ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 3 (2003) с. 253–267

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 3 (2003) p. 253–267

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

Є. М. Сов'як
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 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_2 з домішками Na_2O. Показано, що йонізованість матриці має значний вплив на густинний розподіл йонів та їхні адсорбційні властивості.

Ключові слова: розчин електроліту, матриця пор, хемічний потенціял, 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 суспензних розчинів через пористі фільтри для їх очищення, значними перевагами використання пористих поверхонь у каталітичних реакціях, застосуванням сорбційних пористих матеріялів для розв'язання екологічних проблем.

Детальне розуміння процесів, які відбуваються під час проходження плину через пористу матрицю, є особливо важливим. Мезоскопічна структура пористої матриці та її взаємодія із частинками рідини приводять до суттєвих змін фізичних властивостей як матеріялу самої матриці, так і рідини порівняно з їхніми об'ємними характеристиками. Знання лише звичних структурних, термодинамічних, фізико-хемічних 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 матеріялах), 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 порівняної з такими ж часами для пористого середовища, то конфіґурацію частинок у ньому впродовж процесів, які відбуваються в рідині, можна вважати незмінною. Це дозволяє розглядати пористу матрицю як систему із замороженою рівноважною конфіґурацією 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 Ґівен і Стел [2], дали змогу дослідити вплив заморожености пористої матриці на структуру й термодинаміку плину 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 "заморожености" на екранування електростатичних взаємодій у слабоконцентрованих 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, степеня пористости середовища, а також його структуру. Однак, як і для звичайного розчину електроліту [5], у пористому середовищі вони дають змогу оцінити вплив матриці на далекосяжні 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 потенціялів, які перебувають у різних фазах. Характерна їхня відмінність від екранованих потенціялів двофазної просторово неоднорідної системи розчину електроліту [12–14]. Вона пов'язана із частковою "замороженністю" пористої підсистеми. Такий підхід дав змогу врахувати вплив пористости 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 зручности 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 змоделюємо пористу матрицю нижнього напівпростору.

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

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

де: γ_a^f — коефіцієнт адсорбції частинок сорту a рідинної 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 $\rho_a^{(\mathrm{bulk})f}$ — середня об'ємна густина частинок сорту a. Відзначимо, що вираз для коефіцієнта адсорбції, розрахований за методом реплік, повністю збігається з відомими результатами [14].

Для слабоконцентрованих розчинів γ_a^f можна записати так [5,15]:

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

де: $F_a^{(\mathrm{sh})f}(z)$ — профіль густини частинок без урахування електростатичних взаємодій, $w_a^f(z)$ — потенціял екранованої електростатичної взаємодії частинки сорту a з поверхнею на віддалі z від межі поділу двох середовищ, T — вимірювана в енерґетичних 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 плину перебувають у термодинамічній рівновазі. Вільний обмін між частинками різних фаз рідинної підсистеми вимагає безпосереднього врахування рівности хемічних потенціялів для частинок кожного сорту a

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

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

$$\mu_a^f = \frac{1}{V}\left\langle \left(\frac{\partial A^f}{\partial \rho_a^f}\right)_{T,V}\right\rangle_{\mathrm{rep}} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial \langle\, A^f\,\rangle_{\mathrm{rep}}}{\partial \rho_a^f}\right)_{T,V}\,, \qquad (4)$$

де A^f — вільна енерґія системи частинок рідинного середовища в полі частинок пористої матриці, а $\langle\ldots\rangle_{\rm rep}$ — позначає реплічне усереднення, ρ_a^f — густина частинок сорту a рідинного середовища.

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

III. НАБЛИЖЕННЯ ХАОТИЧНИХ ФАЗ ДЛЯ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРҐІЇ

Вільна енерґія A системи взаємодіючих частинок плину в реплічному методі визначається за співвідношенням

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

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

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

де: $\int(d\mathbf{R}\,d\Omega)^{s+1}$ — позначає інтеґрування за трансляційними та орієнтаційними степенями вільности частинок рідинного й пористого середовищ для всіх реплік, $A_m^{(\rm id)}$, $A_f^{(\rm id)}$ — вільні енерґії невзаємодіючих частинок відповідно плину та пористої матриці, а U_{r_1,r_2} — повна потенціяльна енерґія взаємодії між частинками.

Повну потенціяльну енерґію системи можна записати так:

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

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 $U_{r_1,r_2}^{(\rm sh)}$, $U_{r_1,r_2}^{(\rm el)}$ — близькосяжні та далекосяжні складові повного потенціялу взаємодії між частинками системи, а $\varphi_{ab}^{r_1,r_2}(R_{ij})$, $\Phi_{ab}^{r_1,r_2}(R_{ij})$ — відповідно близькосяжні та далекосяжні складові потенціялів 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 потенціялів взаємодії між частинками різних реплік унаслідок незалежности останніх, дорівнюють нулеві.

Надалі вважатимемо, що далекосяжні частини потенціялів зумовлені електростатичними взаємодіями

$$
\Phi_{ab}^{r_1,r_2}(R_{ij})=\hat{Q}_a^{r_1}(\boldsymbol{\nabla}_i;\Omega_i)\hat{Q}_b^{r_2}(-\boldsymbol{\nabla}_j;\Omega_j)\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 R_{ij}},
\tag{8}
$$

де:

$$
\hat{Q}_a^{r_1}(\boldsymbol{\nabla}_i;\Omega_i)=eZ_a^{r_1}+\mathbf{d}_a^{r_1}(\Omega_i)\boldsymbol{\nabla}_i.
\tag{9}
$$

В операторі узагальненого заряду $\hat{Q}_a^{r_1}(\boldsymbol{\nabla}_i;\Omega_i)$, 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, $\boldsymbol{\nabla}_i$ — ґрадієнт за координатами i-тої частинки, ε_0 — діелектрична проникливість вакууму.

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

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

де:

$$\tilde{\Phi}(k) = -\frac{1}{\varepsilon_0\, T\, V}\frac{1}{k^2} \qquad (11)$$

— фур'є-образ потенціялу кулонівської взаємодії з урахуванням температурного множника,

$$\tilde{Q}^{r_1}_a(\mathbf{k};\Omega_i) = eZ^{r_1}_a + \mathbf{d}^{r_1}_a(\Omega_i)\,\mathbf{k} \qquad (12)$$

— фур'є-образ оператора узагальненого електростатичного заряду в наближенні йон-дипольних взаємодій, $\mathbf{k}(k_x,k_y,k_z)$ — вектор фур'є-перетворення.

Використовуючи (10), для реплічної вільної енерґії (5) за методом колективних змінних у наближенні хаотичних фаз отримаємо такий вираз [16,17]:

$$A = A^{f\,(\mathrm{id})} + A^{(\mathrm{sh})} + \frac{1}{2}T\sum_{a,\mathbf{k}}\rho^f_a\,\tilde{\Phi}(k)\,\langle\tilde{Q}^f_a(\mathbf{k};\Omega_i)\,\tilde{Q}^f_a(-\mathbf{k};\Omega_i)\rangle_\Omega$$

$$+\frac{1}{2}T\sum_{\mathbf{k}}\log\frac{1}{1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{ff}_2(\mathbf{k})} - \frac{1}{2}T\sum_{\mathbf{k}}\frac{\left[\tilde{\Phi}(k)\,M^{mf}_2(\mathbf{k})\right]^2}{\left[\left[1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{ff}_2(\mathbf{k})\right]\left[1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{mm}_2(\mathbf{k})\right]\right.}\,, \qquad (13)$$

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

$$M^{r_1,r_2}_2(\mathbf{k}) = \left\langle\sum_{a,i}\tilde{Q}^{r_1}_a(\mathbf{k};\Omega_i)\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}\sum_{b,j}\tilde{Q}^{r_2}_b(\mathbf{k};\Omega_j)\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}\right\rangle^{(\mathrm{sh})}$$

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

у якому $\langle\ldots\rangle^{(\mathrm{sh})}$ — позначає усереднення за системою з короткосяжними взаємодіями.

Звідси в цьому ж наближенні шляхом диференціювання вільної енерґії A за густиною частинок рідинного середовища ρ^f з рівности (4) для внеску в хемічний потенціял від електростатичних взаємодій матимемо:

$$\mu^{f\,(\mathrm{ex})} = \mu^f - \mu^{f\,(\mathrm{id})} = \mu^{f\,(\mathrm{sh})} + \frac{1}{2}T\sum_{a,\mathbf{k}}\rho^f_a\,\tilde{\Phi}(k)\,\langle\tilde{Q}^f_a(\mathbf{k};\Omega_i)\,\tilde{Q}^f_a(-\mathbf{k};\Omega_i)\rangle_\Omega$$

$$-\frac{1}{2}T\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{ff}_2(\mathbf{k})}\frac{d}{d\rho^f}M^{ff}_2(\mathbf{k})$$

$$+\frac{1}{2}T\sum_{\mathbf{k}}\frac{\tilde{\Phi}(k)\,\left[\tilde{\Phi}(k)\,M^{mf}_2(\mathbf{k})\right]^2}{\left[1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{ff}_2(\mathbf{k})\right]^2\left[1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{mm}_2(\mathbf{k})\right]}\frac{d}{d\rho^f}M^{ff}_2(\mathbf{k})$$

$$-\frac{1}{2}T\sum_{\mathbf{k}}\frac{2\left[\tilde{\Phi}(k)\right]^2 M^{mf}_2(\mathbf{k})}{\left[1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{ff}_2(\mathbf{k})\right]\left[1+\tilde{\Phi}(k)\,M^{mm}_2(\mathbf{k})\right]}\frac{d}{d\rho^f}M^{fm}_2(\mathbf{k})\,. \qquad (15)$$

Останню рівність для точкових частинок сорту a запишемо так:

$$\mu^{f\,(\mathrm{ex})}_a = \frac{1}{2}\rho^f\sum_b c^f_a\,c^f_b\int d\mathbf{R}_{12}\,d\Omega_1\,d\Omega_2\times\Phi^{ff}_{ab}(R_{12},\Omega_1\,d\Omega_2)\,\hat{Q}^f_a(\nabla_1;\Omega_1)\,\hat{Q}^f_b(-\nabla_2;\Omega_2)\,G^{ff}_{ab}(R_{12})$$

$$+\frac{1}{2}\rho^m\sum_b c^f_a\,c^m_b\int d\mathbf{R}_{12}\,d\Omega_1\,d\Omega_2\times\Phi^{fm}_{ab}(R_{12},\Omega_1\,d\Omega_2)\,\hat{Q}^f_a(\nabla_1;\Omega_1)\,\hat{Q}^m_b(-\nabla_2;\Omega_2)\,G^{fm}_{ab}(R_{12})\,, \qquad (16)$$

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 потенціялу частинок сорту a плину повинна бути еквівалентною хемічному потенціялові 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

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

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 енерґії системи в оптимізованому наближенні хаотичних фаз. Знайдені вище результати дають змогу розрахувати аналітичні вирази для хемічних потенціялів систем точкових частинок і є узагальненням відомих виразів для вільної енерґії та хемічного потенціялу 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 потенціялів частинок в обох фазах. Для розрахунку останніх вільну енерґію A двофазної просторово неоднорідної системи запишемо у вигляді:

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

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

Для кожнії фази системи розглянемо повний хемічний потенціял, з якого легко отримати парціяльні хемічні потенціяли, і запишемо їх як суму хемічних потенціялів розчиненої речовини (йонна підсистема) $\mu_{\pm,i}$ та розчинника (дипольна підсистема) $\mu_{\pm,d}$

$$\mu_\pm = \mu_{\pm,i} + \mu_{\pm,d}\,. \tag{19}$$

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

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

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

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

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

Подібно знаходимо для нижньої фази

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

де:

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

— обернені радіуси йонного екранування,

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

— діелектричні сталі.

$$\rho_{\pm}^{f(m)} = \rho_{\pm,d}^{f(m)} + \rho_{\pm,i}^{f(m)}\,, \quad \rho_{\pm,d}^{f(m)} = \sum_a \rho_{\pm,a,d}^{f(m)}\,, \quad \rho_{\pm,i}^{f(m)} = \sum_a \rho_{\pm,a,i}^{f(m)}\,,$$

$$\chi_{\pm,a,d}^{f(m)} = \frac{\rho_{\pm,a,d}^{f(m)}}{\rho_{\pm,d}^{f(m)}} \qquad \chi_{\pm,a,i}^{f(m)} = \frac{\rho_{\pm,a,i}^{f(m)}}{\rho_{\pm,i}^{f(m)}}\,. \tag{25}$$

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 кількости частинок $N_{\pm,a,d(i)}^{f(m)}$ у цій фазі до об'єму $V_{\pm}$, який вона займає:

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

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

$$\bar\rho_{+,a,i}^{f(m)} = \rho_{+,a,i}^{f(m)}\,, \quad \bar\rho_{+,a,d}^{f(m)} = \rho_{+,a,d}^{f(m)}\,,$$

$$\bar\rho_{-,a,i}^{f(m)} = \frac{1}{\xi_-}\,\rho_{-,a,i}^{f(m)}\,, \quad \bar\rho_{-,a,d}^{f(m)} = \frac{1}{\xi_-}\,\rho_{-,a,d}^{f(m)},$$

$$\xi_- = \frac{V_{-,p}}{V_-}\,, \tag{27}$$

де: ξ_- — пористість матриці.

У системі точкових частинок з далекосяжними складовими міжчастинкових потенціялів при розрахунку внесків у хемічні потенціяли йон–дипольних та диполь–дипольних взаємодій виникають розбіжності на малих віддалях 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 потенціялу з точністю до доданків пропорційних $(\kappa_{\pm}^{f(m)})^3$, що відповідає внескові за густиною в хемічний потенціял йон–йонних взаємодій, отримаємо такий вираз:

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

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

Наявність пористого середовища приводить до несиметричности складових хемічних потенціялів 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.

$$\frac{1}{T}\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,di} = \frac{1}{T}\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,id}\,, \tag{30}$$

$$\frac{1}{T}\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,di} = -\frac{\varepsilon^f_- - 1}{8\,\pi\,\rho^f_-}(\kappa^f_-)^2\left\{\left(1-\frac{1}{\varepsilon^f_-}+\frac{1}{\varepsilon^f_-\varepsilon^m_-}\right)\frac{1-\kappa^f_-\,r_w}{r_w}-\frac{1}{2}\frac{1}{\varepsilon^f_-\varepsilon^m_-}\frac{(\kappa^f_-)^2+\varepsilon^m_-(\kappa^m_-)^2}{\kappa^f_-+\kappa^m_-}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\varepsilon^f_-\varepsilon^m_-}(\varepsilon^m_-\kappa^f_-+\kappa^m_-)+\frac{1}{\varepsilon^f_-\varepsilon^m_-}\frac{(\kappa^f_-)^3}{(\kappa^f_-+\kappa^m_-)^2}\right\}-\frac{1}{8\,\pi\,\rho^f_-}(\kappa^m_-)^2\left(1-\frac{1}{\varepsilon^f_-}\right)\frac{1-\kappa^m_-\,r_w}{r_w}\,. \tag{31}$$

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

$$\frac{1}{T}\,\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,dd} = -\frac{1}{48\,\pi}\left(\varepsilon^f_+ - 1\right)^2\frac{1}{\varepsilon^f_+\,\rho^f_+\,r_w^3}\,, \tag{32}$$

$$\frac{1}{T}\,\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,dd} = -\frac{1}{48\,\pi}\frac{\left(\varepsilon^f_- - 1\right)^2}{\varepsilon^f_-\,\rho^f_-}\times\left\{\left(1-\frac{1}{\varepsilon^f_-}+\frac{1}{\varepsilon^f_-\varepsilon^m_-}\right)\frac{1}{r_w^3}+\frac{\varepsilon^m_- - 1}{\varepsilon^m_-(\varepsilon^f_- - 1)}\frac{8}{(r_w+r_m)^3}\right\}. \tag{33}$$

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 відсутности в розчині електроліту йонів хемічні потенціяли дипольних частинок сорту a верхнього й нижнього середовищ повинні дорівнювати хемічному потенціялові цього сорту в чистому розчиннику $\mu_{w,a}$

$$\mu^{(\mathrm{id})}_{+,a,d}+\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,a,dd}=\mu^{(\mathrm{id})}_{-,a,d}+\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,a,dd}$$
$$+\,\mu^{(\mathrm{ex}),0}_{-,a,di}=\mu_{w,a}, \tag{34}$$

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

$$\mu^{(\mathrm{ex}),0}_{-,a,di} = -\lambda^f_{a,d}\frac{T}{8\pi\rho^f_{-,d}}(\kappa^m_-)^2\left(1-\frac{1}{\varepsilon^f_-}\right)\frac{(1-\kappa^m_-\,r_w)}{r_w}, \tag{35}$$

а вираз для $\lambda^f_{a,d}$ наведено нижче.

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

Рівність (34) дає змогу знайти густину молекул розчинника $\rho^f_{-,d}$ для заданих ефективних радіусів r_w, r_m. Останні можна оцінити при відомих значеннях двочастинкових функцій розподілу чистого розчинника та речовини, з якої виготовлено пористе середовище. У [17] r_w визначено з відомого значення хемічного потенціялу 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 потенціялів йонів і диполів відповідних сортів a рівні:

$$\mu^{(\mathrm{id})}_{\pm,a,i} = T\,\log\left\{\chi^f_{\pm,a,i}\,\rho^f_{\pm,i}\sqrt{\left(\frac{2\,\pi\,\hbar^2}{m_{a,i}\,T}\right)^3}\right\},$$

$$\mu^{(\mathrm{id})}_{\pm,a,d} = T\,\log\left\{\chi^f_{\pm,a,d}\,\rho^f_{\pm,d}\sqrt{\left(\frac{2\,\pi\,\hbar^2}{m_{a,d}\,T}\right)^3}\right\}, \tag{36}$$

Для внесків від взаємодій у парціяльні хемічні потенціяли, враховуючи (16), отримаємо:

$$\mu^{(\mathrm{ex})}_{\pm,a,i}=\lambda^f_{\pm,a,i}\,\mu^{(\mathrm{ex})}_{\pm,i}\,,$$

$$\mu^{(\mathrm{ex})}_{\pm,a,d}=\lambda^f_{\pm,a,d}\,\mu^{(\mathrm{ex})}_{\pm,d}\,,$$

$$\lambda^f_{\pm,a,i}=\frac{\chi^f_{\pm,a,i}\,\left(Z^f_a\right)^2}{\sum\limits_a\chi^f_{\pm,a,i}\,\left(Z^f_a\right)^2},$$

$$\lambda^f_{\pm,a,d}=\frac{\chi^f_{\pm,a,d}\,\left(d^f_a\right)^2}{\sum\limits_a\chi^f_{\pm,a,d}\,\left(d^f_a\right)^2}. \tag{37}$$

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

$$\mu^{(\mathrm{id})}_{+,a,i} + \lambda^f_{+,a,i}[\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,ii} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{+,id}]$$
$$= \mu^{(\mathrm{id})}_{-,a,i} + \lambda^f_{-,a,i}[\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,ii} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{-,id}],$$
$$\mu^{(\mathrm{id})}_{+,a,d} + \lambda^f_{+,a,d})^2[\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,dd} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{+,di}]$$
$$= \mu^{(\mathrm{id})}_{-,a,d} + \lambda^f_{-,a,d}[\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,dd} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{-,di}]. \tag{38}$$

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 потенціялів узагальнюють теорію слабоконцентрованих розчинів електролітів на випадок контакту з пористим середовищем і за відсутности останнього повністю збігаються з відомими результатами [5,14,20]. Слід зауважити, що у виразах для хемічних потенціялів ми обмежилися двома радіусами міжчастинкових взаємодій. Крім того, при врахуванні дипольного екранування для діелектричних сталих 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 зауважуважено 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

Розгляньмо водний розчин йонів кухонної солі NaCl на контакті з пористими, виготовленими із силікатного скла (SiO_2), матрицями. Вважетимемо, що в силікатному склі можуть будуть йонізовані домішки Na_2O. Відносний склад йонів в об'ємному розчині, у розчині в порах та в матриці за умови загальної електронейтральности для розчину електроліту в кожній з фаз та в пористій матриці, відповідно до (25), становить:

$$\chi^f_{\pm,\mathrm{Na}^+} = \chi^f_{\pm,\mathrm{Cl}^-} = \frac{1}{2}, \tag{39}$$
$$\chi^m_{-,\mathrm{Na}^+} = \frac{2}{3},\ \chi^m_{-,\mathrm{O}^{2-}} = \frac{1}{3}.$$

Симетричність електролітичного розчину, умова електронейтральности йонної підсистеми та односортність 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:

$$-\log\frac{\rho^f_{-,i}}{\rho^f_{+,i}} + \frac{1}{2}\left\{[\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,ii} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{+,id}] - [\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,ii} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{-,id}]\right\} = 0, \tag{40}$$
$$-\log\frac{\rho^f_{-,w}}{\rho^f_{+,w}} + [\mu^{(\mathrm{ex})}_{+,dd} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{+,di}] - [\mu^{(\mathrm{ex})}_{-,dd} + \mu^{(\mathrm{ex})}_{-,di}] = 0.$$

де: $\rho^f_{+,w}\rho^f_{-,w}$ — 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 парціяльні 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 $2.8 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$ і майже втричі вищий від максимумів на бінарних функціях "водень–кисень" і "водень–водень". Тому ефективний радіус молекули H_2O можна покласти рівним $r_w = 1.4 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$. Хемічний потенціял чистої води ($\varepsilon_{\mathrm{H_2O}} = 81$), розрахований з (34), (32) і (36), має занижене значення $\mu_{\mathrm{H_2O}} = -33.5\,\mathrm{kJ/mol}$ порівняно з обчисленим за допомогою методу Монте-Карло $\mu^{(\mathrm{comp})}_{\mathrm{H_2O}} = -65.5\,\mathrm{kJ/mol}$ [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_2 виберемо рівним $r_m = 0.8 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$, що відповідає розташуванню першого максимума бінарної функції SiO_2–SiO_2 [25]. Вважатимемо, що концентраційний вплив домішок Na_2O на діелектричну сталу ($\varepsilon_{\mathrm{SiO_2}} = 3.91$) силікатного скла є незначним.

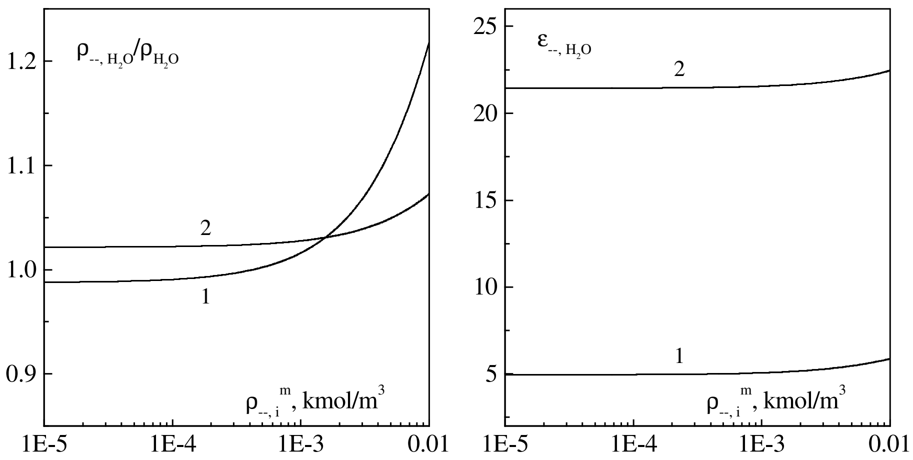

Рис. 1. Залежності густини (зліва) та діелектричної сталої (справа) води в порах від густини йонів у матричному середовищі. (Кривим 1 відповідає пористість матриці 5%, 2–25%).

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

$$\varepsilon_{-,\mathrm{H_2O}} = 1 + \xi_- \left(\varepsilon_{\mathrm{H_2O}} - 1\right) \frac{\bar{\rho}_{-,\mathrm{H_2O}}}{\rho_{\mathrm{H_2O}}}, \tag{41}$$

а для діелектричної сталої пористої матриці

$$\varepsilon_-^m = 1 + (1 - \xi_-) \left(\varepsilon_{\mathrm{SiO_2}} - 1\right), \tag{42}$$

У слабо йонізованих ($\rho_-^m/N_\mathrm{A} = 10^{-5} \div 10^{-4}\,\mathrm{kmol/m^3}$) 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 $\rho_{\mathrm{H_2O}}$ (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 сталої 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 степеня йонізованости матриці. З ростом йонізованости 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 сильнойонізованих ($\rho_-^m/N_\mathrm{A} = 10^{-2}\,\mathrm{kmol/m^3}$) матриць реальна густина H_2O в порах значно перевищує об'ємну густину. При цьому вплив йонізованості пористого середовища на сильнопористі матриці, внаслідок більшого дипольного екранування, слабший, ніж на слабопористі. Подібно чином ведуть себе й діелектричні сталі, які у випадку нейонізованих матриць ($\rho_-^m/N_\mathrm{A} = 0$) дорівнюють $\varepsilon_{-,\mathrm{H_2O}} = 5$ для матриць з пористістю $\xi_- = 5\%$ та $\varepsilon_{-,\mathrm{H_2O}} = 21$ для пористости $\xi_- = 25\%$. 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 сильнойонізованих пористих матриць є сумнівним, оскільки в цій ділянці йонних концентрацій потрібно більш коректно враховувати як близькосяжні взаємодії між частинками, так і структуру самої пористої матриці. У ділянці слабої йонізації матриць ($\rho_-^m/N_\mathrm{A} \le 10^{-3}\,\mathrm{kmol/m^3}$) такий ріст густини фізично зрозумілий.

На рис. 2 наведено залежність внеску розчинених йонів кухонної солі в хемічний потенціял нижньої фази $\mu_-^f - \mu_{\mathrm{H_2O}}$ в порах та в об'ємній фазі $\mu_+^f - \mu_{\mathrm{H_2O}}$ (пунктирна крива) залежно від густини йонів. Для слабоконцентрованих розчинів $10^{-5} \div 10^{-3}$ kmol/m^3 хемічний потенціял розчину мало відрізняється від хемічного потенціялу чистої води. З ростом молярної концентрації розчиненої речовини внесок у повний хемічний потенціял йонних та йон–дипольних взаємодій зростає і, хоч він не перевищує 1% від $\mu_{\mathrm{H_2O}}$, приводить до значних змін структурних властивостей розчину. При цьому, як видно з деталізованої ділянки (криві справа) залежности, хемічний потенціял розчину йонів у порах лежить вище від хемічного потенціялу в об'ємній фазі. При рівності хемічних потенціялів 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 $\bar{\rho}^f_{-,i}/N_\mathrm{A} = \rho^f_{-,i}/(\xi N_\mathrm{A})$ від їх густини в об'ємній фазі $\rho^f_{+,i}$ (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.

Наявність 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 Na^+, Cl^- більша, ніж у більш пористих (криві 2, 4), що, як уже відзначалося, зумовлено впливом дипольного екранування. При цьому з ростом пористости матриць зменшується вплив їх йонізованости на йонну конценрацію електроліту в порах.

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

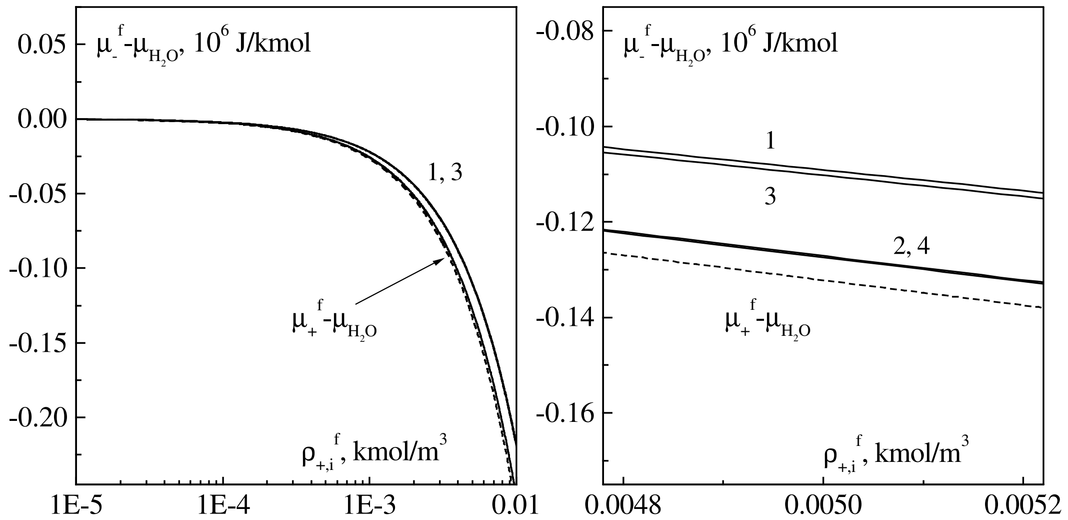

Рис. 2. Залежності внеску електростатичних взаємодій у хемічний потенціял розчину від молярної густини йонів у верхній фазі. Тут і далі параметри моделі для кривих 1, 2, 3, 4 рівні: 1 — — — $\xi_- = 5\%$, $\rho^m_- = 10^{-5}\,\mathrm{kmol/m^3}$, 2 — — — $\xi_- = 5\%$, $\rho^m_- = 10^{-2}\,\mathrm{kmol/m^3}$,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

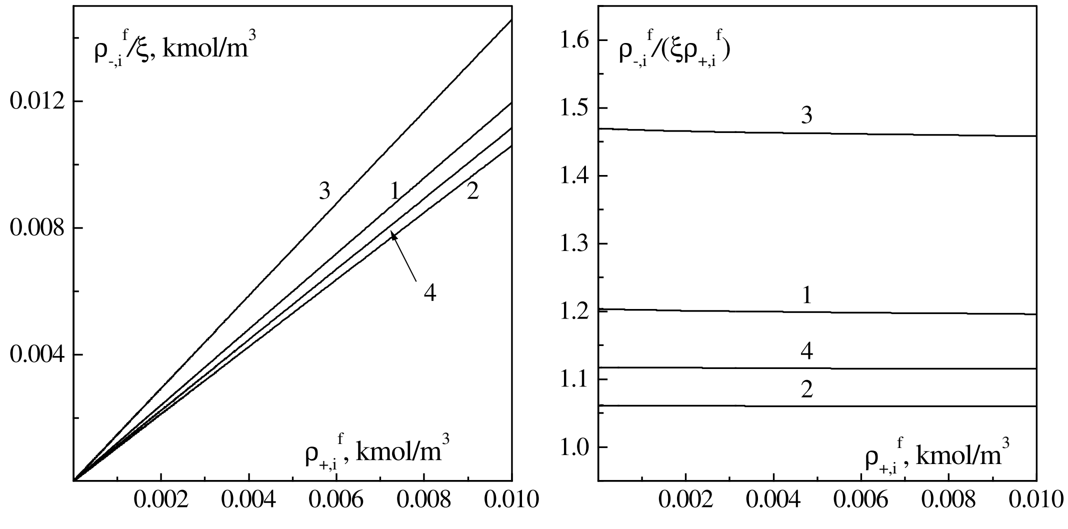

Рис. 3. Залежності густини йонів у розчині в порах від їх густини в об'ємному розчині. Справа — відносна зміна густини.

Для розрахунку адсорбції йонів електроліту на пористих поверхнях, як видно з (2), потрібно знати одночастинкові екрановані потенціяли йонів у досліджуваній системі. Такі потенціяли 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 екранованих потенціялів системи двофазної суміші точкових йонів і диполів, яка моделює просторово неоднорідний розчин електроліту в контакті з пористим середовищем. Функцію, яка визначає повний одночастинковий потенціял йонів з урахуванням часткової заморожености пористого середовища, можна записати у вигляді:

$$
\begin{aligned}
G^{f}_{\gamma}(z_1) = G^{f(c)}_{\gamma}(z_1) + G^{f(b)}_{\gamma}(z_1) = \int_0^{\infty} p\,dp\,\Big\{ K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_{\gamma},\alpha^m_{\gamma}) e^{-2\alpha^m_{\gamma}|z_1|} \\
+ \left[K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^m_{\gamma},\alpha^f_{\gamma}) + K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_{\gamma},\alpha^m_{\gamma}) \right] e^{-[\alpha^m_{\gamma}(p)+\alpha^f_{\gamma}(p)]|z_1|} \\
+ \left[K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^f_{\gamma},\alpha^f_{\gamma}) + \frac{1}{\varepsilon^f_{\gamma}\alpha^f_{\gamma}(p)} - \frac{2}{\varepsilon^f_{+}\alpha^f_{+}(p) + \varepsilon^f_{-}\alpha^f_{-}(p)} \right] e^{-2\alpha^f_{\gamma}(p)|z_1|} \Big\}, \\
\begin{pmatrix} \gamma = \text{“}+\text{”},\ z_1 \geq 0 \\ \gamma = \text{“}-\text{”},\ z_1 \leq 0 \end{pmatrix}. \qquad (43)
\end{aligned}
$$

Вирази для підінтеґральних коефіцієнтів $K^{ff'}_{\gamma\gamma}(\alpha^{r_1}_{\gamma},\alpha^{r_2}_{\gamma})$ подано в Додатку.

Потенціальна енерґія взаємодії йонів розчину з поверхнею визначається за співвідношенням:

$$
w_{\pm,i}(z) \,=\, -\,\frac{e\,Z^f_{a,i}}{4\,\pi\,\varepsilon_0}\,G^f_{\pm}(z)\,. \qquad (44)
$$

Тоді для адсорбції йонів електроліту на пористій поверхні γ_i, замінивши у (2) врахування одночастинкової функції $F^{(\mathrm{sh})}_{a,i}(z)$ обмеженням інтеґрування деякою ефективною віддаллю $z^{(\mathrm{eff})}_i$ до поверхні, отримаємо такий вираз:

$$
\begin{aligned}
\gamma^f_i \,&= \sum_a \rho^f_{\pm,a,i}\,\frac{(eZ^f_{a,i})^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,T}\int_{z^{(\mathrm{eff})}_i}^{\infty} dz\,G^f_{\pm}(z) \\
&= \varepsilon^f_{\pm}\kappa^{f\,2}_{\pm}\int_{z^{(\mathrm{eff})}_i}^{\infty} dz\,G^f_{\pm}(z)\,. \qquad (45)
\end{aligned}
$$

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

На рис. 4 показано вигляд залежностей екранованої взаємодії йона Na^+ від віддалі до поверхні пористої матриці у випадку слабої концентрації йонів у верхній фазі $\rho^f_{+,i}/N_a \,=\, 10^{-4}\,\mathrm{kmol/m^3}$ (криві зліва) та для достатньо концентрованих розчинів $\rho^f_{+,i}/N_a \,=\, 10^{-2}\,\mathrm{kmol/m^3}$ (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 влив поверхні сягає більших віддалей, ніж для сильноконцентрованих розчинів. В обох випадках ці віддалі порядку радіуса дебаївського екранування $\kappa^{f\;-1}_{+}$.

На противагу взаємодії йона і поверхні у верхній фазі, в пористому середовищі ця взаємодія має притягувальний характер (рис. 5). На неї, внаслідок слабшого дипольного екранування, значно сильніще впливають діелектричні властивості пористої матриці та ступінь її йонізованости. На віддалях близько 10-ти діяметрів йонів натрію ($\sim\, 1.5 \times 10^{-9}\,\mathrm{m}$) 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.

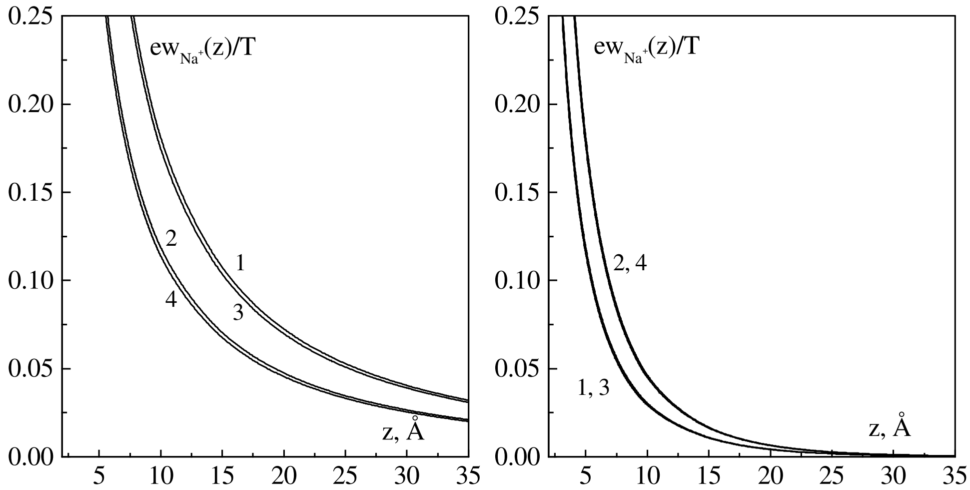

Рис. 4. Залежності потенціялу екранованої взаємодії йона Na^+ з поверхнею від віддалі до неї для верхньої фази розчину.

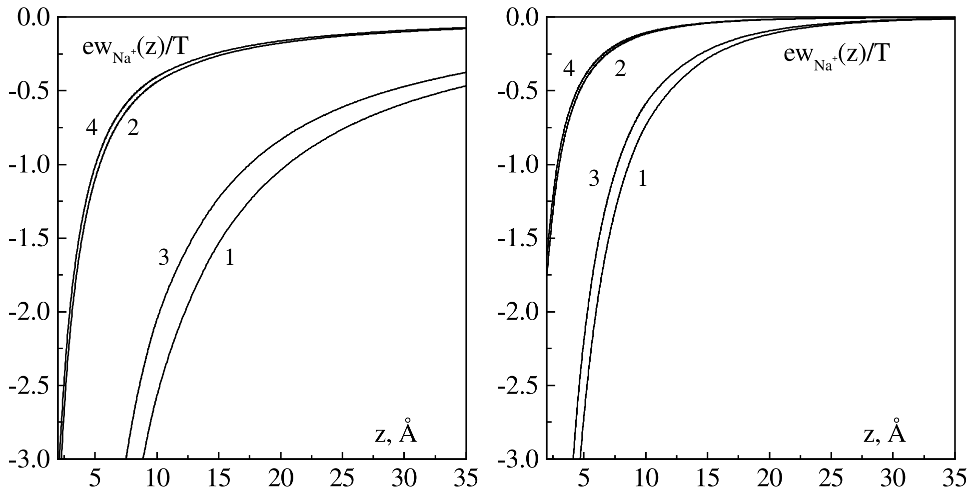

Рис. 5. Залежності потенціялу екранованої взаємодії йона Na^+ з поверхнею від віддалі до неї для нижньої фази системи.

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 віддаль взаємодії йонів з поверхнею вибирали рівною $z_i^{(\mathrm{eff})} = 6.0 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$, що відповідає врахуванню товщини гельмгольцівського молекулярного шару на поверхні пористої матриці (приблизно два молекулярні шари води). Як видно із залежности 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 $10^{-4}\,\mathrm{kmol/m^3}$, 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 випливає з нашого припущення, що діелектрична стала води у залежно від пористости змінюється відповідно до співвідношення (41). Для однаково пористих матриць адсорбція з ростом йонізованости 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 $10^{-2}\,\mathrm{kmol/m^3}$, вимагає коректного врахування близькосяжних міжчастинкових взаємодій.

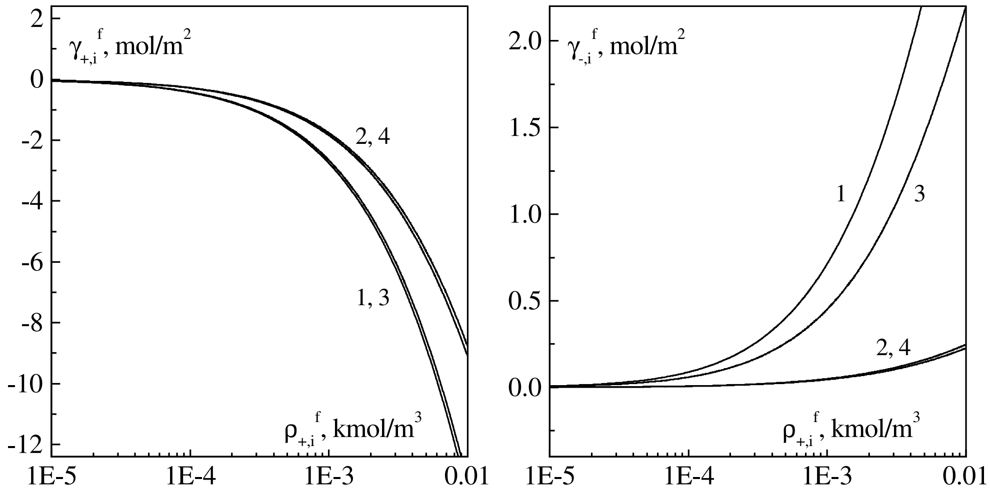

Рис. 6. Залежності адсорбції йонів кухонної солі від їхньої густини в об'ємному розчині. (Справа — об'ємна фаза, зліва — розчин йонів у порах матриці.)

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 слабоконцентрованого 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 неґативна адсорбція, а в приповерхневій ділянці існує збіднений йонами шар з оціночною товщиною в один радіус дебаївського екранування, який для слабоконцентрованих розчинів ($10^{-5} \div 10^{-3}$ kmol/m^3) є в інтервалі $10^{-8} \div 10^{-7}$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

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

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

Надалі індекси β та γ 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 потенціялів G^{mf} матимуть вигляд:

$$
\begin{aligned}
&G^{mf(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(R_{12}) \;=\; -\frac{1}{\varepsilon^m_\gamma\,\varepsilon^f_\gamma\,R_{12}}\left(C^f_\gamma e^{-\kappa^f_\gamma R_{12}} - C^m_\gamma e^{-\kappa^m_\gamma R_{12}}\}\right),\\
&K^{mf}_{\beta\gamma}(\alpha^m_\beta,\alpha^m_\gamma) = C^m_\gamma\frac{1}{\varepsilon^f_\gamma}\left(\frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon^m_\beta\alpha^m_\beta(p)}\right),\\
&K^{mf}_{\beta\gamma}(\alpha^m_\beta,\alpha^f_\gamma) = \frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\frac{1}{\alpha_m(p)} - \frac{1}{2}\frac{\beta_+(p)+\beta_-(p)}{\alpha_m(p)\alpha_f(p)},\\
&K^{mf}_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^m_\gamma) = 0, \qquad K^{mf}_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^f_\gamma) = -\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta,\gamma}}{\varepsilon^f_\beta\alpha^f_\beta(p)}\right).
\end{aligned}
\tag{47}
$$

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

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

$$
\begin{aligned}
G^{ff(\mathrm{bulk})}_{\gamma\gamma}(R_{12}) &= -\frac{1}{\varepsilon^f_\gamma\,R_{12}}e^{-\kappa^f_\gamma R_{12}}\\
&+\frac{1}{(\varepsilon^f_\gamma)^2\,R_{12}}\left\{\left(1-\frac{C^f_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\right)\left(1-\frac{1}{2}\kappa^f_\gamma R_{12}\right)e^{-\kappa^f_\gamma R_{12}} + \frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\left[C^f_\gamma e^{-\kappa^f_\gamma R_{12}} - C^m_\gamma e^{-\kappa^m_\gamma R_{12}}\right]\right\},
\end{aligned}
\tag{48}
$$

$$
\begin{aligned}
&K^{ff}_{\beta\gamma}(\alpha^m_\beta,\alpha^m_\gamma) = -\frac{C^m_\beta}{\varepsilon^f_\beta}K^{mf}_{\beta\gamma}(\alpha^m_\beta,\alpha^m_\gamma),\\
&K^{ff}_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^m_\gamma) = K^{ff}_{\beta\gamma}(\alpha^m_\gamma,\alpha^f_\beta) = -\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}K^{mf}_{\beta\gamma}(\alpha^m_\gamma,\alpha^f_\beta),
\end{aligned}
\tag{49}
$$

$$
\begin{aligned}
K^{ff}_{\beta\gamma}(\alpha^f_\beta,\alpha^f_\gamma) = &-\left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^f_\beta\alpha^f_\beta(p)}\right)\\
&-\frac{1}{4}(C^f_+)^2\frac{(\alpha^f_+(p)-\alpha^m_+(p))^2}{\varepsilon^m_+\alpha^f_+(p)\alpha^2_f(p)} - \frac{1}{4}(C^f_-)^2\frac{(\alpha^f_-(p)-\alpha^m_+(p))^2}{\varepsilon^m_-\alpha^f_-(p)\alpha^2_f(p)}\\
&+\frac{1}{4}\frac{(\alpha^f_+(p)+\alpha^f_-(p))(\alpha^f_+(p)\alpha^f_-(p)+p^2)}{\alpha^f_+(p)\alpha^f_-(p)\alpha^2_f(p)} - \frac{1}{4}\frac{(\beta_+(p)+\beta_-(p))^2}{\alpha_m(p)\alpha^2_f(p)}\\
&+\left(\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma} + \frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)\left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{1}{2}\frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^f_\beta\alpha^f_\beta(p)}\right) - \frac{C^m_\beta}{\varepsilon^f_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\frac{1}{\alpha_m(p)} -\\
&-\frac{1}{2}\left(\frac{C^m_\beta}{\varepsilon^f_\beta}\frac{C^m_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)\frac{\beta_+(p)+\beta_-(p)}{\alpha_m(p)\alpha_f(p)} - \frac{1}{2}\delta_{\beta\gamma}\left(1-\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\right)\frac{(\alpha^f_\beta(p))^2+p^2}{(\alpha^f_\beta(p))^3(\varepsilon^f_\beta)^2}\\
&-\frac{1}{2}\left[\left(1-\frac{C^f_\beta}{\varepsilon^m_\beta}\right)\left(\frac{\kappa^f_\beta}{\varepsilon^f_\beta}\right)^2\cdot\frac{|z_1|}{\alpha^f_\beta} + \left(1-\frac{C^f_\gamma}{\varepsilon^m_\gamma}\right)\left(\frac{\kappa^f_\gamma}{\varepsilon^f_\gamma}\right)^2\cdot\frac{|z_2|}{\alpha^f_\gamma}\right]\\
&\times\left(\frac{1}{\alpha_f(p)} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{\varepsilon^f_\beta\alpha^f_\beta(p)}\right).
\end{aligned}
\tag{50}
$$

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

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

$$G_{\gamma\gamma}^{(\mathrm{bulk})(\mathrm{ass})\,ff}(R_{12}) = -\left[\frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^{f}} - \left(1-\frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^{m}}\right)\frac{1}{\varepsilon_{\gamma}^{f\,2}}\right]\frac{1}{R_{12}}. \qquad (51)$$

---

[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 И. Р. , Головко 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. Sokolovski, J. Colloid Interface Sci. **182**, 407 (1996).
[9] M. Borowko, O. Pizio, W. Rzysko, S. Sokolowski, J. Phys. Stud. **3**, 164 (1999).
[10] М. Ф. Головко, Є. М. Сов'як, препринт ICMP–99–11U (1999).
[11] М. Ф. Головко, 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. Головко, 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 Sventsitskii 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 absortion of ions on a porous silica glass surface SiO_2 with admixtures of Na_2O 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 absorbed properties.