum_a \rho_a^{f(m)}$ .

Знайдена реплічним методом ідеальна частина хемічного потенціалу частинок сорту  $a$  плинну повинна бути еквівалентною хемічному потенціалові ідеального газу з густиною частинок  $\bar{\rho}_a^f = N_a^f / V_p$  ( $V_p$  — сумарний об'єм пор), що відповідає реальній густині частинок електролітичного розчину в порах

$$\mu_a^{f(\text{id})} = T \log \left\{ \bar{\rho}_a^f \sqrt{\left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_a^f T} \right)^3} \right\}, \quad (17)$$

де  $\hbar$  — стала Планка,  $m_a^f$  — маса частинки сорту  $a$  рідинного середовища.

Відзначимо, що подібні вирази були отримані раніше в [18], а в [16] наведено вираз для вільної енергії системи в оптимізованому наближенні хаотичних фаз. Знайдені вище результати дають змогу розрахувати аналітичні вирази для хемічних потенціалів систем точкових частинок і є узагальненням відомих виразів для вільної енергії та хемічного потенціалу розчинів електролітів [5,19] на випадок реплічного підходу.

#### IV. УМОВА ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Як було зауважено раніше, для двофазної системи частинок із плоскою поверхнею поділу фаз за умови термодинамічної рівноваги при відсутності зовнішнього поля скористаємося рівностями температур і хемічних потенціалів частинок в обох фазах. Для розрахунку останніх вільну енергію  $A$  двофазної просторово неоднорідної системи запишемо у вигляді:

$$A = A_+^{(\text{bulk})} + A_-^{(\text{bulk})} + A_s, \quad (18)$$

у якому  $A_+^{(\text{bulk})}$ ,  $A_-^{(\text{bulk})}$  — об'ємні частини вільної енергії відповідно верхньої та нижньої фаз, а  $A_s$  — поверхнева енергія. Впливом останньої на об'ємні властивості можна знехтувати, оскільки вона пропорційна до кількості частинок поблизу поверхні  $N_s \ll N$ .

Для кожної фази системи розглянемо повний хемічний потенціал, з якого легко отримати парціальні хемічні потенціали, і запишемо їх як суму хемічних потенціалів розчиненої речовини (йонна підсистема)  $\mu_{\pm,i}$  та розчинника (дипольна підсистема)  $\mu_{\pm,d}$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm,i} + \mu_{\pm,d}. \quad (19)$$

У кожній із цих складових хемічного потенціалу можна виділити внески від міжчастинкових взаємодій

$$\begin{aligned} \mu_{\pm,i} &= \mu_{\pm,i}^{(\text{id})} + \mu_{\pm,ii}^{(\text{ex})} + \mu_{\pm,id}^{(\text{ex})}, \\ \mu_{\pm,d} &= \mu_{\pm,d}^{(\text{id})} + \mu_{\pm,dd}^{(\text{ex})} + \mu_{\pm,di}^{(\text{ex})}, \end{aligned} \quad (20)$$

де:  $\mu_{\pm,ii}^{(\text{ex})}$ ,  $\mu_{\pm,id}^{(\text{ex})}$  — відповідно внески від йон-йонних та йон-дипольних міжчастинкових взаємодій у йонну складову хемічного потенціалу системи, а  $\mu_{\pm,dd}^{(\text{ex})}$ ,  $\mu_{\pm,di}^{(\text{ex})}$  — відповідно внески від диполь-дипольних та диполь-йонних міжчастинкових взаємодій у дипольну складову хемічного потенціалу.

Тоді, враховуючи (16), (8) та вирази (46)–(51) з Додатка, для внесків від міжйонних взаємодій у хемічні потенціали верхньої фази системи відповідно отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{+,ii}^{(\text{ex})} &= \rho_+^f \sum_{a,b} \frac{e^4 Z_a^{f2} Z_b^{f2}}{4\pi \varepsilon_0 T} c_{+,i,a}^f c_{+,i,b}^f \int d\mathbf{R}_{12} G_{++}^{(\text{bulk})ff}(R_{12}) \frac{1}{R_{12}} \\ &+ \frac{1}{2} \rho_+^m \sum_{a,b} \frac{e^4 Z_a^{f2} Z_b^{m2}}{4\pi \varepsilon_0 T} c_{+,i,a}^f c_{+,i,b}^m \int d\mathbf{R}_{12} G_{++}^{(\text{bulk})fm}(R_{12}) \frac{1}{R_{12}} = -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_+^f} \varepsilon_+^f (\kappa_+^f)^3. \end{aligned} \quad (21)$$

Подібно знаходимо для нижньої фази

$$\frac{1}{T} \mu_{-,ii}^{(\text{ex})} = -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_-^f} \varepsilon_-^f (\kappa_-^f)^3 - \frac{1}{16\pi} \frac{1}{\rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \frac{(\kappa_-^f + 2\kappa_-^m) \left[ (\varepsilon_-^m - 1) (\kappa_-^f)^2 - (\kappa_-^m)^2 \right]}{\varepsilon_-^m (\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2}, \quad (22)$$

де:

$$\kappa_{\pm}^{f(m)} = \sqrt{\rho_{\pm,i}^{f(m)}} \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon^{f(m)} T} \sum_a \chi_{\pm,a,i}^{f(m)} \left( Z_a^{f(m)} \right)^2} \quad (23)$$

— обернені радіуси йонного екранування,

$$\varepsilon_{\pm}^{f(m)} = 1 + \frac{1}{3} \frac{1}{\varepsilon_0 T} \rho_{\pm,d}^{f(m)} \sum_a \chi_{\pm,a,d}^{f(m)} (d_{\pm,a}^{f(m)})^2 \quad (24)$$

— діелектричні сталі.

$$\begin{aligned} \rho_{\pm}^{f(m)} &= \rho_{\pm,d}^{f(m)} + \rho_{\pm,i}^{f(m)}, & \rho_{\pm,d}^{f(m)} &= \sum_a \rho_{\pm,a,d}^{f(m)}, & \rho_{\pm,i}^{f(m)} &= \sum_a \rho_{\pm,a,i}^{f(m)}, \\ \chi_{\pm,a,d}^{f(m)} &= \frac{\rho_{\pm,a,d}^{f(m)}}{\rho_{\pm,d}^{f(m)}} & \chi_{\pm,a,i}^{f(m)} &= \frac{\rho_{\pm,a,i}^{f(m)}}{\rho_{\pm,i}^{f(m)}}. \end{aligned} \quad (25)$$

де:  $\rho_{\pm}^{f(m)}$  — сумарні густини частинок у відповідних фазах і середовищах,  $\rho_{\pm,d}^{f(m)}$ ,  $\rho_{\pm,i}^{f(m)}$ ,  $\rho_{\pm,a,d}^{f(m)}$ ,  $\rho_{\pm,a,i}^{f(m)}$  — сумарні та парціальні густини диполів та йонів сорту  $a$  відповідно,  $\chi_{\pm,a,d}^{f(m)}$ ,  $\chi_{\pm,a,i}^{f(m)}$  — відносний склад дипольних сортів у розчиннику та йонних сортів у розчиненій речовині.

Зауважимо, що при врахуванні міжчастинкових взаємодій, на противагу до невзаємодіючої системи, густина частинок у реплічному підході визначається як відношення кількості частинок  $N_{\pm,a,d}^{f(m)}$  у цій фазі до об'єму  $V_{\pm}$ , який вона займає:

$$\rho_{\pm,a,i}^{f(m)} = \frac{N_{\pm,a,i}^{f(m)}}{V_{\pm}}, \quad \rho_{\pm,d}^{f(m)} = \frac{N_{\pm,a,d}^{f(m)}}{V_{\pm}}. \quad (26)$$

Таким чином, кількість частинок рідинного середовища, які знаходяться в порах матриці, розподіляється по всьому об'єму нижньої фази. Реальна густина частинок у порах досліджуваної системи визначається за співвідношенням

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{+,a,i}^{f(m)} &= \rho_{+,a,i}^{f(m)}, & \bar{\rho}_{+,a,d}^{f(m)} &= \rho_{+,a,d}^{f(m)}, \\ \bar{\rho}_{-,a,i}^{f(m)} &= \frac{1}{\xi_-} \rho_{-,a,i}^{f(m)}, & \bar{\rho}_{-,a,d}^{f(m)} &= \frac{1}{\xi_-} \rho_{-,a,d}^{f(m)}, \\ \xi_- &= \frac{V_{-,p}}{V_-}, \end{aligned} \quad (27)$$

де:  $\xi_-$  — пористість матриці.

У системі точкових частинок з далекосяжними складовими міжчастинкових потенціалів при розрахунку внесків у хемічні потенціали йон-дипольних та диполь-дипольних взаємодій виникають розбіжності на малих віддальх між частинками. Для їх усунення введемо ефективні радіуси дипольних молекул розчинника  $r_w$  та пористого середовища  $r_m$  (при цьому для простоти вважатимемо ефективні розміри дипольних молекул однаковими, а йони — точковими частинками). Тоді для вкладу йон-дипольних взаємодій у йонну частину хемічного потенціалу з точністю до доданків пропорційних  $(\kappa_{\pm}^{f(m)})^3$ , що відповідає внескові за густиною в хемічний потенціал йон-йонних взаємодій, отримаємо такий вираз:

$$\frac{1}{T} \mu_{+,id}^{(ex)} = \frac{1}{T} \mu_{+,di}^{(ex)} = -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_+^f} (\varepsilon_+^f - 1) (\kappa_+^f)^2 \frac{1 - \kappa_+^f r_w}{r_w}, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{-,id}^{(ex)} &= -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{\rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \left\{ (\varepsilon_-^f - 1) \left( 1 + \frac{1}{\varepsilon_-^m} - \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{1 - \kappa_-^f r_w}{r_w} - \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_-^m} \right) \frac{1}{r_m} - \left( \frac{1}{\varepsilon_-^m} - \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{(\kappa_-^f)^3}{2(\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2} \right. \\ &+ \left. \left( 1 + \frac{1}{\varepsilon_-^m} + \frac{2}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{\kappa_-^f (\kappa_-^f - \kappa_-^m)}{2(\kappa_-^f + \kappa_-^m)} + \frac{1}{2} \left[ 2\kappa_-^m \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) - \kappa_-^f \left( \frac{1}{\varepsilon_-^m} - \frac{1}{\varepsilon_-^f} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (29)$$

Наявність пористого середовища приводить до несиметричності складових хемічних потенціалів від йон-дипольних і диполь-йонних взаємодій, яка зумовлена нееквівалентністю взаємодії йона рідинного середовища з диполем пористої матриці та диполя рідинного середовища з йоном матриці.

$$\frac{1}{T} \mu_{+,di}^{(ex)} = \frac{1}{T} \mu_{+,id}^{(ex)}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mu_{-,di}^{(ex)} = & -\frac{\varepsilon_-^f - 1}{8 \pi \rho_-^f} (\kappa_-^f)^2 \left\{ \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{1 - \kappa_-^f r_w}{r_w} - \frac{1}{2} \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \frac{(\kappa_-^f)^2 + \varepsilon_-^m (\kappa_-^m)^2}{\kappa_-^f + \kappa_-^m} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} (\varepsilon_-^m \kappa_-^f + \kappa_-^m) + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \frac{(\kappa_-^f)^3}{(\kappa_-^f + \kappa_-^m)^2} \right\} - \frac{1}{8 \pi \rho_-^f} (\kappa_-^m)^2 \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} \right) \frac{1 - \kappa_-^m r_w}{r_w}. \end{aligned} \quad (31)$$

Розраховуючи диполь-дипольні складові хемічних потенціалів верхньої та нижньої фаз для малих йонних густин, обмежимося неекранованими диполь-дипольними потенціалами, асимптотичні вирази для яких наведені в Додатку (51). Тоді:

$$\frac{1}{T} \mu_{+,dd}^{(ex)} = -\frac{1}{48 \pi} (\varepsilon_+^f - 1)^2 \frac{1}{\varepsilon_+^f \rho_+^f r_w^3}, \quad (32)$$

$$\frac{1}{T} \mu_{-,dd}^{(ex)} = -\frac{1}{48 \pi} \frac{(\varepsilon_-^f - 1)^2}{\varepsilon_-^f \rho_-^f} \times \left\{ \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} + \frac{1}{\varepsilon_-^f \varepsilon_-^m} \right) \frac{1}{r_w^3} + \frac{\varepsilon_-^m - 1}{\varepsilon_-^m (\varepsilon_-^f - 1)} \frac{8}{(r_w + r_m)^3} \right\}. \quad (33)$$

Другий доданок в останній рівності описує взаємодію дипольних частинок розчинника з диполями пористої матриці при наближеному врахуванні короткосяжних взаємодій за допомогою ефективних радіусів частинок. Слід зауважити, що ця взаємодія може суттєво впливати на розподіл частинок дипольного розчинника в пористому середовищі.

За умови відсутності в розчині електроліту йонів хемічні потенціали дипольних частинок сорту  $a$  верхнього й нижнього середовищ повинні дорівнювати хемічному потенціалові цього сорту в чистому розчиннику  $\mu_{w,a}$

$$\begin{aligned} \mu_{+,a,d}^{(id)} + \mu_{+,a,dd}^{(ex)} &= \mu_{-,a,d}^{(id)} + \mu_{-,a,dd}^{(ex)} \\ &+ \mu_{-,a,di}^{(ex),0} = \mu_{w,a}, \end{aligned} \quad (34)$$

де:  $\mu_{-,a,di}^{(ex),0}$  — внесок у хемічний потенціал чистого розчинника від взаємодії диполів розчинника сорту  $a$  з йонами пористого середовища

$$\mu_{-,a,di}^{(ex),0} = -\lambda_{a,d}^f \frac{T}{8 \pi \rho_{-,d}^f} (\kappa_-^m)^2 \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_-^f} \right) \frac{(1 - \kappa_-^m r_w)}{r_w}, \quad (35)$$

а вираз для  $\lambda_{a,d}^f$  наведено нижче.

Отже, взаємодія дипольних частинок розчинника з пористим середовищем може приводити до змін густини плин у порах порівняно з його об'ємним значенням.

Рівність (34) дає змогу знайти густину молекул розчинника  $\rho_{-,d}^f$  для заданих ефективних радіусів  $r_w, r_m$ . Останні можна оцінити при відомих значеннях двочастинкових функцій розподілу чистого роз-

чинника та речовини, з якої виготовлено пористе середовище. У [17]  $r_w$  визначено з відомого значення хемічного потенціалу води, а  $r_m$  — з допущення, що при відсутності йонів у системі реальна густина молекул розчинника в об'ємній фазі і порах однакова.

Ідеальні частини хемічних потенціалів йонів і диполів відповідних сортів  $a$  рівні:

$$\begin{aligned} \mu_{\pm,a,i}^{(id)} &= T \log \left\{ \chi_{\pm,a,i}^f \rho_{\pm,i}^f \sqrt{\left( \frac{2 \pi \hbar^2}{m_{a,i} T} \right)^3} \right\}, \\ \mu_{\pm,a,d}^{(id)} &= T \log \left\{ \chi_{\pm,a,d}^f \rho_{\pm,d}^f \sqrt{\left( \frac{2 \pi \hbar^2}{m_{a,d} T} \right)^3} \right\}, \end{aligned} \quad (36)$$

Для внесків від взаємодій у парціальні хемічні потенціали, враховуючи (16), отримаємо:

$$\begin{aligned} \mu_{\pm,a,i}^{(ex)} &= \lambda_{\pm,a,i}^f \mu_{\pm,i}^{(ex)}, \\ \mu_{\pm,a,d}^{(ex)} &= \lambda_{\pm,a,d}^f \mu_{\pm,d}^{(ex)}, \\ \lambda_{\pm,a,i}^f &= \frac{\chi_{\pm,a,i}^f (Z_a^f)^2}{\sum_a \chi_{\pm,a,i}^f (Z_a^f)^2}, \\ \lambda_{\pm,a,d}^f &= \frac{\chi_{\pm,a,d}^f (d_a^f)^2}{\sum_a \chi_{\pm,a,d}^f (d_a^f)^2}. \end{aligned} \quad (37)$$

Умову термодинамічної рівноваги з урахуванням (37) запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned}
 & \mu_{+,a,i}^{(id)} + \lambda_{+,a,i}^f [\mu_{+,ii}^{(ex)} + \mu_{+,id}^{(ex)}] & \chi_{\pm,Na^+}^f &= \chi_{\pm,Cl^-}^f = \frac{1}{2}, & (39) \\
 & = \mu_{-,a,i}^{(id)} + \lambda_{-,a,i}^f [\mu_{-,ii}^{(ex)} + \mu_{-,id}^{(ex)}], \\
 & \mu_{+,a,d}^{(id)} + \lambda_{+,a,d}^f [\mu_{+,dd}^{(ex)} + \mu_{+,di}^{(ex)}] \\
 & = \mu_{-,a,d}^{(id)} + \lambda_{-,a,d}^f [\mu_{-,dd}^{(ex)} + \mu_{-,di}^{(ex)}]. & (38)
 \end{aligned}$$

Доданки в останньому виразі визначаємо за співвідношеннями (21), (22), (28)–(33) та (36), (37). Рівність (41) пов'язує густини йонів розчину електроліту й молекул розчинника, які перебувають поза пористим середовищем, з їх густиною у водному розчині в порах, а також з густиною частинок пористого середовища.

Умову термодинамічної рівноваги потрібно доповнити рівнянням стану системи, яке дозволило б визначити повну густину частинок як функцію тиску та температури. Однак відсутність урахування близькосяжних взаємодій робить використання рівняння стану некоректним. Тому надалі вважатимемо незалежними термодинамічними змінними густину розчинника й температуру.

Отримані вирази для хемічних потенціалів узагальнюють теорію слабкокцентрованих розчинів електролітів на випадок контакту з пористим середовищем і за відсутності останнього повністю збігаються з відомими результатами [5,14,20]. Слід зауважити, що у виразах для хемічних потенціалів ми обмежилися двома радіусами міжчастинкових взаємодій. Крім того, при врахуванні дипольного екранування для діелектричних сталей у наближенні хаотичних фаз отримано вирази (25), які для сильних електролітів дають значно занижені значення [5]. Подолання цих недоліків теорії вимагає знання коректно розрахованих двочастинкових функцій розподілу з урахуванням як електростатичних, так і близькосяжних міжчастинкових взаємодій. Розрахунок таких функцій, як зауважуваємо вище, є складною теоретичною задачею. Однак у межах запропонованого підходу можлива достатньо обґрунтована оцінка ефектів, які виникають у таких системах і пов'язані з електростатичними взаємодіями.

## V. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ І ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо водний розчин йонів кухонної солі NaCl на контакті з пористими, виготовленими із силікатного скла (SiO<sub>2</sub>), матрицями. Вважатимемо, що в силікатному склі можуть бути йонізовані домішки Na<sub>2</sub>O. Відносний склад йонів в об'ємному розчині, у розчині в порах та в матриці за умови загальної електронейтральності для розчину електроліту в кожній з фаз та в пористій матриці, відповідно до (25), становить:

Симетричність електролітичного розчину, умова електронейтральності йонної підсистеми та односортиність розчинника зумовлює використання лише двох рівнянь для йонної та дипольної підсистем як умову термодинамічної рівноваги. Надалі вважатимемо, як це було зауважено вище, що густина води у вільній фазі слабо змінюється з концентрацією йонної підсистеми.

Тоді умову термодинамічної рівноваги, враховуючи (36), перепишемо так:

$$-\log \frac{\rho_{-,i}^f}{\rho_{+,i}^f} + \frac{1}{2} \left\{ [\mu_{+,ii}^{(ex)} + \mu_{+,id}^{(ex)}] - [\mu_{-,ii}^{(ex)} + \mu_{-,id}^{(ex)}] \right\} = 0, \quad (40)$$

$$-\log \frac{\rho_{-,w}^f}{\rho_{+,w}^f} + [\mu_{+,dd}^{(ex)} + \mu_{+,di}^{(ex)}] - [\mu_{-,dd}^{(ex)} + \mu_{-,di}^{(ex)}] = 0.$$

де:  $\rho_{+,w}^f, \rho_{-,w}^f$  — густина води відповідно у верхній та нижній фазах. З останніх двох умов розраховуємо залежності густин розчинника й розчиненої речовини в пористому середовищі від значень цих величин у вільній фазі системи.

У праці [21] методом молекулярної динаміки розраховано парціальні функції розподілу води при кімнатній температурі. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними з нейтронного розсіяння [22]. Перший максимум бінарної функції розподілу двох атомів кисню знаходиться в ділянці  $2.8 \times 10^{-10}$  м і майже втричі вищий від максимумів на бінарних функціях “водень-кисень” і “водень-водень”. Тому ефективний радіус молекули H<sub>2</sub>O можна покласти рівним  $r_w = 1.4 \times 10^{-10}$  м. Хемічний потенціал чистої води ( $\epsilon_{H_2O} = 81$ ), розрахований з (34), (32) і (36), має занижене значення  $\mu_{H_2O} = -33.5$  kJ/mol порівняно з обчисленим за допомогою методу Монте-Карло  $\mu_{H_2O}^{(comp)} = -65.5$  kJ/mol [23]. Слід відзначити, що коректне врахування близькосяжних взаємодій для непористих систем приводить до доброго узгодження теоретичних розрахунків з результатами експериментальних досліджень [24]. Ефективний радіус дипольної молекули SiO<sub>2</sub> виберемо рівним  $r_m = 0.8 \times 10^{-10}$  м, що відповідає розташуванню першого максимуму бінарної функції SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [25]. Вважатимемо, що концентраційний вплив домішок Na<sub>2</sub>O на діелектричну сталу ( $\epsilon_{SiO_2} = 3.91$ ) силікатного скла є незначним.



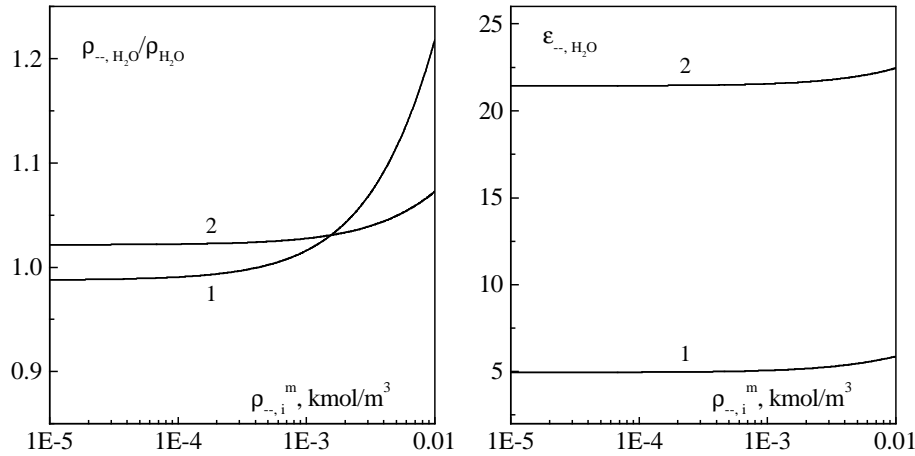


Рис. 1. Залежності густини (зліва) та діелектричної сталості (справа) води в порах від густини йонів у матричному середовищі. (Кривим 1 відповідає пористість матриці 5%, 2–25%).

Знайдені величини ефективних радіусів дають змогу з рівності (34) отримати залежності відношення реальної густини чистої води в порах матриці до її об'ємної густини  $\bar{\rho}_{-,H_2O}/\rho_{H_2O}$  та діелектричної сталості води  $\epsilon_{-,H_2O}$  у нижній фазі від молярної густини йонів у пористій матриці (рис.1). При розрахунку діелектричної сталості води у нижній фазі використано форму її залежності від густини і пористості, яка випливає з співвідношення (24)

$$\epsilon_{-,H_2O} = 1 + \xi_- (\epsilon_{H_2O} - 1) \frac{\bar{\rho}_{-,H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (41)$$

а для діелектричної сталості пористої матриці

$$\epsilon_-^m = 1 + (1 - \xi_-) (\epsilon_{SiO_2} - 1), \quad (42)$$

У слабо йонізованих ( $\rho_-^m/N_A = 10^{-5} \div 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ ) матрицях з невеликою пористістю ( $\xi = 5\%$ ) густина води в порах менша від її об'ємного значення, а для матриць з більшою пористістю ( $\xi = 25\%$ ) вона більша від  $\rho_{H_2O}$  ( $N_A$  — число Авогадро). Зменшення густини води у слабопористій силікатній матриці зумовлене відштовхувальними силами електростатичних відображень. У випадку сильнопористої матриці спостерігаємо послаблення дії сил електростатичних відображень, зумовлене ефективним збільшенням діелектричної сталості нижньої фази, і посилення впливу притягальних диполь-дипольних взаємодій між частинками матриці і води, що приводить до збільшення реальної густини води в порах. У цій ділянці йонних концентрацій густина води слабо залежить від ступеня йонізованості матриці. З ростом йонізованості зростає вплив йон-дипольних взаємодій між частинками води та йонами пористої матриці, які мають притягальний характер і значно сильніші від диполь-дипольних взаємодій. Сили електростатичних відображень починають набувати притягальний (подібно, як для металічної поверхні) характер, що

приводить до зростання густини води в порах матриці. У результаті для сильноіонізованих ( $\rho_-^m/N_A = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ ) матриць реальна густина  $H_2O$  в порах значно перевищує об'ємну густина. При цьому вплив йонізованості пористого середовища на сильнопористі матриці, внаслідок більшого дипольного екранування, слабший, ніж на слабопористі. Подібно чиним ведуть себе й діелектричні сталі, які у випадку нейонізованих матриць ( $\rho_-^m/N_A = 0$ ) дорівнюють  $\epsilon_{-,H_2O} = 5$  для матриць з пористістю  $\xi_- = 5\%$  та  $\epsilon_{-,H_2O} = 21$  для пористості  $\xi_- = 25\%$ . Слід зазначити, що для слабопористих матриць такий ріст різкіший, ніж для матриць з великою пористістю. Цей ефект пов'язаний з меншим ступенем дипольного екранування йон-дипольних взаємодій у зразках з невеликою пористістю. Різке зростання густини води в пористому середовищі для сильноіонізованих пористих матриць є сумнівним, оскільки в цій ділянці йонних концентрацій потрібно більш коректно враховувати як близькосіяжні взаємодії між частинками, так і структуру самої пористої матриці. У ділянці слабкої йонізації матриць ( $\rho_-^m/N_A \leq 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ) такий ріст густини фізично зрозумілий.

На рис.2 наведено залежність внеску розчинених йонів кухонної солі в хемічний потенціал нижньої фази  $\mu_-^f - \mu_{H_2O}$  в порах та в об'ємній фазі  $\mu_+^f - \mu_{H_2O}$  (пунктирна крива) залежно від густини йонів. Для слабоконцентрованих розчинів  $10^{-5} \div 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  хемічний потенціал розчину мало відрізняється від хемічного потенціалу чистої води. З ростом молярної концентрації розчиненої речовини внесок у повний хемічний потенціал йонних та йон-дипольних взаємодій зростає і, хоч він не перевищує 1% від  $\mu_{H_2O}$ , приводить до значних змін структурних властивостей розчину. При цьому, як видно з деталізованої ділянки (криві справа) залежності, хемічний потенціал розчину йонів у порах лежить вище від хемічного потенціалу в об'ємній фазі. При рівності хемічних потенціалів густина йонів у порах більша, ніж в об'ємі.

Використавши отримані вище результати, з умови термодинамічної рівноваги (41) розраховано залежність реальної молярної густини йонів у порах матриці  $\rho_{-i}^f/N_A = \rho_{-i}^f/(\xi N_A)$  від їх густини в об'ємній фазі  $\rho_{+i}^f$  (рис.3).

У ділянці наведених на рис.3 молярних густин йонів залишається справедливим закон, з якого в ділянці малих йонних концентрацій безпосередньо випливає закон Генрі [14], узагальнений на випадок контакту об'ємного розчину електроліту з таким самим електролітом у пористому середовищі, що виявляє себе в лінійних залежностях густин.

Нааявність пористого середовища в нижній фазі системи приводить до контакту двох розчинів електролітів з незмішуваними розчинниками. Як і в чистій воді при однаковій йонізованості в матрицях з меншою пористістю (крива 1,3) густина йонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  більша, ніж у більш пористих (криві 2, 4), що, як уже відзначалося, зумовлено впливом дипольного екранування. При цьому з ростом пористості матриць зменшується вплив їх йонізованості на йонну концентрацію електроліту в порах.

У сильноіонізованих зразках матриць з малою пористістю вона приблизно в 1.8 раза більша від об'ємної густини (крива 3).

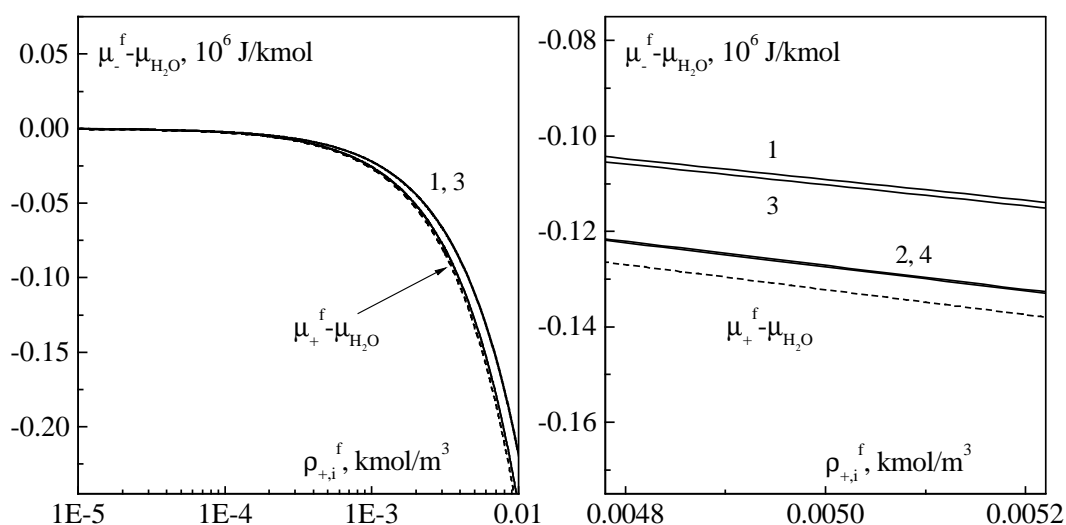


Рис. 2. Залежності внеску електростатичних взаємодій у хемічний потенціал розчину від молярної густини йонів у верхній фазі. Тут і далі параметри моделі для кривих 1, 2, 3, 4 рівні: 1 - - -  $\xi_- = 5\%$ ,  $\rho_-^m = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ , 2 - - -  $\xi_- = 5\%$ ,  $\rho_-^m = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ , 3 - - -  $\xi_- = 25\%$ ,  $\rho_-^m = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ , 4 - - -  $\xi_- = 25\%$ ,  $\rho_-^m = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ ,

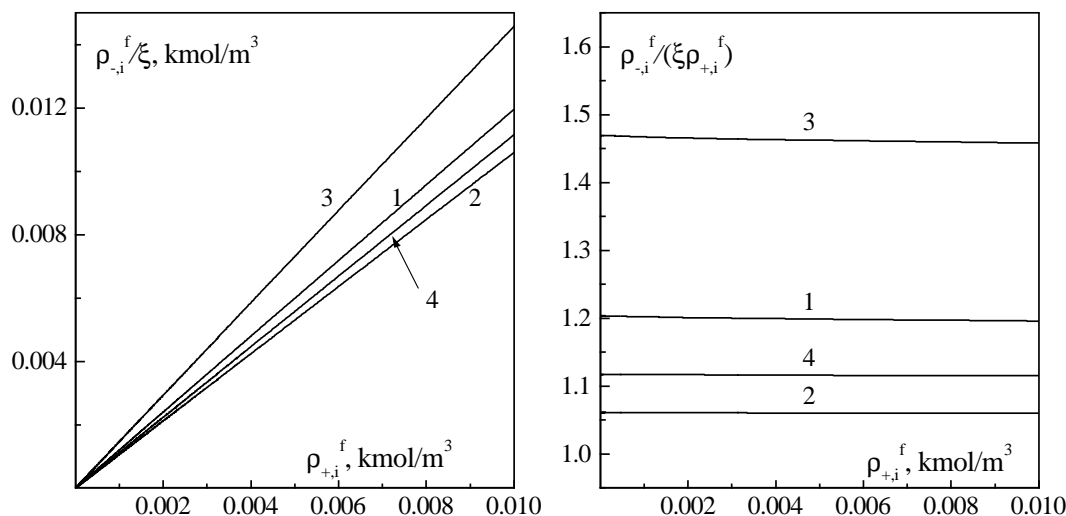


Рис. 3. Залежності густини йонів у розчині в порах від їх густини в об'ємному розчині. Справа — відносна зміна густини.

Для розрахунку адсорбції йонів електроліту на пористих поверхнях, як видно з (2), потрібно знати одностинкові екрановані потенціали йонів у досліджуваній системі. Такі потенціали описують взаємодію йона розчиненої речовини з поверхнею пористої матриці при статистичному врахуванні міжчастинкових взаємодій як в об'ємній фазі, так і у фазі, яка формує поверхню. У [10,11] отримано вирази для ек-

ранованих потенціалів системи двофазної суміші точкових йонів і диполів, яка моделює просторово неоднорідний розчин електроліту в контакт з пористим середовищем. Функцію, яка визначає повний одностинковий потенціал йонів з урахуванням часткової замороженості пористого середовища, можна записати у вигляді:

$$G_{\gamma}^f(z_1) = G_{\gamma}^{f(c)}(z_1) + G_{\gamma}^{f(b)}(z_1) = \int_0^{\infty} p dp \left\{ K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^m, \alpha_{\gamma}^m) e^{-2\alpha_{\gamma}^m |z_1|} + \left[ K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^m, \alpha_{\gamma}^f) + K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^f, \alpha_{\gamma}^m) \right] e^{-[\alpha_{\gamma}^m(p) + \alpha_{\gamma}^f(p)] |z_1|} + \left[ K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^f, \alpha_{\gamma}^f) + \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^f \alpha_{\gamma}^f(p)} - \frac{2}{\varepsilon_{+}^f \alpha_{+}^f(p) + \varepsilon_{-}^f \alpha_{-}^f(p)} \right] e^{-2\alpha_{\gamma}^f(p) |z_1|} \right\},$$

$$\left( \begin{array}{l} \gamma = "+", z_1 \geq 0 \\ \gamma = "-", z_1 \leq 0 \end{array} \right). \quad (43)$$

Вирази для підінтегральних коефіцієнтів  $K_{\gamma\gamma}^{ff'}(\alpha_{\gamma}^{r1}, \alpha_{\gamma}^{r2})$  подано в Додатку.

Потенціальна енергія взаємодії йонів розчину з поверхнею визначається за співвідношенням:

$$w_{\pm,i}(z) = -\frac{\epsilon Z_{a,i}^f}{4\pi\epsilon_0} G_{\pm}^f(z). \quad (44)$$

Тоді для адсорбції йонів електроліту на пористій поверхні  $\gamma_i$ , замінивши у (2) врахування одностинкової функції  $F_{a,i}^{(sh)}(z)$  обмеженням інтегрування деякою ефективною віддаллю  $z_i^{(eff)}$  до поверхні, отримуємо такий вираз:

$$\gamma_i^f = \sum_a \rho_{\pm,a,i}^f \frac{(\epsilon Z_{a,i}^f)^2}{4\pi\epsilon_0 T} \int_{z_i^{(eff)}}^{\infty} dz G_{\pm}^f(z)$$

$$= \epsilon_{\pm}^f \kappa_{\pm}^{f2} \int_{z_i^{(eff)}}^{\infty} dz G_{\pm}^f(z). \quad (45)$$

Таким чином, потенціал екранованої взаємодії частинок з поверхнею поділу фаз відіграє визначальну роль при розрахунку адсорбції.

На рис. 4 показано вигляд залежностей екранованої взаємодії йона  $\text{Na}^+$  від віддалі до поверхні пористої матриці у випадку слабкої концентрації йонів у верхній фазі  $\rho_{+,i}^f/N_a = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$  (криві зліва) та

для достатньо концентрованих розчинів  $\rho_{+,i}^f/N_a = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$  (криві справа). Як видно з наведених залежностей, сильне дипольне екранування міжйонних взаємодій молекулами води в об'ємній фазі спричиняє слабкий вплив фізичних властивостей пористої матриці на взаємодію йона з поверхнею. Ця взаємодія формується силами електростатичного зображення і для поверхонь з діелектричними сталими меншими, ніж діелектрична стала води, має відштовхувальний характер. Унаслідок йонного екранування міжчастинкових взаємодій для слабоконцентрованих розчинів вплив поверхні сягає більших віддалей, ніж для сильноконцентрованих розчинів. В обох випадках ці віддалі порядку радіуса дебаївського екранування  $\kappa_{+}^{f-1}$ .

На протигагу взаємодії йона і поверхні у верхній фазі, в пористому середовищі ця взаємодія має притягувальний характер (рис. 5). На неї, внаслідок слабшого дипольного екранування, значно сильніше впливають діелектричні властивості пористої матриці та ступінь її йонізованості. На віддальях близько 10-ти діаметрів йонів натрію ( $\sim 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) вона приблизно на порядок більша, ніж в об'ємній фазі (рис. 4). Наявність більшої середньої концентрації йонів у верхній фазі посилює екрановану взаємодію між йонами пористого середовища і поверхнею контакту. Така різниця у взаємодії йонів з пористою поверхнею зумовлює відмінність їхніх адсорбційних властивостей у об'ємному розчині та в порах.

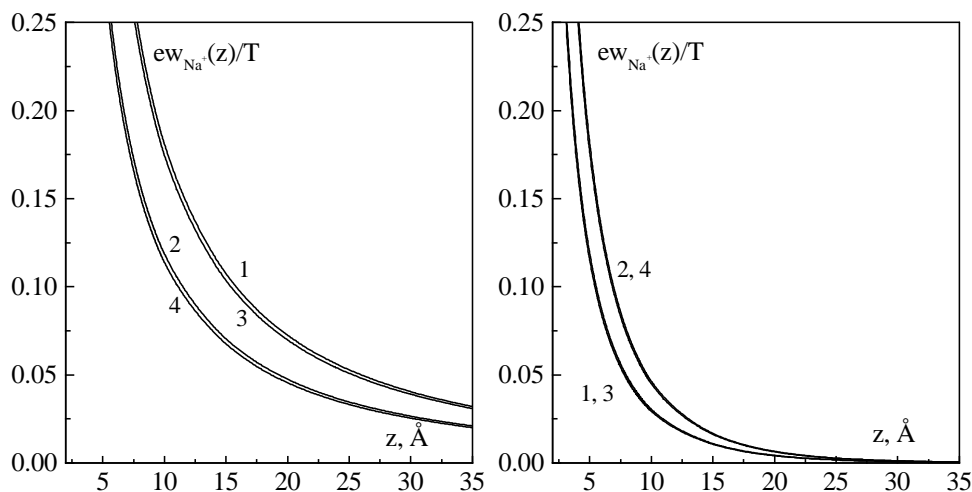


Рис. 4. Залежності потенціалу екранованої взаємодії йона  $\text{Na}^+$  з поверхнею від віддалі до неї для верхньої фази розчину.

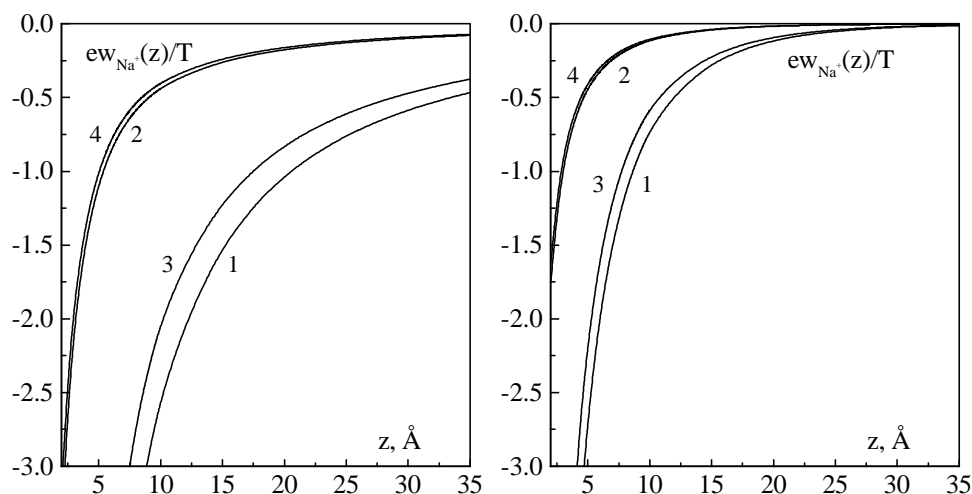


Рис. 5. Залежності потенціалу екранованої взаємодії йона  $\text{Na}^+$  з поверхнею від віддалі до неї для нижньої фази системи.

На рис. 6 зображено залежності адсорбції йонів кухонної солі від їх молярної густини в об'ємній фазі для вільного розчину (зліва) та розчину в порах (справа). При розрахунку адсорбції ефективну віддалі взаємодії йонів з поверхнею вибирали рівною  $z_i^{(\text{eff})} = 6.0 \times 10^{-10}$  м, що відповідає врахуванню товщини гелмгольцівського молекулярного шару на верхній пористої матриці (приблизно два молекулярні шари води). Як видно із залежності адсорбції, у приповерхневій ділянці верхньої фази розчину спостерігаємо значну негативну адсорбцію, яка пов'язана з відштовхувальним характером йон-поверхневої взаємодії. У ділянці малих йонних концентрацій адсорбція незначна і зі збільшенням молярної густини йонів, починаючи з  $10^{-4}$   $\text{kmol/m}^3$ , різко зростає за абсолютній величині.

У пористому середовищі адсорбція позитивна і також росте зі збільшенням йонної густини. Для обох випадків адсорбція йонів на слабопористих матрицях більша за абсолютною величиною, ніж на поверхнях

з більшою пористістю. Це впливає з нашого припущення, що діелектрична стала води у залежно від пористості змінюється відповідно до співвідношення (41). Для однаково пористих матриць адсорбція з ростом йонізованості матриці зменшується за абсолютною величиною як для верхньої, так і для нижньої фаз, оскільки наявність йонів у матриці приводить до зростання діелектричної сталої води в порах та екранування взаємодій йонною підсистемою пористого середовища. Таким чином, конкуренція між діелектричними й металевими властивостями матриці приводить до послаблення її адсорбувальних властивостей. Слід зазначити, що наведені адсорбційні криві розраховані на всю поверхню контакту об'ємного розчину з пористою матрицею, тоді як йони розчину електроліту нижньої фази перебувають лише в порах матриці, а тому реальна адсорбція йонів на порядок вища. Ділянка йонних густин, більша за  $10^{-2}$   $\text{kmol/m}^3$ , вимагає коректного врахування близькосяжних міжчастинкових взаємодій.

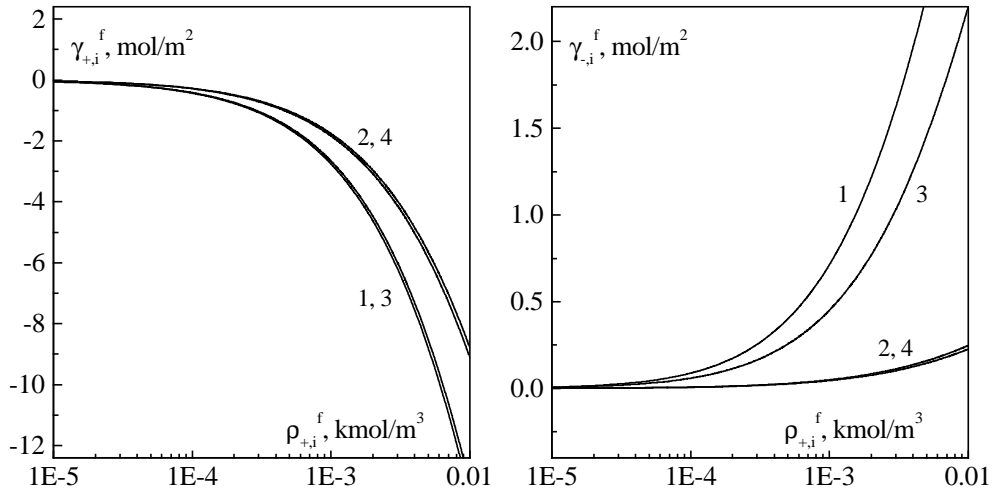


Рис. 6. Залежності адсорбції йонів кухонної солі від їхньої густини в об'ємному розчині. (Справа — об'ємна фаза, зліва — розчин йонів у порах матриці.)

### VI. ВИСНОВКИ

Отримані в роботі результати дають змогу оцінити вплив пористої матриці на розподіл густини частинок розчинника й розчиненої речовини в порах. Урахування умови термодинамічної рівноваги пояснює відмінність між густинами рідини в об'ємі та пористому середовищі. Наявність йонізованих центрів у пористій матриці спричиняє зростання густини води в пористому середовищі. Можна очікувати, що коректне врахування близькосяжних складових міжчастинкових взаємодій не змінить характеру цих ефектів. Отже, однією з основних причин зміни густини розчинника, а з нею і його діелектричних властивостей, є внесок сил електростатичної взаємодії частинок розчинника і пористої матриці.

Розрахунок залежностей густини йонів кухонної солі в пористих силікатних матрицях показує, що в ділянці малих йонних концентрацій справедливий, безпосередньо зв'язаний із законом Генрі, закон

розподілу, узагальнений на випадок контакту розчину електроліту з пористим середовищем. Останній можна сформулювати так: у двофазній системі контакту слабкоконтрованого розчину електроліту з пористою матрицею відношення концентрацій йонів у порах і об'ємному розчині не залежить від густини йонів, а визначається фізичними властивостями розчинника й пористої матриці.

Теоретичний розрахунок адсорбції йонів водного розчину електроліту показує, що з боку об'ємного розчину на пористих діелектричних поверхнях спостерігається негативна адсорбція, а в приповерхневій ділянці існує збіднений йонами шар з оцінкою товщиною в один радіус дебаївського екранування, який для слабкоконтрованих розчинів ( $10^{-5} \div 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ) є в інтервалі  $10^{-8} \div 10^{-7} \text{ m}$ . При цьому для йонів розчину в порах спостерігається позитивна адсорбція, тобто на межі з об'ємною фазою розчин збагачений йонами, а реальна густина адсорбованих поблизу виходу пор з матриці йонів значно більша, ніж усередині пористого середовища.

### ДОДАТОК

Для скорочення запису введемо позначення

$$C_{\gamma}^{m(f)} = \frac{(\alpha_{\gamma}^{m(f)}(p))^2 - p^2}{(\alpha_{\gamma}^f(p))^2 - (\alpha_{\gamma}^m(p))^2}, \quad \beta_{\gamma}(p) = \frac{\alpha_{\gamma}^m(p)\alpha_{\gamma}^f(p) + p^2}{\alpha_{\gamma}^m(p) + \alpha_{\gamma}^f(p)},$$

$$\alpha_{m(f)}(p) = \frac{1}{2}[\varepsilon_+^{m(f)} \alpha_+^{m(f)}(p) + \varepsilon_-^{m(f)} \alpha_-^{m(f)}(p)]. \quad (46)$$

Надалі індекси  $\beta$  та  $\gamma$  приймають значення "+", коли частинка перебуває у верхньому напівпросторі, "-" — у нижньому, тобто:  $\beta = "+"$  відповідає  $z_i \geq 0$ ;  $\beta = "-"$   $z_i \leq 0$ ;  $\gamma = "+"$   $z_i \geq 0$ ;  $\gamma = "-"$   $z_i \leq 0$ ;  $i = 1, 2$ . Тоді коефіцієнти при експонентах та об'ємні значення екранованих потенціалів  $G^{m,f}$  матимуть вигляд:

$$\begin{aligned}
 G_{\gamma\gamma}^{mf(\text{bulk})}(R_{12}) &= -\frac{1}{\varepsilon_\gamma^m \varepsilon_\gamma^f R_{12}} \left( C_\gamma^f e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} - C_\gamma^m e^{-\kappa_\gamma^m R_{12}} \right), \\
 K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) &= C_\gamma^m \frac{1}{\varepsilon_\gamma^f} \left( \frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^m \alpha_\beta^m(p)} \right), \\
 K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^f) &= \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{1}{2} \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p) \alpha_f(p)}, \\
 K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) &= 0, \quad K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) = -\frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \left( \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right).
 \end{aligned} \tag{47}$$

Для екранованих потенціалів  $G^{fm}$  потрібні для їх розрахунку величини отримуємо з (47) шляхом заміни індексів  $m$  на  $f$  і навпаки. При такій заміні знаки коефіцієнтів  $C_\pm^m$  та  $C_\pm^f$ , згідно з (46), змінюються на протилежні.

При взаємодії між частинками рідинного середовища об'ємні екрановані потенціали та коефіцієнти при експонентах рівні:

$$\begin{aligned}
 G_{\gamma\gamma}^{ff(\text{bulk})}(R_{12}) &= -\frac{1}{\varepsilon_\gamma^f R_{12}} e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} \\
 &+ \frac{1}{(\varepsilon_\gamma^f)^2 R_{12}} \left\{ \left( 1 - \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m} \right) \left( 1 - \frac{1}{2} \kappa_\gamma^f R_{12} \right) e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} + \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^m} \left[ C_\gamma^f e^{-\kappa_\gamma^f R_{12}} - C_\gamma^m e^{-\kappa_\gamma^m R_{12}} \right] \right\},
 \end{aligned} \tag{48}$$

$$K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m) = -\frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\beta^m, \alpha_\gamma^m), \tag{49}$$

$$K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^m) = K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f) = -\frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} K_{\beta\gamma}^{mf}(\alpha_\gamma^m, \alpha_\beta^f),$$

$$\begin{aligned}
 K_{\beta\gamma}^{ff}(\alpha_\beta^f, \alpha_\gamma^f) &= -\left( \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right) \\
 &- \frac{1}{4} (C_+^f)^2 \frac{(\alpha_+^f(p) - \alpha_+^m(p))^2}{\varepsilon_+^m \alpha_+^f(p) \alpha_f^2(p)} - \frac{1}{4} (C_-^f)^2 \frac{(\alpha_-^f(p) - \alpha_+^m(p))^2}{\varepsilon_-^m \alpha_-^f(p) \alpha_f^2(p)} \\
 &+ \frac{1}{4} \frac{(\alpha_+^f(p) + \alpha_-^f(p))(\alpha_+^f(p) \alpha_-^f(p) + p^2)}{\alpha_+^f(p) \alpha_-^f(p) \alpha_f^2(p)} - \frac{1}{4} \frac{(\beta_+(p) + \beta_-(p))^2}{\alpha_m(p) \alpha_f^2(p)} \\
 &+ \left( \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} + \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \right) \left( \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{1}{2} \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right) - \frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \frac{1}{\alpha_m(p)} - \\
 &- \frac{1}{2} \left( \frac{C_\beta^m}{\varepsilon_\beta^f} \frac{C_\gamma^m}{\varepsilon_\gamma^f} \right) \frac{\beta_+(p) + \beta_-(p)}{\alpha_m(p) \alpha_f(p)} - \frac{1}{2} \delta_{\beta\gamma} \left( 1 - \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \right) \frac{(\alpha_\beta^f(p))^2 + p^2}{(\alpha_\beta^f(p))^3 (\varepsilon_\beta^f)^2} \\
 &- \frac{1}{2} \left[ \left( 1 - \frac{C_\beta^f}{\varepsilon_\beta^m} \right) \left( \frac{\kappa_\beta^f}{\varepsilon_\beta^f} \right)^2 \cdot \frac{|z_1|}{\alpha_\beta^f} + \left( 1 - \frac{C_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^m} \right) \left( \frac{\kappa_\gamma^f}{\varepsilon_\gamma^f} \right)^2 \cdot \frac{|z_2|}{\alpha_\gamma^f} \right] \\
 &\times \left( \frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon_\beta^f \alpha_\beta^f(p)} \right).
 \end{aligned} \tag{50}$$

Об'ємні частини екранованих потенціалів  $G_{\pm}^{(\text{bulk})(\text{ass})mf}(R_{12})$  та  $G_{\pm}^{(\text{bulk})(\text{ass})ff}(R_{12})$  у випадку безмежного розведення рівні:

$$G_{\gamma\gamma}^{(\text{bulk})(\text{ass})mf}(R_{12}) = -\frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^f \varepsilon_{\gamma}^m R_{12}},$$

$$G_{\gamma\gamma}^{(\text{bulk})(\text{ass})ff}(R_{12}) = -\left[ \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^f} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^m}\right) \frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^{f2}} \right] \frac{1}{R_{12}}. \quad (51)$$

- 
- [1] M. Mezard, G. Parisi, M. A. Virasoro, *Spin Class Theory and Beyond* (World Scientific, Singapore, 1987).
- [2] I. A. Given, G. Stell, *Physica A* **209**, 495 (1994).
- [3] B. Hribar, O. Pizio, A. Trokhymchuk, V. Vlachy, *J. Chem. Phys.* **109**, 2480 (1998).
- [4] M. F. Holovko, Z. V. Polishchuk, *Condens. Matter Phys. (Lviv)* **2**, 262 (1999).
- [5] Юхновський І. Р., Головка М. Ф., *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1980).
- [6] M. D. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961 (1992).
- [7] R. Sempere, D. Bourret, T. Woignier, J. Phalippou, R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3307 (1993).
- [8] A. Kovalenko, O. Pizio, D. Henderson, S. Sokolowski, *J. Colloid Interface Sci.* **182**, 407 (1996).
- [9] M. Borowko, O. Pizio, W. Rzyzsko, S. Sokolowski, *J. Phys. Stud.* **3**, 164 (1999).
- [10] М. Ф. Головка, Є. М. Сов'як, препринт ICMP-99-11U (1999).
- [11] М. Ф. Головка, Є. М. Сов'як, *Журн. фіз. досл.* **4**, 391 (2000).
- [12] A. L. Nicholls, L. P. Pratt, *J. Chem. Phys.* **77**, 1070 (1982).
- [13] А. Г. Загородний, А. С. Усенко, И. П. Якименко, препринт ИТФ-82-75Р (1982).
- [14] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1964).
- [15] Є. М. Сов'як, *Condens. Matter Phys. (Lviv)* **2**, 84 (1993).
- [16] E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus, P. A. Monson, *J. Chem. Phys.* **106**, No 1, 264 (1997).
- [17] Є. М. Сов'як, препринт ICMP-02-06U (2002).
- [18] М. Ф. Головка, О. В. Пацаган, препринт ICMP-01-08U (2001).
- [19] M. F. Holovko, E. M. Sovyak, *Condens. Matter Phys. (Lviv)* **6**, No 6., 49 (1995).
- [20] И. А. Измайлов, *Электрохимия растворов* (Химия, Москва, 1966).
- [21] O. A. Karim, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **89**, 6889 (1988).
- [22] A. K. Soper, M. G. Phillips, *Chem. Phys.* **107**, 47 (1986).
- [23] A. Ben-Naim, Y. Marcus, *J. Chem. Phys.* **81**, 2016 (1984).
- [24] Y. Zhou, G. Stell, H. Fiedman, *J. Chem. Phys.* **89**, 3836 (1988).
- [25] J. Horbach, W. Kob, e-print cond-mat/9901067 (1999).

**THE INFLUENCE OF ELECTROSTATIC INTERACTIONS ON IONIC ABSORTION AT THE CONTACT OF AN ELECTROLYTE SOLUTION WITH POROUS MEDIA**

E. M. Sovyak

*Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine*

*1 Svetsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

*e-mail: soviak@ph.icmp.lviv.ua*

The contact of an electrolyte solution with porous media is considered. The thermodynamic equilibrium condition is used for the investigation of density distribution of electrolyte particles in pores. The adsorption of ions on a porous silica glass surface SiO<sub>2</sub> with admixtures of Na<sub>2</sub>O is calculated for a particular case of the NaCl solution in water. It is shown that the matrix ionizability has a significant influence on the distribution of ions and their adsorbed properties.