

УДК 631.4

**К ТЕОРИИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ В ПОЧВАХ \***

А.В. Смагин

*Факультет почвоведения МГУ, Институт экологического почвоведения МГУ,**адрес: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова**e-mail: [smagin@list.ru](mailto:smagin@list.ru)*

*Анализируются и развиваются положения молекулярно-кинетической теории адсорбции. Приведены результаты разработки физически обоснованной модели для количественной оценки процесса сорбции паров воды в почвах и грунтах, базирующейся на уравнении Ван-дер-Ваальса. Модель адекватно описывает экспериментальные данные изотерм сорбции паров воды во всем диапазоне варьирования их показателей, включая область капиллярной конденсации и пленочной влаги. С ее помощью можно оценить величину удельной поверхности почв и грунтов, причем последняя рассматривается как динамический показатель, меняющий свое значение в процессе взаимодействия частиц твердой фазы при варьировании содержания влаги. Модель также позволяет рассчитывать осредненную молекулярную массу компонентов твердой фазы и теплоту адсорбции влаги как функцию от ее весового содержания (равновесной влажности). Упрощенный вариант модели с температурным фактором впервые позволил описать на количественном уровне влияние температуры на изотермы сорбции паров воды в почвенных физических системах.*

*Ключевые слова: молекулярные взаимодействия, гетерофазные дисперсные системы, уравнение Ван-дер-Ваальса, адсорбция и конденсация, удельная поверхность, теплота адсорбции, температурный фактор сорбции.*

**ВВЕДЕНИЕ.**

Изотермы сорбции паров воды (**ИС**) представляют собой зависимость между относительной влажностью воздуха или относительным давлением водяных паров в атмосфере (**rh**) и равновесной влажностью пористого материала (**W**). В почвоведении и грунтоведении их используют для анализа удельной поверхности частиц, получения структурных кривых распределения объемов микро и мезопор по размерам, диффузивности почвенной влаги,

---

\* Финансовая поддержка РФФИ, РФ

оценки прочностных свойств и показателей молекулярных межфазных взаимодействий, определения ряда почвенно-гидрологических констант и иных физических и физико-химических показателей [Смагин, 2005, 2008, 2011, Шеин, 2005]. Основные эмпирические и теоретические исследования ИС были осуществлены во второй половине прошлого века работами Брунауэра, Эммета, Теллера (**БЭТ**), Гуггенхайма, Андерсена, де-Бура (**ГАБ**), Фаррера, Дубинина, Киселева и других исследователей, и во многом определялось разработкой темы гетерогенного катализа [Грег, Синг, 84, Смагин, 2005, Andrade et al., 2011].

К настоящему моменту имеется множество моделей ИС почв и грунтов, растительности, пищевых продуктов, строительных и иных материалов (уравнения БЭТ, ГАБ, Курье, Смита, Сперанского, Крашенинникова, Курона, Селиванова, Хендерсона, Хелси, Лыкова, Финка и Джексона, Харитоновой), однако в подавляющем большинстве случаев они носят эмпирический характер [Роде, 55, Карпачевский, 85, Харитонова, Витязев, 2000, Смагин 2005, 2011, Шеин, 2005, Andrade et al., 2011, Ayala et al., 2011, Smagin, 2011]. Известные физически обоснованные модели (БЭТ, ГАБ, Фаррера, Хилла-де Бура, Фрумкина, Фрейндлиха, Дубинина) как правило, применимы лишь к определенным участкам ИС и в основном используются для расчета показателей дисперсности (удельной поверхности) почв, грунтов и иных пористых сред [Смагин, 2005, Шеин, 2005].

Современные теоретические исследования на данную тему фактически отсутствуют, а многочисленные работы по определению ИС почв, грунтов, семян и иных компонентов растительности, пищевых продуктов, различных материалов часто с использованием специальных приборов в основном посвящены сравнительной характеристике исследуемых объектов, анализу их дисперсности и оценке по ИС термодинамического потенциала почвенной влаги [Шеин, 2005, Кулагина и др., 2007, Умарова, 2012, Sokolowska et al., 93, Likos, Ning Lu, 2003, Verhoef et al., 2006, Andrade et al., 2011, Ayala et al., 2011,

Asomaning et al., 2011]. В результате затормозилось и развитие представлений о таком важном показателе как удельная поверхность почв, активно используемая в моделях физики почв и грунтов [Сапожников, 85, 94, Шеин, 2005]. Она считается постоянной величиной, хотя очевидно, что в отличие от консолидированных систем с жесткими связями между частицами твердой фазы, в тонкодисперсных почвах и грунтах поверхность может сильно меняться в зависимости от влажности при переходе из раздельно-частичного состояния в агрегированное и наоборот в циклах «набухания-усадки». Экспериментально возможность динамики удельной поверхности показана в наших предшествующих работах [Смагин, 93, Смагин и др., 2011].

Еще одна нерешенная проблема – учет на количественном уровне температурного фактора, влияющего на форму ИС. В большинстве экспериментов ИС получаются при комнатной температуре, однако в отдельных исследованиях показано, что понижение температуры вызывает увеличение адсорбции, а повышение приводит к ее уменьшению [Лыков, 50, Гольдштейн, 73, Хайдапова, 92]. При более или менее понятных теоретических представлениях о подобном эффекте на практике почвоведения и материаловедения фактически отсутствуют какие-либо модели, позволяющие его учитывать на количественном уровне, за исключением потенциальной теории Поляни [Фролов, 89].

Отсюда цель данного исследования состояла в физически обоснованном описании ИС паров воды в почвах и грунтах, развитии представлений об их удельной поверхности как динамической величине и моделировании влияния температуры на ИС. Для достижения поставленной цели была использована одна из теоретических моделей ИС на основе уравнения Ван-дер-Ваальса, предложенная в нашей работе [Смагин, 2011]. Ее новая модификация позволила получать значения удельной поверхности, теплот адсорбции как функций от влажности (потенциала почвенной влаги), а также молекулярной массы частиц

твердой фазы, почв и грунтов, оперируя физически обоснованными значениями параметров молекулярных взаимодействий Ван-дер-Ваальса и концентрации насыщенных паров воды.

## **ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ**

Объектом исследования послужил следующий ряд образцов почв с последовательно увеличивающейся дисперсностью (удельной поверхностью по БЭТ): 1 – дерново-боровая связнопесчаная (7 м<sup>2</sup>/г), Волгоградская обл., Арчединский лесхоз; 2 – дерново-подзолистая супесчаная (15 м<sup>2</sup>/г), Московская обл., Красногорский лесхоз; 3 – дерново-подзолистая легкосуглинистая (62 м<sup>2</sup>/г), Московская обл., УОПЭЦ МГУ «Чашниково»; 4 – солонец среднестолбчатый среднесуглинистый (105 м<sup>2</sup>/г), Волгоградская обл.; 5 – чернозем обыкновенный среднесуглинистый (131 м<sup>2</sup>/г), Воронежская обл.; 6 – бурая лесная тяжелосуглинистая (153 м<sup>2</sup>/г), Амурская обл.; 7 – вертисоль, глинистая (272 м<sup>2</sup>/г), Тунис; 8 – торфяно-болотная низинная (470 м<sup>2</sup>/г), Московская обл., УОПЭЦ МГУ «Чашниково».

Методы получения ИС указанных образцов изложены в нашей предшествующей статье [Смагин, 2011]. Дополнительно были использованы данные о зависимости матричного потенциала от влажности, полученные методом равновесного центрифугирования в авторской модификации [Смагин и др., 98, Теории и методы, 2007]. Также привлекался литературный материал о зависимости ИС от температуры грунтов и полидисперсных капиллярно-пористых материалов, взятый из работы [Лыков, 50].

Основным теоретическим методом исследования данной работы явилось математическое моделирование. Графическое построение кривых ИС по экспериментальным данным и моделям осуществлялось с помощью электронных таблиц Microsoft Office Excel 2003. Для нелинейной аппроксимации экспериментальных данных теоретическими моделями была использована программа S-plot 9 версии. Статистические отчеты программы

наряду с параметрами аппроксимации содержали сведения об их варьировании (стандартных отклонениях), статистической значимости (отличии от нуля), а также показателях аппроксимации в виде величин достоверности ( $R^2$ ) и стандартных ошибках ( $s$ ). Последние использовались в работе для сравнительной оценки адекватности моделей при описании реальных ИС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Теоретическая часть

В большинстве работ по поглощению газообразных веществ твердофазными адсорбентами рассматриваются так называемые «вертикальные» взаимодействия между молекулами адсорбата и активными центрами поверхности адсорбента [Грег, Синг, 84, Щукин и др., 82]. При этом для определения молекулярного давления с последующим расчетом по нему химического потенциала компонента газовой фазы используется уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$PV_m = RT \quad \text{или} \quad P = CRT, \quad (1)$$

где  $P$  – давление, [Па],  $V_m$  – мольный объем, [ $\text{м}^3/\text{моль}$ ],  $C=1/V_m$  – молярная концентрация [ $\text{моль}/\text{м}^3$ ] адсорбата,  $T$  – абсолютная температура [К],  $R=8,31$  [Дж/моль/К] – универсальная газовая постоянная.

Величина изотермической адсорбции ( $W$ , [г/г]), представляемая массовой долей поглощенного вещества относительно массы твердой фазы адсорбента, при небольших концентрациях прямо пропорциональна давлению адсорбата (закон Генри) [Фролов, 89, Смагин, 2005]:

$$W=K_G P, \quad (2)$$

где  $K_G$  – коэффициент пропорциональности (константа Генри), имеющая размерность, обратную давлению [ $\text{Па}^{-1}$ ].

При увеличении концентрации и, соответственно, давления адсорбата, ИС перестает быть линейной и становится выпуклой кривой, асимптотически

стремящейся к некоторой постоянной величине ( $W_m$ ). Эта величина, получившая в работах Ленгмюровской школы название емкости монослоя, характеризует потенциальное поглощение адсорбентом газообразного вещества, которое занимает все вакантные энергетические центры поверхности и располагается по ней слоем, толщиной в одну молекулу [Фролов, 89]. Для газов процесс адсорбции на этом завершается, то есть дальнейшее увеличение  $P$  не приводит к сколь либо значимому изменению  $W$ . Количественное описание получаемой ИС удовлетворяет хорошо известной модели Ленгмюра [Фролов, 89, Смагин, 2005].

Вместе с тем для паров – газообразных веществ, способных при данных термодинамических условиях давать жидкую фазу (конденсироваться), изотермы сорбции отличаются от ленгмюровских. Такие ИС имеют  $\sigma$ -образную форму, то есть при дальнейшем увеличении давления в газовой фазе и приближения его к максимально возможной величине – давлению насыщенного пара. форма ИС из выпуклой становится вогнутой, а величина  $W$  начинает резко возрастать. Физическое объяснение этому явлению дано в теории полимолекулярной адсорбции Поляни, развитой впоследствии Брунауэром – Эмметом – Теллером (БЭТ), согласно которой адсорбционные центры поверхности не насыщаются полностью при формировании монослоя адсорбата и способны удерживать дополнительные количества его молекул с образованием сплошной конденсированной фазы (полимолекулярных слоев, пленок жидкости) [Фролов, 89]. В этом случае на первый план выходит рассмотрение так называемых «горизонтальных» взаимодействий «адсорбат-адсорбат» или межмолекулярных взаимодействий в новой конденсированной фазе. Известное уравнение БЭТ позволяло получать  $\sigma$ -образные кривые, но они, как правило, не были адекватны экспериментальным данным ИС, исключая довольно узкий интервал относительной влажности от 0.1 до 0.3–0.4 единиц (то есть менее половины обычно определяемого диапазона до 0.98

единиц  $rh$ ). По этому интервалу оценивалась емкость монослоя и осуществлялся расчет эффективной удельной поверхности по БЭТ ( $S_{БЭТ}$ ,  $[м^2/г] = 3616W_m$ ), что и определяло практическую значимость данной модели, активно используемой по настоящее время [Шеин, 2005].

Отметим, что неадекватность модели БЭТ реальным ИС, вероятно, связана с отсутствием в ней еще одного физического механизма – объемной конденсации пара в поровом пространстве с отрицательной кривизной менисков жидкой фазы, присущей микро и мезопорам ( $10^{-9} - 10^{-7}$  м) почвенной физической системы. Однако, на наш взгляд, существует и другая, теоретическая причина – использование уравнения состояния идеального газа (1) с линейной связью между давлением и концентрацией пара. И если для ленгмюровских изотерм (мономолекулярная адсорбция) его применение вполне обосновано, то для полимолекулярной адсорбции с формированием новой конденсированной фазы с соответствующими межмолекулярными взаимодействиями модель идеального газа априори не может быть верной. В области близкой к насыщению (двухфазная система) давление пара перестает меняться по линейному закону (1) от концентрации и остается фактически постоянной величиной, а рост концентрации пара приводит к переходу его части в конденсированное состояние (жидкость). При заполнении всего свободного пространства конденсированной фазой дальнейшее уменьшение мольного объема ( $V_m$ ) при увеличении концентрации ( $C=1/V_m$ ) приводит к резкому скачку давления  $P$ , поскольку жидкость, в отличие от газа, практически не сжимаема [Матвеев, 81]. Подобное поведение двухфазной системы «пар-жидкость» описывается уравнением Ван-дер-Ваальса [Матвеев, 81]:

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT, \quad (3)$$

где  $a$ ,  $b$  – параметры Ван-дер-Ваальса, отражающие взаимодействие молекул пара друг с другом. Параметр  $a$ ,  $[Па \cdot м^6/моль^2]$  учитывает притяжение молекул в

результате межмолекулярного взаимодействия, что повышает давление реального газа (пара). Константа  $b$ , [м<sup>3</sup>/моль] характеризует эффективный конечный объем молекул или наличие сил отталкивания между ними на близких расстояниях. Из-за этих сил реальный газ (пар) сопротивляется сжатию сильнее, чем идеальный, что обуславливает снижение его плотности и давления.

Заменяя мольный объем на обратную ему величину концентрации пара, после несложных алгебраических преобразований находим зависимость молекулярного давления от концентрации [Смагин, 2011]:

$$P = \frac{CRT - aC^2 + abC^3}{1 - bC} \quad (4)$$

Как видно, в отличие от (1) эта зависимость не линейна и предполагает возможность как увеличения, так и уменьшения давления при изменениях  $V_m$  или  $C$ . Причем характер изменения давления относительно такового для идеального газа без молекулярных взаимодействий ( $CRT$ ) становится иным – силы отталкивания способствуют приросту, а притяжения – понижению давления, поскольку соответствующие компоненты сил переходят в правую часть уравнения (4) с изменением знака на противоположный.

В гетерофазных системах, к которым относятся почвы и грунты, газовая (паровая) фаза находится в поле сил, действующих со стороны двух других фаз – твердой и жидкой и вступает с ними в соответствующие молекулярные взаимодействия. Можно выделить силы молекулярного притяжения со стороны поверхности твердой фазы и со стороны жидкой фазы с отрицательной кривизной менисков, а также силы отталкивания от поверхности жидкости с положительной кривизной, повторяющей форму твердых частиц, а также в виде ионно-электростатических поверхностных взаимодействий. Внешнее притяжение будет увеличивать (и весьма значительно) молекулярное давление  $P$ , способствуя сближению полярных молекул и образованию конденсированной фазы адсорбата с водородными связями и ван-дер-



ваальсовыми взаимодействиями. Отталкивание, напротив, будет противостоять этому процессу, предохраняя молекулы от сближения и сохраняя их невысокую плотность и молекулярное давление. Увеличение молекулярного давления и соответствующее ему сжатие мольного объема адсорбата в адсорбционном слое ( $V_a$ ) можно отразить безразмерным параметром  $\gamma = V_a/(1/C_0)$ , где  $1/C_0$  – мольный объем пара в состоянии насыщения,  $C_0$  – концентрация насыщенных паров при данной температуре. В пределе при переходе данного числа молей пара полностью в конденсированное состояние (жидкость), величина  $\gamma$  будет иметь при температуре 293 К значение  $\gamma_0 = V_\ell/(1/C_0) = M_\ell C_0/\rho_\ell = 1.75 \cdot 10^{-5}$ . Здесь  $V_\ell$  – мольный объем [ $\text{м}^3/\text{моль}$ ],  $M_\ell = 0.018$  кг/моль – молекулярная масса и  $\rho_\ell = 1000$  кг/м<sup>3</sup> – плотность жидкости (воды), находящейся в равновесии с насыщенным паром с концентрацией  $C_0 = 0.97$  моль/м<sup>3</sup> при 293 К. Близкую оценку  $\gamma_0 = 1.15 \cdot 10^{-5}$  получаем из отношений молекулярных давлений насыщенного пара (2.34 кПа при 293 К) и воды ( $2 \cdot 10^5$  кПа, согласно [Щукин и др., 82]). Отметим, что в литературе есть оценки молекулярного (внутреннего) давления воды в 5–10 раз более высокие ( $1\text{--}2 \cdot 10^6$  кПа), например, по теплоте испарения, согласно [Матвеев, 81]. При их использовании величина  $\gamma_0$  получается еще меньше и имеет порядок  $10^{-6}$ .

Поскольку не весь пар в поле сил адсорбента способен переходить в жидкость при концентрациях, ниже насыщающей, реально параметр  $\gamma$  будет иметь значения выше указанного нижнего предела  $\gamma_0$ . Верхним теоретическим пределом, очевидно, будет значение  $\gamma = 1$ , что свойственно однофазной системе реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. Количественную оценку  $\gamma$  в гетерофазной системе с адсорбцией и конденсацией пара дадим из следующих соображений. Адсорбционные силы распространяются на некоторый конечный объем и приводят к образованию в нем сконденсированной фазы (воды) в количестве, равном максимальной

адсорбционной влагоемкости ( $W_a$ ) по [Воронин, 84]. Ряд исследователей ставят в соответствие этому параметру ординату точки перегиба на кривых ИС с изменением выпуклой формы на вогнутую [Воронин, 84, Харитонов, Витязев, 2000, Смагин, 2003, 2011]. Деля параметр  $W_a$  [г/г] на молярную массу воды ( $M_\ell$ ), [г/моль], получаем потенциальное количество молей сконденсированной фазы относительно массы адсорбента ( $W_a/M_\ell$ ). Удельный объем, занимаемый адсорбентом в подверженных адсорбционным силам порах адсорбента, найдем как произведение эффективной удельной поверхности ( $S$ ), [м<sup>2</sup>/г] и радиуса доминирующих пор ( $r_m$ ), [м], соответствующего максимуму в распределении пор по размерам для ИС или точке ее перегиба [Фролов, 89]. Тогда потенциальный мольный объем сконденсированного адсорбата, находящегося в поле адсорбционных сил, будет равен ( $Sr_m M_\ell / W_a$ ), [м<sup>3</sup>/моль], а его отношение к мольному объему пара в состоянии насыщения при данной температуре ( $1/C_0$ ), [м<sup>3</sup>/моль] даст искомый параметр  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{r_m S C_0 M_\ell}{W_a}. \quad (5)$$

Если состоянию конденсированной фазы адсорбата поставить в соответствие молекулярное давление  $P$ , то равновесное давление молекул адсорбата в газовой (паровой) фазе при этом можно определить как  $\gamma P$ . Изменение энергии молекул адсорбата при действии сил притяжения и отталкивания со стороны твердой фазы почвенной физической системы примем численно равным фактору  $(\alpha-\beta)\gamma P/\gamma_0$ . Здесь  $\gamma P$  – равновесное молекулярное давление адсорбата,  $(\alpha-\beta)/\gamma_0$  – максимально возможный по абсолютной величине вклад сил молекулярного притяжения ( $\alpha$ ) и отталкивания ( $\beta$ ) для предельного состояния адсорбата в виде конденсированной фазы ( $\gamma=\gamma_0$ ). Суммарная энергия собственных молекулярных взаимодействий адсорбата и ее изменения в поле сил адсорбента в состоянии термодинамического равновесия

будут равны молекулярно-кинетической энергии теплового движения ( $RT$ ). В результате уравнение состояния адсорбата для гетерофазной физической системы примет вид:

$$\left( P + \frac{a}{(\gamma V_m)^2} \right) (\gamma V_m - b) + \frac{(\alpha - \beta)}{\gamma_0} \gamma P = RT . \quad (6)$$

Выражая, как и в формуле (4), мольный объем через концентрацию молекул адсорбата ( $C=1/V_m$ ) и используя в качестве измеряемой переменной состояния относительную концентрацию паров воды (относительную влажность воздуха)  $rh=C/C_0$ , где  $C_0$  – концентрация в состоянии насыщения (точки росы), после несложных алгебраических преобразований получаем из (6) выражение для давления адсорбата в паровой фазе:

$$P\gamma = \frac{C_0 RT(rh) - \frac{C_0^2 a}{\gamma} (rh)^2 + \frac{C_0^3 ab}{\gamma^2} (rh)^3}{1 + \left( \frac{(\alpha - \beta)}{\gamma_0} - \frac{b}{\gamma} \right) C_0 (rh)} \quad (7)$$

Используя уравнение (2) для оценки адсорбции в первом (линейном) приближении, имеем  $W=K_G \cdot \gamma P$ , откуда:

$$W = \frac{K_G C_0 RT(rh) - K_G \frac{C_0^2 a}{\gamma} (rh)^2 + K_G \frac{C_0^3 ab}{\gamma^2} (rh)^3}{1 + \left( \frac{(\alpha - \beta)}{\gamma_0} - \frac{b}{\gamma} \right) C_0 (rh)} . \quad (8)$$

При этом предполагается, что собственно адсорбция в виде поглощения молекул газообразного вещества поверхностью завершается при невысоких значениях переменной  $rh$ , где справедливо линейное приближение Генри (2). Дальнейшее поглощение адсорбата осуществляется по принципу достройки новой конденсированной фазы («горизонтальные взаимодействия» по [Грег, Синг, 84]) в поле поверхностных сил адсорбента, изменяющих молекулярное давление согласно (6) и (7). То есть в отличие от традиционных представлений, считающих линейной связь между концентрацией и давлением пара (уравнение

1), а нелинейными – взаимодействия «адсорбент-адсорбат», в предлагаемой модели (8), напротив, эти взаимодействия считаются линейными, а связь между давлением и концентрацией адсорбата – нелинейной (уравнение 7).

Вводя безразмерный параметр константы сорбции  $K_s = K_T C_0^3 ab / \gamma^2$  и соответствующие безразмерные параметры  $n, m, r, p$ , упрощаем модель (8) до вида:

$$W = \frac{n(rh) - m(rh)^2 + k(rh)^3}{1 + p(rh)},$$

(9)

где  $n = K_s RT \gamma^2 / (ab C_0^2)$ ,  $m = K_s \gamma / (b C_0)$ ,  $k = K_s$ ,  $p = \{(\alpha - \beta) / \gamma_0 - b / \gamma\} C_0$ . Отсюда легко получить уравнения для расчета базовых параметров модели (8) после аппроксимации реальных данных ИС формулой (9):

$$\gamma = \frac{na C_0}{mRT} = \frac{bm C_0}{k}, \quad (10)$$

$$a = \frac{RTbm^2}{nk}, \quad (11)$$

$$S = \frac{\gamma W_a}{r_m C_0 M_\ell}, \quad (12)$$

Точка перегиба (9), как ноль второй производной, задается уравнением:

$$rh_{кр} = \frac{\left( \frac{3}{p} - \frac{3(np^2 - mp + k)^{1/3}}{k^{1/3} p} \right)}{3} \quad (13)$$

Определив по аппроксимационным параметрам  $n, m, k, p$  величину критического значения относительной влажности воздуха  $rh_{кр}$ , легко найти, согласно уравнению Кельвина, радиус доминирующих пор в гетерофазной системе [Смагин, 2005]:

$$r_m = \frac{2\sigma M_\ell \cos \omega}{RT \rho_\ell \ln(rh_{кр})}, \quad (14)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение воды, [н/м],  $\cos \omega$  – косинус угла смачивания,  $\rho_l$  – плотность воды, [кг/м<sup>3</sup>]. По нему, в соответствии с формулами (10) и (12) определяется удельная поверхность гетерофазной системы  $S$ . Параметр  $W_a$  при этом находится прямой подстановкой критического значения относительной влажности воздуха  $rh_{кр}$  в модель (9). Параметр Ван-дер-Ваальса  $b$  (молярный объем молекул пара) задается табличной величиной  $b = 0.000031$  м<sup>3</sup>/моль [Матвеев, 81]. Величина насыщающей концентрации водяного пара  $C_0$ , табулированная в зависимости от температуры, для 20°C равна 0.97 моль/м<sup>3</sup>. Второй параметр в уравнении Ван-дер-Ваальса  $a$  является в модели расчетной величиной и определяется по формуле (11).

Анализируя теоретическое уравнение (9) для описания ИС паров воды в гетерофазных физических системах, убедимся, что оно включает в виде частных случаев ряд известных моделей адсорбции газообразных веществ. Так при небольших величинах  $rh \ll 1$  знаменатель (9) не будет значимо отличаться от 1, а компоненты (9) со второй и третьей степенью можно считать пренебрежительно малыми. В результате (9) трансформируется в линейную модель Генри [Фролов, 89, Смагин, 2005]:

$$W \approx K(rh), \quad (15)$$

где  $K = K_L C_0 RT$ .

Пренебрегая компонентами  $rh$  во второй и третьей степени при небольших  $rh$  получаем из (9) уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции [Фролов, 89, Смагин, 2005]:

$$W \approx \frac{K_L C_m (rh)}{1 + K_L (rh)},$$

(16)

где  $K_L = p = \frac{(\alpha - \beta)}{\gamma_0} - \frac{b}{\gamma}$  – константа Ленгмюра,  $C_m = \frac{n}{p} = \frac{K_L RT \gamma}{(\alpha - \beta) \gamma / \gamma_0 - b}$  –

емкость монослоя.

При небольших величинах конденсированной (адсорбированной) влаги вклады сил притяжения и отталкивания будут близкими ( $\alpha \approx \beta$ ), а поскольку значение мольного объема собственно молекул водяного пара  $b=0.000031$  м<sup>3</sup>/моль весьма малая величина, знаменатель (9) можно положить равным 1. Тогда уравнение (9) трансформируется в простую полиномиальную модель вида [Смагин, 2011]:

$$W=n(rh) - m(rh)^2+k(rh)^3 \quad (17)$$

с точкой перегиба:

$$rh_{кр} = \frac{m}{3k}, \quad (18)$$

$$W_a = \frac{m}{3k} \left( n - \frac{2m^2}{9k} \right), \quad (19)$$

что значительно упрощает расчеты параметров  $a$ ,  $r_m$ ,  $S$ .

Рассмотрим более подробно и попытаемся определить теоретически величины  $\alpha$  и  $\beta$ , отражающие вклад сил молекулярного притяжения и отталкивания в гетерофазной физической системе. Показатель  $\alpha$  резонно связать с теплотой адсорбции молекул воды почвой или ее аналогом – теплотой смачивания ( $Q$ , [Дж/кг]), которая отражает энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью твердой фазы. Из работы [Роде, 55] известно, что величина  $Q$  для большинства почв варьирует в пределах 0.1–10(60) кал/г, уменьшаясь по мере увеличения влажности почвы и принимая практически нулевые значения при влажностях равных или несколько больших максимальной гигроскопии (МГ). Экспериментальный факт отсутствия выделения тепла при взаимодействии воды с почвой, увлажненной до МГ и более, указывает на очень небольшие (не поддающиеся калориметрическому определению) значения энергии адсорбции и, соответственно, потенциала адсорбционных сил в данной области ( $\alpha \rightarrow 0$ ). Вместе с тем и при малых значениях влажности почвы ( $W \ll W_a$ ) теплота адсорбции (смачивания) начинает снижаться по мере

уменьшения влажности, что, по-видимому, отражает собственно эффект смачивания поверхности твердой фазы. Из классических опытов Хозе Мордека следует, что эффект смачивания для коллоидных частиц полностью исчезает лишь при термообработке порядка 400–500°C, и при этом теплота адсорбции становится равной нулю [Роде, 55]. Таким образом величина  $Q$  не является постоянной и меняется по типу функции с экстремумом (максимумом) в зависимости от влажности почв и грунтов. Как будет показано ниже, теоретическая модель (8) позволяет получить подобную зависимость для  $Q$  при описании экспериментальных данных ИС.

Поскольку фактор  $\alpha$  в модели (8) умножается на молекулярное давление  $P$ , входящая в него величина  $Q$  должна быть приведенной по отношению к максимально возможному значению  $P=P_m$  (молекулярному давлению чистой конденсированной фазы). Также следует отметить, что экспериментально определяемая в почвоведении и грунтоведении калориметрическим путем теплота смачивания  $Q$  выражается относительно массы твердой фазы. В модели (6–8) для мольного объема (мольной концентрации) адсорбата необходимо выразить  $Q$  относительно числа частиц (моля) воды. Для этого разделим  $Q$  на максимально возможное весовое количество адсорбированной влаги ( $W_a$ ) и умножим на молекулярную массу воды ( $M_\ell$ ). В результате выражение для  $\alpha$  примет вид:

$$\alpha = \frac{QM_\ell}{W_a P_m} \quad (20)$$

Вклад сил молекулярного отталкивания ( $\beta$ ) примем по аналогии с величиной  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса (3) численно равным мольному объему «несжимаемых» твердофазных компонентов за вычетом мольного объема конденсированной жидкой фазы; причем соответствующие мольные объемы определяются отношением молекулярных масс к плотностям фазовых компонентов:

$$\beta = \frac{M_s}{\rho_s} - \frac{M_\ell}{\rho_\ell}, \quad (21)$$

где  $M_s, M_\ell$ , [кг/моль] – молекулярные массы,  $\rho_s, \rho_\ell$ , [кг/м<sup>3</sup>] – плотности твердой и жидкой фаз. С теоретической точки зрения разность  $\beta$  представляет собой предельный «вакантный» для молекул адсорбата при равновесном давлении  $\gamma P$  объем, превышение которого числом частиц в 1 моль означает их десорбцию (выход молекул в газовую фазу) по причине сил отталкивания со стороны «несжимаемых» твердофазных компонентов.

Уравнения (20), (21) наряду с моделью (8) позволяют дать количественную оценку двум физическим параметрам  $Q$  и  $M_s$  по экспериментальным данным ИС. Соответствующие формулы для расчета имеют вид:

$$M_s = \left( \frac{p\gamma_0}{C_0} - \frac{b\gamma_0}{\gamma} + \frac{M_\ell}{\rho_\ell} \right) \rho_s, \quad (22)$$

$$Q = \left( \frac{M_s}{\rho_s} - \frac{M_\ell}{\rho_\ell} + \frac{b\gamma_0}{\gamma} - \frac{p\gamma_0}{C_0} \right) \frac{P_m W_a}{M_\ell}. \quad (23)$$

При этом наряду с параметрами модели  $p, \gamma, W_a$ , используются известные (табулированные) физические величины:  $b=0.000031$  м<sup>3</sup>/моль,  $C_0 = 0.97$  моль/м<sup>3</sup> (при  $T = 293$ К),  $M_\ell = 1000$  кг/м<sup>3</sup>,  $P_m = 2 \cdot 10^8$  Па, а также экспериментально определяемый показатель плотности твердой фазы  $\rho_s$ . Для ориентировочных расчетов в случае минеральных почв можно положить  $\rho_s = 2650$  кг/м<sup>3</sup> (плотность кварца, полевых шпатов), а для органогенных  $\rho_s = 1800$  кг/м<sup>3</sup>, согласно [Смагин, 2013]. Очевидно, оценку  $M_s$  следует производить по совокупности экспериментальных данных ИС, включающих влажности больше МГ, то есть по всей ИС, поскольку при этом можно положить  $Q = 0$ . И, напротив, для расчета  $Q$  надо использовать данные ИС в диапазоне ниже МГ ( $0 \leq rh \leq 0.98$  (0.99)), где искомая величина  $Q$  будет отлична от нуля.

В завершении теоретической части рассмотрим еще один базовый фактор, влияющий на ИС, а именно температуру. В модели (8) энергия молекулярных



взаимодействий приравнивается к энергии теплового движения молекул  $RT$ , что символизирует состояние термодинамического равновесия в исследуемой гетерофазной системе в виде соответствующего распределения молекул между твердой, жидкой и газовой фазами при заданной температуре. Теоретически понижение температуры должно вследствие адекватного понижения молекулярно-кинетической энергии способствовать увеличению адсорбции и конденсации (доли связанных молекул). И наоборот – повышение температуры и, соответственно, скорости теплового движения молекул будет приводить к освобождению части связанных поверхностными силами адсорбента молекул и выходу их в газовую фазу, то есть способствовать снижению величины адсорбции (равновесной влажности  $W$ ) при одной и той же относительной влажности воздуха. Это подтверждается и экспериментально в немногочисленных работах по влиянию температуры на ИС паров воды в гетерофазных физических системах [Лыков, 50, Гольдштейн, 73, Хайдапова, 92]. Используя редуцированный вариант модели в виде полинома (17) и приведенные выше теоретические положения, попытаемся найти соответствующую зависимость ИС от температуры.

В качестве «стандарта» возьмем ИС, полученную при комнатной температуре  $20^{\circ}\text{C}$  ( $293\text{K}$ ) или близкой к ней «стандартной» температуре опыта ( $T=T_{cm}$ ). Тогда ИС при температурах  $T < T_{cm}$  должны будут располагаться выше «стандартной» кривой, а при температурах  $T > T_{cm}$  – ниже. При критической температуре  $T=T_{кр}$  влажность почвы должна быть равной нулю ( $W=0$ ), поскольку все молекулы воды, имеющие критическую энергию  $RT_{кр}$  будут десорбированы. Заметим, что как показывают цитированные выше опыты Хозе Мордекая с коллоидами, изложенные в книге [Роде, 55], температура в  $100^{\circ}\text{C}$  ( $373\text{K}$ ) вовсе не гарантирует полную дегидратацию почв и грунтов, по крайней мере, их коллоидной части. Это означает, что, принятая в почвоведении и материаловедении сушка до «абсолютно сухой массы» при температуре в  $105^{\circ}\text{C}$

на самом деле является условной процедурой. Это очевидно и из термодинамических соображений, поскольку температура в 100°C является критической для фазового перехода «жидкая вода – пар» для несвязной (чистой) влаги. Понижение энергии за счет связывания молекул воды при физико-химических процессах приводит к соответствующему понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения связанной воды, на чем основаны хорошо известные криоскопический и эбуллиоскопический методы оценки термодинамического потенциала [Матвеев, 81]. По всей видимости, каждый гетерофазный объект в зависимости от дисперсности (поверхностной энергии) должен иметь собственную критическую температуру ( $T_{кр}$ ), при которой вся связанная вода будет из него удалена, и для коллоидных объектов, повторяем, такая температура может достигать 400–500°C, согласно [Роде, 55].

Примем, что среди основных физических параметров модели (8)  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$ ,  $C_0$ ,  $K_G$ , в наибольшей степени от температуры будут зависеть величина насыщающей концентрации паров воды  $C_0$  и константа сорбции Генри  $K_G$ . Используя табличные данные по зависимости величины  $C_0$  от температуры (рис.1), после аппроксимации их полиномом получим следующее уравнение для ориентировочного расчета:

$$C_0(T) = 0.001T^3 - 0.0627T^2 + 2.0984T + 1.0324. \quad (24)$$

Значение  $K_G(T)$  находим при заданной температуре  $T$  и соответствующей ей величине  $C_0(T)$ , согласно следующей из (8) и (9) формуле:

$$K_G(T) = \frac{n}{RTC_0(T)}, \quad (25)$$

причем параметр  $n$  берется из исходной «стандартной» модели ИС при 293К. Остается учесть описанные выше теоретические положения влияния температуры на форму ИС, а именно, обращение влажности в ноль ( $W=0$ ) при  $T=T_{кр}$ , усиление адсорбции при  $T < T_{cm}$  и ослабление при  $T > T_{cm}$ . Этого можно

достичь умножением  $K_T(T)$  на фактор  $\left[1 - \frac{(T - T_{cm})}{(T_{кр} - T_{cm})}\right]$ . В результате модель,

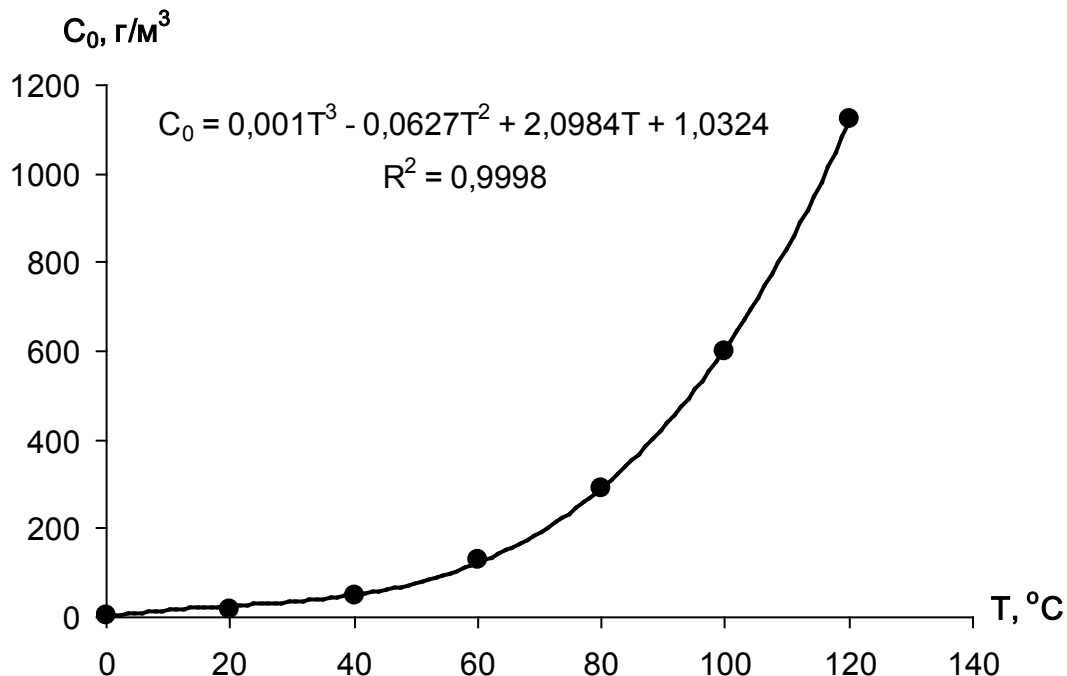


Рис. 1. Зависимость плотности (концентрации) насыщенных паров от температуры.

позволяющая описать ИС в обычном диапазоне  $0 \leq rh \leq 0.98$  в зависимости от температуры, будет иметь вид:

$$W(T, rh) = K_T(T) \left[ 1 - \frac{(T - T_{cm})}{(T_{кр} - T_{cm})} \right] \left( C_0 RT(rh) - \frac{aC_0^2 (rh)^2}{\gamma} + \frac{abC_0^3 (rh)^3}{\gamma^2} \right), \quad (26)$$

где  $K_T(T)$  – константа Генри сорбции, вычисленная для данной температуры  $T$ ,  $T_{кр}$  – критическая температура десорбции молекул воды с поверхности твердой фазы,  $T_{cm}$ , стандартная температура при которой получена экспериментальная ИС.

При  $T = T_{кр}$  фактор в квадратных скобках обращается в ноль ( $1-1=0$ ) и, соответственно,  $W(T, rh) = 0$ . При  $T = T_{cm} = 293K$  фактор имеет значение 1, поскольку в числителе  $(T = T_{cm} - T_{cm}) = 0$ , и функция  $W(T, rh)$  представляет собой

«стандартную» изотерму, полученную при температуре эксперимента  $T = T_{cm}$ . Если  $T < T_{cm}$ , числитель  $(T - T_{cm})$  становится отрицательным, а фактор в квадратных скобках принимает значение  $>1$ , то есть «усиливает» адсорбцию. И наоборот, при  $T > T_{cm}$ , фактор  $<1$ , что означает «ослабление» адсорбции. Единственным «подгоночным» параметром, ответственным за величину смещения ИС вверх или вниз относительно «стандартной» ИС является при заданной температуре  $T$  показатель критической температуры  $T_{кр}$ , меняющийся в диапазоне  $100 \leq T_{кр} \leq 500^\circ\text{C}$  ( $373 \leq T_{кр} \leq 773\text{K}$ ). Таким образом, довольно простая модель (26) позволяет при известной «стандартной» ИС, полученной экспериментально при комнатной температуре, прогнозировать отклик сорбции паров воды на изменение температуры гетерофазной физической системы, согласно правилу подобия ИС при разных температурах и адсорбатах (аффинность), полученному в классических работах отечественной физико-химической школы Дубинина, развивающих потенциальную теорию Поляни [Фролов, 89].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Практическая часть

Рассмотрим рисунок 2, на котором сопоставляются результаты количественной оценки молекулярного давления адсорбата  $P$  и  $\gamma P$  по уравнениям (1) и (7), причем параметры последнего определялись по экспериментальным данным ИС исследованных образцов, согласно формулам (10, 11). Как видно, при небольших величинах относительной влажности воздуха до 0.2–0.3 единиц графики почти совпадают, то есть пар ведет себя как идеальный газ без каких либо существенных молекулярных взаимодействий внутри фазы, а его отдельные молекулы взаимодействуют с адсорбционными центрами твердой фазы по типу мономолекулярной адсорбции. В дальнейшем, при увеличении концентрации адсорбата (относительной влажности воздуха),

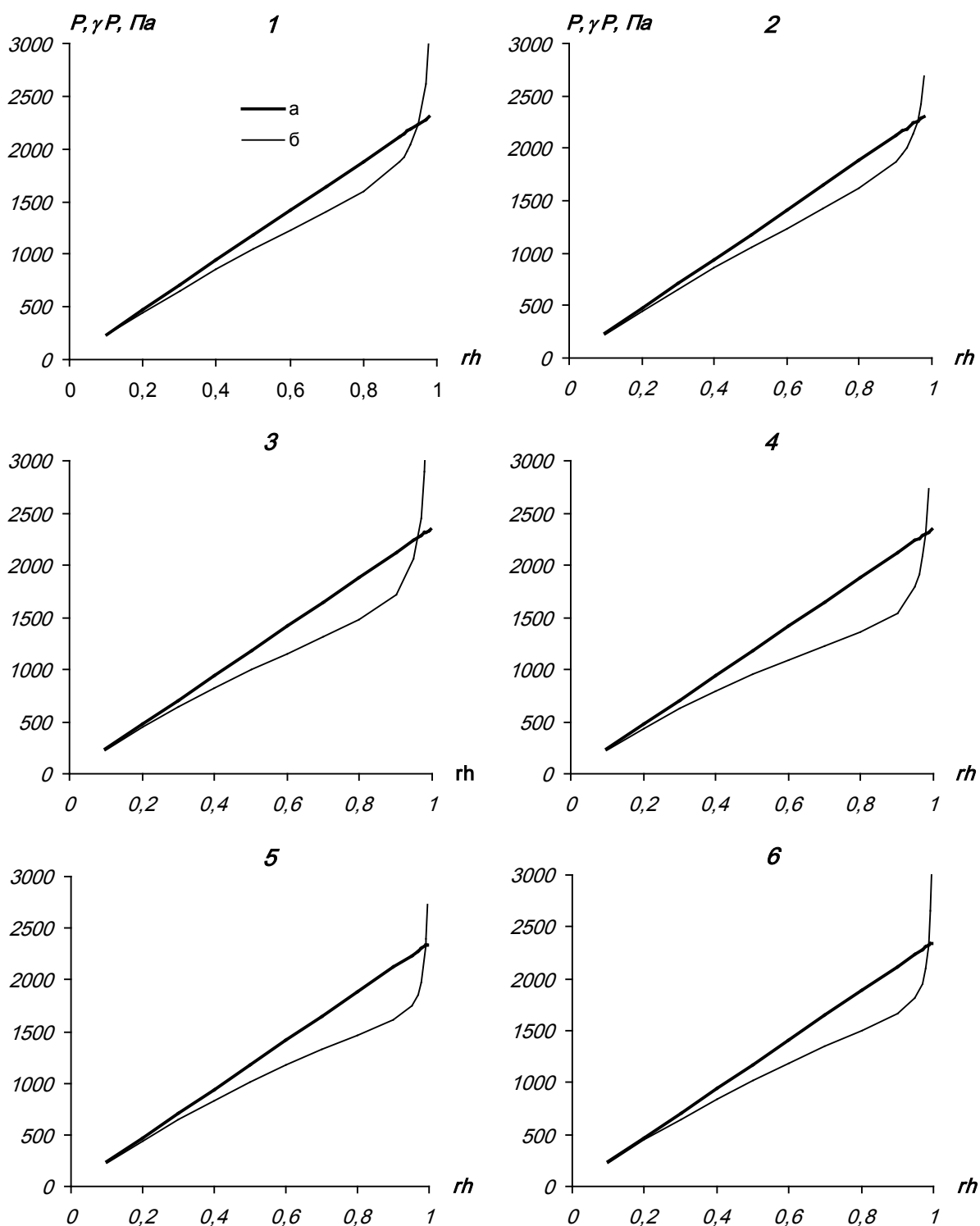


Рис. 2. Расчетные зависимости молекулярного давления пара от его концентрации: **а** – оценка по уравнению состояния идеального газа (1), **б** – оценка по модели (7). Обозначения почв: 1 – дерново-боровая песчаная, 2 – дерново-подзолистая супесчаная, 3 – дерново-подзолистая легкосуглинистая, 4 – чернозем обыкновенный среднесуглинистый, 5 – вертисоль, глина, 6 – торфяно-болотная низинная.

формируется разность между давлениями, что служит причиной возникновения сплошной конденсированной фазы при полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации в микро- и мезопорах почвенной физической системы. Эта разность вначале возрастает, а потом начинает сокращаться по мере формирования все больших количеств конденсированной фазы в порах адсорбента. Наконец, при значениях  $rh$  близких к единице молекулярное давление резко возрастает, поскольку основная часть способных к конденсации пор заполняется жидкой фазой, и кривая  $P(rh)$  пересекает линию давления идеального газа. Эта точка пересечения, варьирующая по значению  $rh$  от 0.97–0.98 (легкие почвы) до 0.99–0.995 (вертисоль, торф), по-видимому, характеризует так называемое гигротермическое состояние полидисперсных пористых систем, хорошо известное в грунтоведении и материаловедении [Лыков, 50, Гольдштейн, 73]. Его выделение основано на экспериментальных данных по поглощению парообразной и жидкой влаги пористыми сорбентами и теоретических расчетах, согласно которым, макропоры размером более 100 нм не способны к капиллярной конденсации и вбирают только жидкую влагу, а парообразную – напротив, испаряют. Поэтому в экспериментах по адсорбции паров воды даже над свободной жидкой фазой с величиной  $rh = 1$  нельзя достичь состояния насыщения почвы влагой, и равновесная, так называемая гигроскопическая влажность существенно ниже полной влагоемкости [Лыков, 50, Гольдштейн, 73]. Это подтверждается и данными рис. 2, поскольку по прошествии точки пересечения (гигротермического состояния), молекулярное давление адсорбата становится выше такового в атмосфере, а, значит, исчезает причина капиллярной конденсации.

Перейдем к анализу экспериментальных результатов определения ИС и их количественного описания предложенной в работе моделью. На рис. 3 приведены ИС исследуемых почв в стандартном диапазоне  $0 \leq rh \leq 0.98$  и их аппроксимация редуцированным вариантом модели ИС (17). Для всех образцов

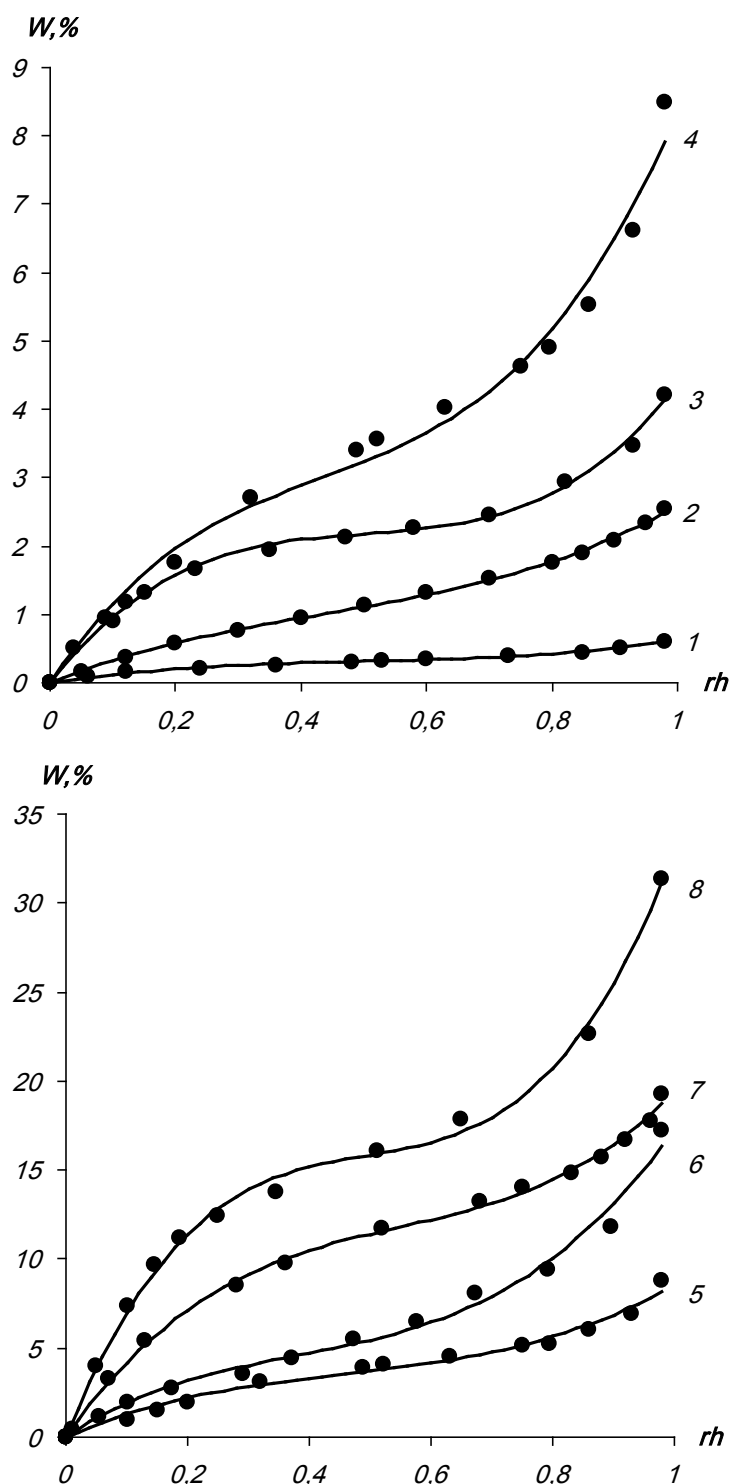


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды почвами разного генезиса и дисперсности. Обозначения почв: 1 – дерново-боровая песчаная, 2 – дерново-подзолистая супесчаная, 3 – дерново-подзолистая легкосуглинистая, 4 – солонец среднестолбчатый среднесуглинистый, 5 – чернозем обыкновенный среднесуглинистый, 6 – бурая лесная тяжелосуглинистая, 7 – вертисоль, глина, 8 – торфяно-болотная низинная. Круглые символы – экспериментальные данные, кривые – их аппроксимация редуцированным вариантом модели (17)

Таблица 1. Физически-обоснованные параметры редуцированного варианта молекулярной модели ИС.

$a$ , $\text{Па} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$	$K_s$	$\gamma \cdot 10^{-5}$	$rh_{кр}$	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{БЭТ}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
<i>Дерново-боровая связнопесчаная почва</i>					
0.19	0.016	4.51	0.50	5.3	6.7
<i>Дерново-подзолистая супесчаная</i>					
0.13	0.038	3.91	0.43	17.7	29.0
<i>Дерново-подзолистая легкосуглинистая</i>					
0.22	0.171	4.30	0.48	36.3	62.3
<i>Солонец среднестолбчатый среднесуглинистый</i>					
0.17	0.186	3.89	0.43	52.7	109.5
<i>Чернозем обыкновенный среднесуглинистый</i>					
0.17	0.179	4.11	0.46	61.7	131.4
<i>Буряя лесная тяжелосуглинистая</i>					
0.16	0.364	3.44	0.38	82.3	152.9
<i>Вертисоль, глина</i>					
0.19	0.469	4.87	0.54	188.8	271.5
<i>Торфяно-болотная низинная</i>					
0.21	1.213	4.26	0.47	264.9	470.2

получено хорошее соответствие реальных данных модельным кривым. Коэффициенты детерминации  $R^2$  в случае дерново-борового, дерново-подзолистой супесчаной и суглинистой почв, вертисоли и торфа были равны 0.999 при стандартных ошибках аппроксимации  $s = 0.001 - 0.005$  единиц весовой влажности. У образцов солонца, чернозема и бурой лесной почвы величины  $R^2$  и  $s$  были несколько ниже: 0.996 и 0.003 – 0.006, соответственно. Параметры аппроксимации достоверны при уровнях значимости  $p = 0.0001 - 0.0005$ . В таблице 1 помещены рассчитанные по ним значения физически обоснованных



показателей редуцированного варианта модели (17) с помощью формул (10–14, 18, 19, 22).

Расчетный ван-дер-ваальсовый показатель  $a$ , отражающий силы притяжения между молекулами газообразного вещества варьировал от 0.13 до 0.22 Па·м<sup>6</sup>·моль<sup>-2</sup> и имел порядок такой же как и у табличных значений этой величины для газообразного азота, как основного компонента природной воздушной фазы (0.14 Па·м<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>) и собственно паров воды в атмосфере (0.55 Па·м<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>) [Матвеев, 81]. Какой-либо зависимости данного показателя от дисперсности образцов выявлено не было. Аналогично вел себя показатель  $\gamma$ , характеризующий в модели силы дополнительного притяжения между молекулами в энергетическом поле поверхности адсорбента. Его значения варьировали в диапазоне 3.5–4.9·10<sup>-5</sup>, превышая, как и ожидалось, нижний теоретический предел в 1.75·10<sup>-5</sup> единиц. Обращает на себя внимание скоррелированность этого показателя с параметром  $a$  при переходе от одного образца почвы к другому (табл.1).

Константа сорбции  $K_s$  в отличие от рассмотренных показателей молекулярных взаимодействий была тесно связана с дисперсностью (удельной поверхностью образцов) и варьировала от 0.016 единиц у наиболее грубодисперсной дерново-борово́й связнопесчаной почвы до 1.21 у органического образца низинного торфа. Корреляция этого показателя с удельной поверхностью по БЭТ выражалась уравнением  $K_s=0.0023 \cdot S_{БЭТ}$  при величине  $R^2=0.94$ . Поскольку константа сорбции и константа Генри связаны уравнением  $K_s = K_H C_0^3 ab / \gamma^2$ , легко убедиться, что от дисперсности будет аналогичным образом зависеть и показатель  $K_H$ , так как все другие величины, входящие в формулу, либо являются постоянными ( $C_0$ ,  $b$ ), либо варьируют в небольших пределах ( $a$ ,  $\gamma$ ) (табл. 1).

Значения критической концентрации паров воды, при которой

поверхностный механизм межмолекулярных взаимодействий сменяется на объемный, изменялись от 0.38 (бурая лесная почва) до 0.54 (вертисоль) независимо от дисперсности образцов. Соответствующая величине  $r h_{кр}$  равновесная влажность почвы  $W_a$ , напротив, была тесно связана с дисперсностью и варьировала в широком диапазоне от 0.3 % у дерново-борово́й связнопесчаной почвы до 15.4 % у образца низинного торфа. Соответствующий критической величине  $r h_{кр}$  радиус доминирующих пор, оцененный по уравнению Кельвина (14), изменялся в небольших пределах 1.1–1.7 нм и был максимальным у вертисоли. Минимальное значение принадлежало образцу бурой лесной почвы.

По рассмотренным выше показателям с учетом формулы (12) были получены величины эффективной удельной поверхности ( $S$ ), как одного из параметров предложенной модели сорбции паров воды почвами (табл. 1). Они варьировали от 5.3 м<sup>2</sup>/г у дерново-борово́й связнопесчаной почвы до 264.9 м<sup>2</sup>/г у образца низинного торфа. Сравнение с традиционным показателем удельной поверхности по БЭТ выявило, что значения величин  $S$  были ниже, чем  $S_{БЭТ}$ . Формально такой результат может указывать на то, что сольватный слой в виде мономолекулярного покрытия поверхности почвенных частиц сорбирующей влагой формируется при более низких значениях влажности воздуха, чем предполагается в модели БЭТ, особенно для тонкодисперсных образцов. Подтверждением такому предположению служат обсуждаемые в теоретической части работы опыты, согласно которым эффект смачивания у большинства коллоидов и глинистых минералов исчезает лишь при их прокаливании с температурой порядка 400–500°C [Роде, 55]. Также надо помнить, что и введенный в рассматриваемой модели показатель  $S$  и удельная поверхность по БЭТ отражают некоторые теоретические представления, отличающиеся друг от друга, и это, в свою очередь, может быть причиной разницы в их значениях. Наконец, расчетная величина  $S$  в предложенной модели характеризует

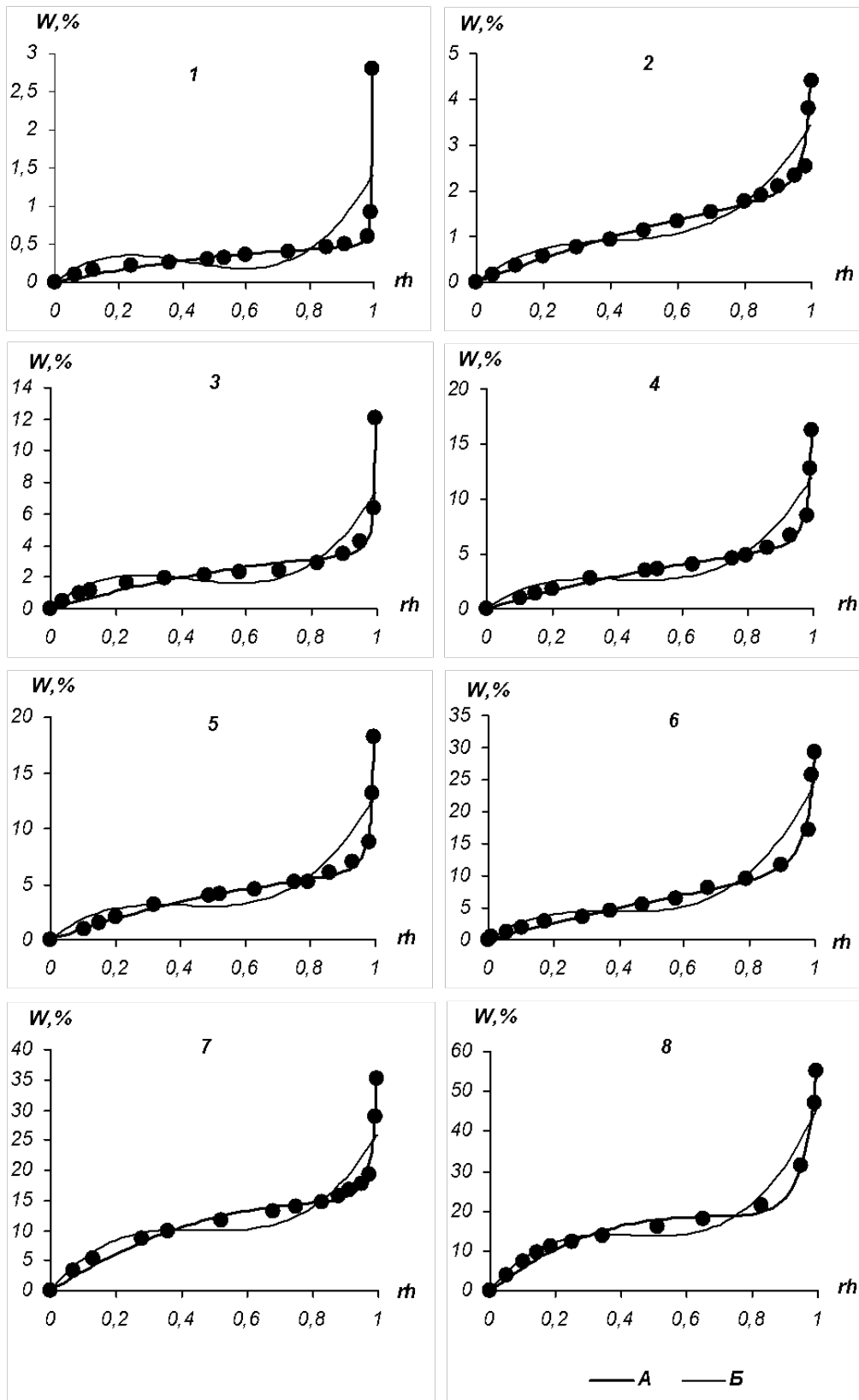
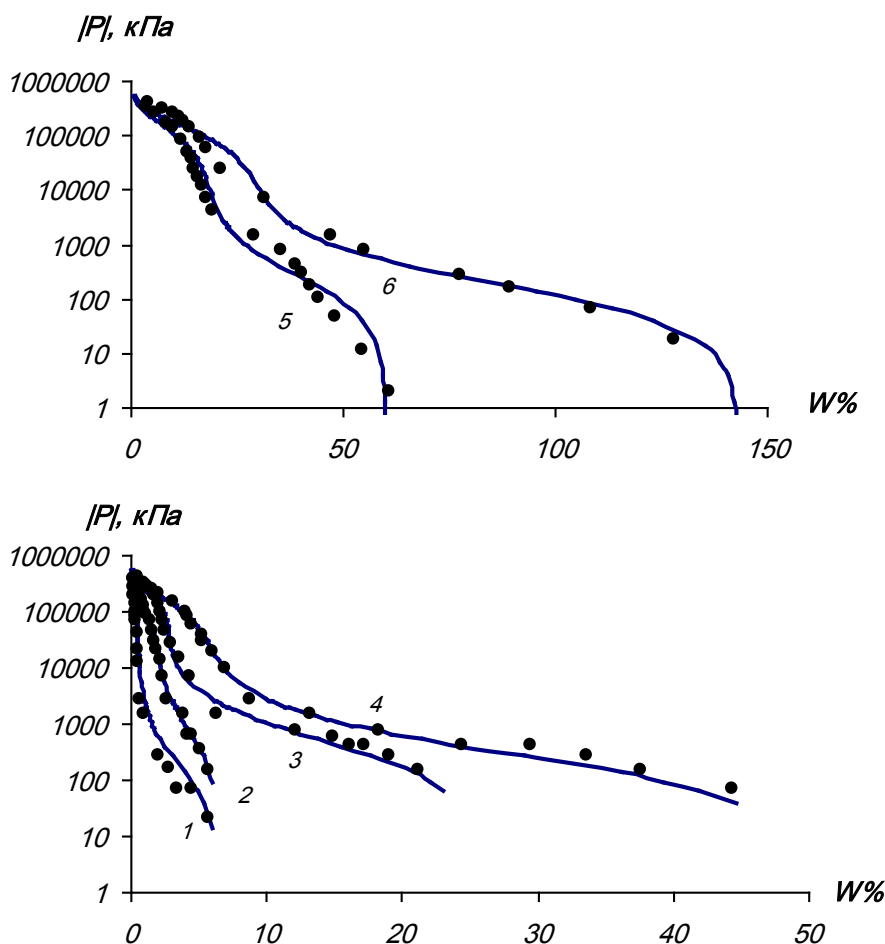


Рис. 4. Аппроксимационные возможности редуцированного (17) и полного (9) вариантов молекулярной модели ИС. Обозначения: *A* – модель (9), *B* – модель (17); 1,2,3, ..., 8 – номера почв (см. рис. 3).

минимальное значение удельной поверхности в состоянии коагуляции тонкодисперсной (преимущественно коллоидной) части твердой фазы при высушивании образцов, оценка которой производилась по редуцированному варианту модели в диапазоне экспериментальных данных  $0 \leq rh \leq 0.98$ . Теоретически, показатель удельной поверхности должен характеризоваться спектром значений, увеличивающихся по мере увлажнения образца и приобретения коллоидным комплексом раздельно-частичной гелевой структуры при набухании.

Обратимся к полному варианту модели (8)–(9) в связи с проблемой описания всей кривой ИС. Напомним, что исследованный ранее диапазон  $0 \leq rh \leq 0.98$  характеризует гигроскопичную, то есть практически сухую почву. Состояние влажной почвы от максимальной гигроскопической влажности до полной влагоемкости приходится на чрезвычайно узкий интервал  $0.98 \leq rh \leq 1$ . Именно в этом диапазоне почва выполняет все свои основные функции, включая плодородие, осуществляет транспорт влаги и растворенных веществ, энергообмен, обладает способностью к усадке и набуханию и соответствующей динамикой физико-механических, реологических свойств, структурного состояния и иных характеристик.

Включение нескольких экспериментальных точек из этого диапазона (оценка по матричному потенциалу) привело к крутому изгибу ИС с резким ростом равновесной влажности почвы при очень малом изменении величины  $rh$  (рис. 4). Очевидно, что редуцированный вариант модели с прежними параметрами не мог описать полученные новые кривые ИС. Настройка полинома (17) с учетом новых экспериментальных точек также не привела к адекватному описанию. На рис. 4 представлены соответствующие кривые и, анализируя их положение, легко убедиться визуально, что они весьма далеко отстоят от экспериментальных точек, особенно на исследуемом участке  $0.98 \leq rh < 1$ . Кроме того, для большинства образцов при аппроксимации



**Рис. 5.** Моделирование основных гидрофизических характеристик почв. Обозначения почв см. рис. 2; круглые символы – экспериментальные данные, кривые – модель ИС (9).

экспериментальных данных кривые полинома сильно изгибались с возникновением двух экстремумов – максимума в районе  $rh=0.2-0.3$  и минимума при  $rh=0.6-0.7$ . В результате возникла неопределенность, противоречащая физическому смыслу ИС, поскольку одному и тому же значению влажности почвы соответствовали два или три значения относительной влажности воздуха. Таким образом редуцированный вариант модели в виде полинома оказался непригодным для описания ИС во всем диапазоне варьирования величин  $rh$ , как в количественном, так и в качественном отношении. То же можно сказать и о других полиномиальных моделях, используемых в настоящее время для описания ИС [Карпачевский, 85,

Харитонов, Витязев, 2000, Теории и методы..., 2007].

Вместе с тем полный вариант модели в виде уравнения (9) смог описать сложную форму ИС во всем диапазоне, включая проблемный отрезок  $0.98 \leq rh < 1$  (рис. 4). Это подтверждается и визуальным анализом модельных кривых в сравнении с экспериментальными точками и результатами статистических отчетов используемой для нелинейной аппроксимации программы S-plot. Согласно ним коэффициенты детерминации  $R^2$  варьировали от 0.994 (торф) до 0.999 (дерново-боровая почва и чернозем) при стандартных ошибках аппроксимации 0.0003 (дерново-боровая почва) – 0.011 (вертисоль) у минеральных образцов и 0.022 у торфа. Для сравнения рассмотренный выше редуцированный вариант модели в виде полинома (17) давал при аппроксимации данных существенно более низкие величины  $R^2=0.72-0.96$  и более высокие ошибки в 0.02-0.05 единиц весовой влажности.

Использование дополнительных точек из данных по основным гидрофизическим характеристикам (ОГХ) образцов в диапазоне ИС  $0.98 \leq rh < 1$  показало, что модель (9) продолжает быть адекватной, при этом для почв тяжелого гранулометрического состава и торфа с ее помощью можно было описать кривые ИС вплоть до величин равновесной влажности, близких к состоянию насыщения почвы (водоёмкости). Обратная трансформация расчетных кривых ИС в ОГХ наглядно подтверждает этот вывод, причем с качественной точки зрения интересно, что, вероятно, впервые в почвоведении физически обоснованная модель описывает изгибы функции ОГХ, присущие как сорбционному участку (собственно ИС в диапазоне  $0.98 \leq rh < 1$ ), так и области капиллярной и капиллярно-гравитационной влаги по [Воронин, 84] (рис. 5).

По параметрам аппроксимации ИС ( $n, m, k, p$ ) в полном диапазоне  $0 \leq rh < 1$  были рассчитаны физически обоснованные показатели модели (табл. 2). В сравнении с редуцированным вариантом (17) с диапазоном варьирования

Таблица 2. Физически-обоснованные параметры полного варианта молекулярной модели ИС.

$a$ , $\text{Па}\cdot\text{м}^6\cdot\text{моль}^{-2}$	$K_s$	$\gamma\cdot 10^{-5}$	$M_s$ , $\text{кг}/\text{моль}$	$rh_{кр}$	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{БЭГ}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
<i>Дерново-боровая связнопесчаная почва</i>						
0.46	0.002	14.8	0.086	0.63	14.6	6.7
<i>Дерново-подзолистая супесчаная</i>						
0.48	0.006	15.8	0.087	0.60	60.1	29.0
<i>Дерново-подзолистая легкосуглинистая</i>						
0.39	0.018	11.7	0.083	0.68	69.5	62.3
<i>Солонец среднестолбчатый среднесуглинистый</i>						
0.35	0.038	10.0	0.084	0.70	88.2	109.5
<i>Чернозем обыкновенный среднесуглинистый</i>						
0.36	0.039	10.4	0.082	0.70	101.3	131.4
<i>Бурая лесная тяжелосуглинистая</i>						
0.45	0.035	14.5	0.089	0.59	289.9	152.9
<i>Вертисоль, глина</i>						
0.43	0.076	13.2	0.088	0.75	311.1	271.5
<i>Торфяно-болотная низинная</i>						
0.44	0.113	13.9	0.058	0.75	544.8	470.2

$0 \leq rh \leq 0.98$ , расчет по всей ИС для модели (8)–(9) привел к увеличению показателей молекулярных взаимодействий  $a$ ,  $\gamma$ , критической влажности  $rh_{кр}$  и эффективной удельной поверхности  $S$  на фоне снижения константы сорбции  $K_s$ . При этом параметр  $a$ , варьирующий от 0.35 до 0.48  $\text{Па}\cdot\text{м}^6\cdot\text{моль}^{-2}$  стал весьма близок к табличному значению 0.55  $\text{Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$  для паров воды в атмосфере [Матвеев, 81]. Расчетный параметр средней молекулярной массы твердой фазы почв  $M_s$  варьировал в небольшом диапазоне 0.058–0.089  $\text{кг}/\text{моль}$ . Его численные значения вполне соответствовали известным реальным данным для

компонентов твердой фазы почв. Так наиболее распространенный минерал – кварц имеет молекулярную массу 0.06 кг/моль, глинистые минералы (на примере каолинита) – 0.258 кг/моль. Увеличение показателя  $M_s$  может быть связано с накоплением тяжелых компонентов, например, глины, окислов железа ( $M_s = 0.160$  кг/моль) и алюминия ( $M_s = 0.102$  кг/моль).

Точки перегиба ИС и соответствующие им критические величины влажности воздуха  $rh_{кр}$  в полном диапазоне ИС смещались на 0.2– 0.3 единицы  $rh$  вправо (увеличивались). Это происходило, по-видимому, из-за резкого изменения формы кривых ИС при добавлении экспериментальных точек, расширяющих диапазон варьирования  $rh$ . Новые значения  $rh_{кр}$  изменялись от 0.59 (бурая лесная почва) до 0.75 (вертисоль, торф) единиц  $rh$ . При этом по сравнению с редуцированным вариантом модели и диапазоном  $0 \leq rh \leq 0.98$  до 2–4 нм возросли значения доминирующих размеров пор, а также величины равновесной критической влажности  $W_a$ . В соответствии с ними увеличились и значения расчетного показателя эффективной удельной поверхности, варьирующие в пределах от 14.6 до 544.8 м<sup>2</sup>/г в зависимости от дисперсности и генезиса образцов (табл. 2). Полученные значения  $S$  на этот раз в основном превышали аналогичный показатель по БЭТ в отличие от редуцированного варианта модели и укороченного диапазона ИС  $0 \leq rh \leq 0.98$ . Исключение составили образцы солонца и чернозема, где величина  $S$  была несколько ниже, чем  $S_{БЭТ}$  (табл. 2).

Последовательно уменьшая количество точек в диапазоне  $0.98 < rh < 1$  при аппроксимации ИС моделью (8)–(9), можно было получить количественную зависимость показателя  $S$  от давления (потенциала) почвенной влаги (рис. 6). Она оказалась нелинейной и удовлетворяла функции вида  $S = S_0 + a \cdot \exp(-b|P|)$ , где  $[S] = \text{м}^2/\text{г}$ ,  $[P] = \text{кПа}$ ,  $S_0$ ,  $a$ ,  $b$  – параметры аппроксимации, при высоких коэффициентах детерминации  $R^2 = 0,996–0,999$  и небольших стандартных ошибках  $s$ , не превышающих нескольких единиц поверхности в случае почв



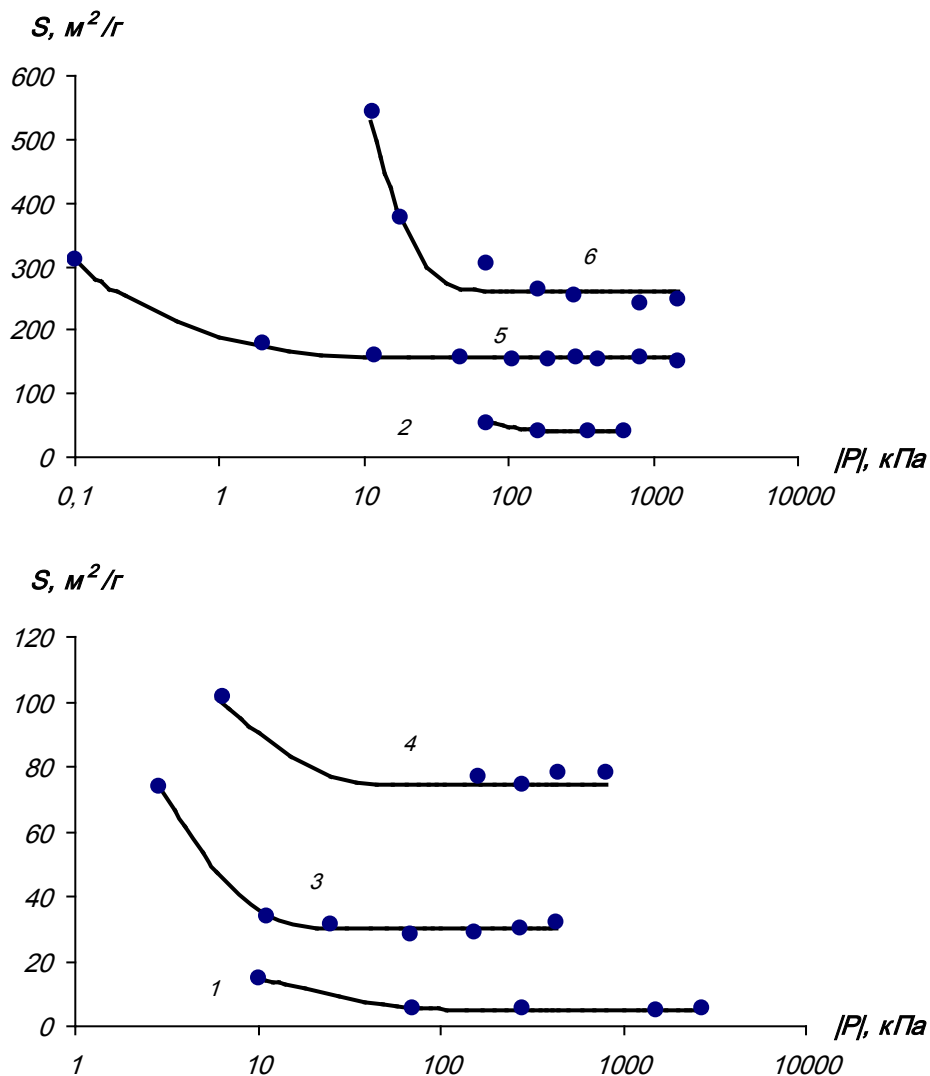


Рис. 6. Зависимость расчетной величины удельной поверхности от давления почвенной влаги. Обозначения почв см. рис. 2.

тяжелого гранулометрического состава (линии на рис. 6). Значительное (в 1.3–2 раза) увеличение эффективной удельной поверхности при оценке по всему диапазону варьирования  $rh$  может быть объяснено, на наш взгляд, следующим. В сухой почве (диапазон  $0 \leq rh \leq 0.98$ ) тонкодисперсные частицы проходят порог массовой коагуляции, приходящийся, по нашим данным, на критическую величину влажности  $W_a$  [Смагин, 2003]. Поэтому расчетная величина эффективной удельной поверхности, характеризуется своими минимальными значениями. С ростом влажности (диапазон  $0.98 < rh < 1$ ) почвенная физическая

система пересекает вышеуказанный барьер и в ней возникает эффект расклинивающего давления, образующийся в сплошной жидкой фазе. Благодаря нему компоненты твердой фазы постепенно переходят от коагулированного состояния с минимальной свободной поверхностью к раздельно-частичному. Избыток поверхностной энергии, возникающий при разрушении коагуляционных контактов, тратится при этом на взаимодействие частиц с жидкой фазой (водоудерживание, набухание).

Очевидно, в таком состоянии возрастает эффективная удельная поверхность, что, кстати, подтверждается экспериментально с ее непосредственной оценкой по БЭТ в коллоидах на примере буровых шламмов [Смагин и др., 2011]. Причем чем больше тонкодисперсных частиц в образце, тем выше прирост величины  $S$  (табл. 1, 2, рис. 6). По-видимому, показатель удельной поверхности должен рассматриваться как динамический в циклах «увлажнение-иссушение» почв и грунтов.

С помощью формулы (23) по экспериментальным данным ИС в диапазоне  $0 \leq rh \leq 0.98$  (0.99), соответствующем гигроскопической влаги были рассчитаны величины теплот адсорбции (смачивания)  $Q$  почвенных образцов. Их максимальные значения варьировали в интервале от 0.06 кал/г для дерново-борово́й связнопесчаной почвы до 7–10 кал/г у торфяно-болотной, бурой лесной почв и солонца. Полученные значения вполне укладывались в известный из литературы порядок экспериментально определяемых величин  $Q$  от 0.1 до 10 кал/г по [Роде, 55]. Зависимость  $Q$  от влажности почвы в исследуемом интервале относительных концентраций паров воды соответствовала изложенным в теоретической части работы закономерностям, то есть носила характер кривой с экстремумом (рис. 7). Для большинства почв (торфяно-болотная, бурая лесная, вертисоль, дерново-подзолистая супесчана и суглинистая почвы) влажность экстремума была близкой к критической влажности  $W_a$  (точнее перегиба ИС), а в случае остальных образцов (солонец,

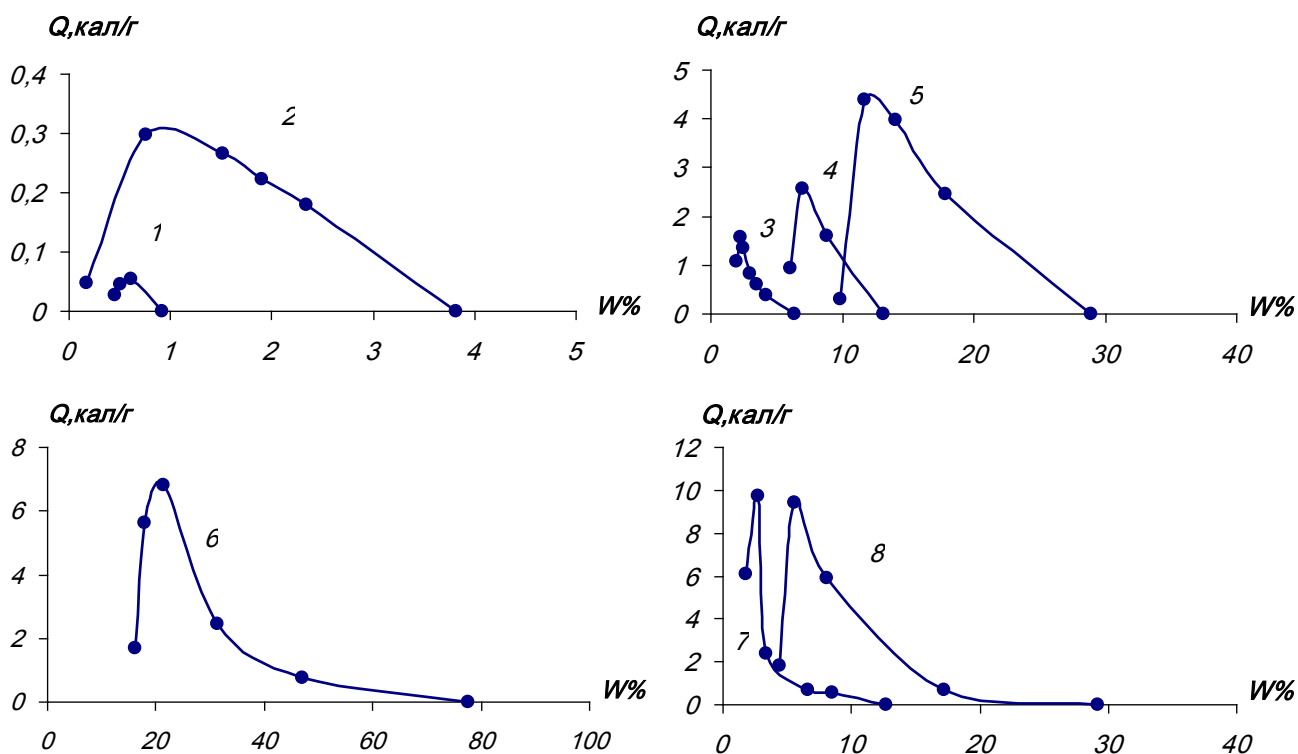


Рис. 7. Зависимость расчетной величины теплоты смачивания от влажности почв. Обозначения почв: 1 – дерново-боровая связнопесчаная почва, 2 – дерново-подзолистая супесчаная почва, 3 – дерново-подзолистая легкосуглинистая почва, 4 – чернозем обыкновенный среднесуглинистый, 5 – вертисоль, глинистая, 6 – торфяно-болотная низинная почва, 7 – солонец, 8 – бурая лесная тяжелосуглинистая почва.

чернозем, дерново-боровая песчаная почва) была несколько ниже  $W_a$ .

Особый интерес представляет попытка моделирования влияния температуры на ИС на базе редуцированного варианта модели (26) с температурным фактором. В качестве эмпирического материала использованы литературные данные по ИС почвогрунтов и материалов при разных температурах, взятые из работы [Лыков, 50]. Отметим, что в классической физической химии влияние температуры на ИС учитывается с помощью потенциальной теории Поляни, согласно следующим положениям [Фролов, 89]. Для описания адсорбции вводится количественная характеристика поля адсорбционных сил, а именно, адсорбционный потенциал  $\psi_a$ , равный работе сжатия одного моля газа или пара от равновесного давления  $P$  в объеме до

давления насыщения  $P_0$ . Этот потенциал можно также рассматривать как работу перемещения одного моля газа с бесконечно большого расстояния на поверхность адсорбента. Очевидно, что подобная работа для адсорбата в виде идеального газообразного вещества будет равной [Фролов, 89]:

$$\psi_a = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = RT \ln\left(\frac{1}{rh}\right), \quad (27)$$

поскольку для идеального газа  $P/P_0 = rh$ . Размерность величины  $\psi_a$  – [Дж/моль].

Адсорбционному потенциалу ставится в соответствии адсорбционный объем пор, в которых произошло поглощение (конденсация) влаги  $V_a$ , [м<sup>3</sup>/моль], определяемый как:

$$V_a = W \frac{M_\ell}{\rho_\ell}. \quad (28)$$

Зависимость  $V_a$  от  $\psi_a$  носит название характеристической кривой, и она считается в теории Поляни инвариантной относительно температуры, поскольку для идеального газообразного вещества адсорбционные силы не будут зависеть от температуры. В результате, построив по экспериментальной («стандартной») ИС характеристическую кривую Поляни, с помощью формул (27) и (29), легко определить по ней ИС при любой иной температуре, отличной от «стандартной» с помощью следующих пропорций [Фролов, 89]:

$$V_a = W(T) \frac{M_\ell}{\rho_\ell(T)} = W(T_{cm}) \frac{M_\ell}{\rho_\ell(T_{cm})}$$

$$\psi_a = RT \ln\left(\frac{P_0(T)}{P(T)}\right) = RT_{cm} \ln\left(\frac{P_0(T_{cm})}{P(T_{cm})}\right) \quad (29)$$

Однако на деле оказывается, что потенциальная теория Поляни «не работает» для таких гетерофазных полидисперсных систем, как почвы, грунты и многие материалы. На рис. 8 приведены данные по расчету характеристические кривые Поляни, рассчитанные по экспериментальным данным [Лыков, 50] ИС при разных температурах. Как видно, они вовсе не инвариантны и весьма

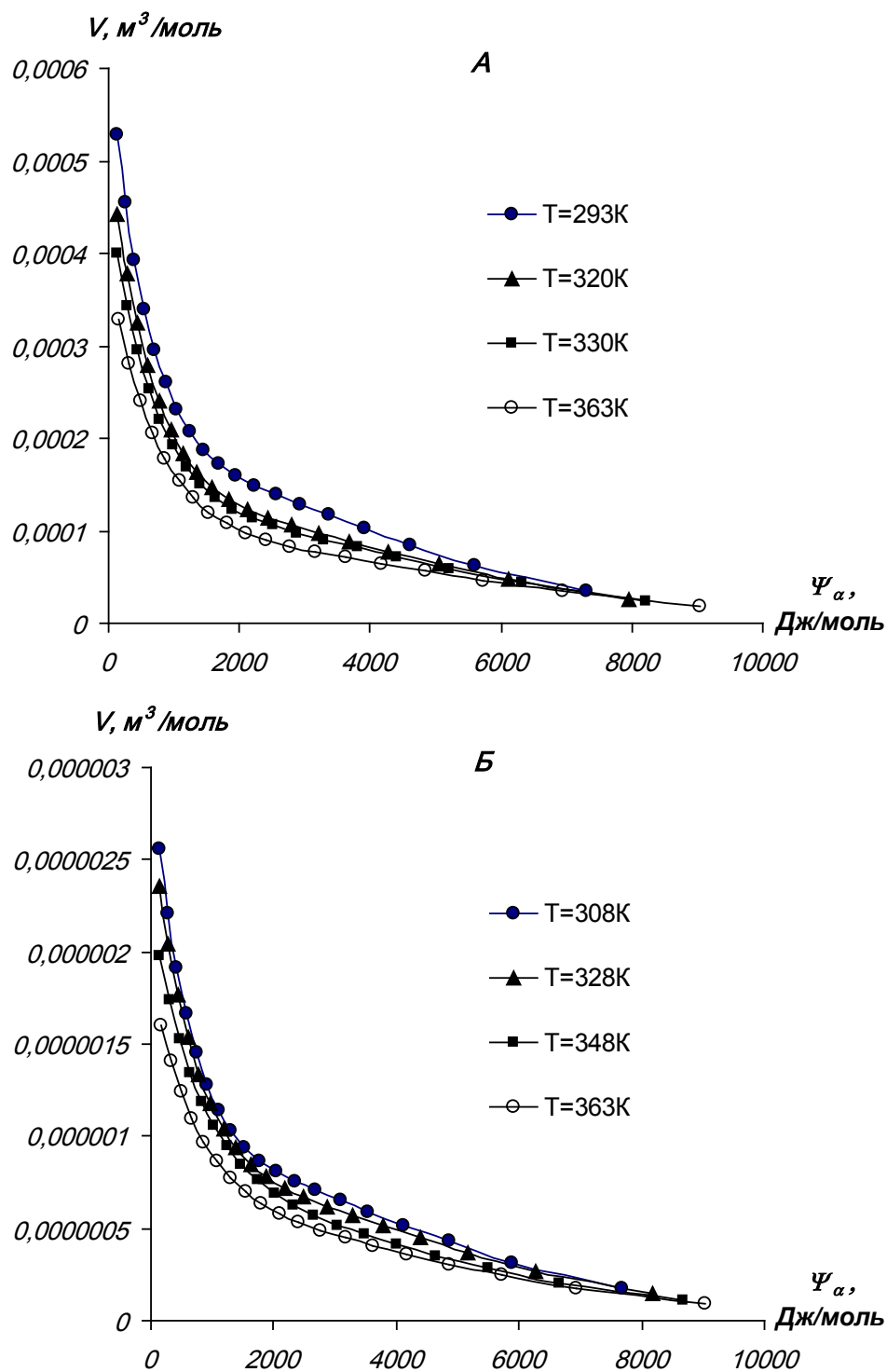


Рис. 8. Характеристические кривые Поляни для древесины (А) и глины (Б) по данным [Лыков, 50].

сильно зависят от температуры, что делает невозможным оценку влияния температуры на ИС по потенциальной теории Поляни.

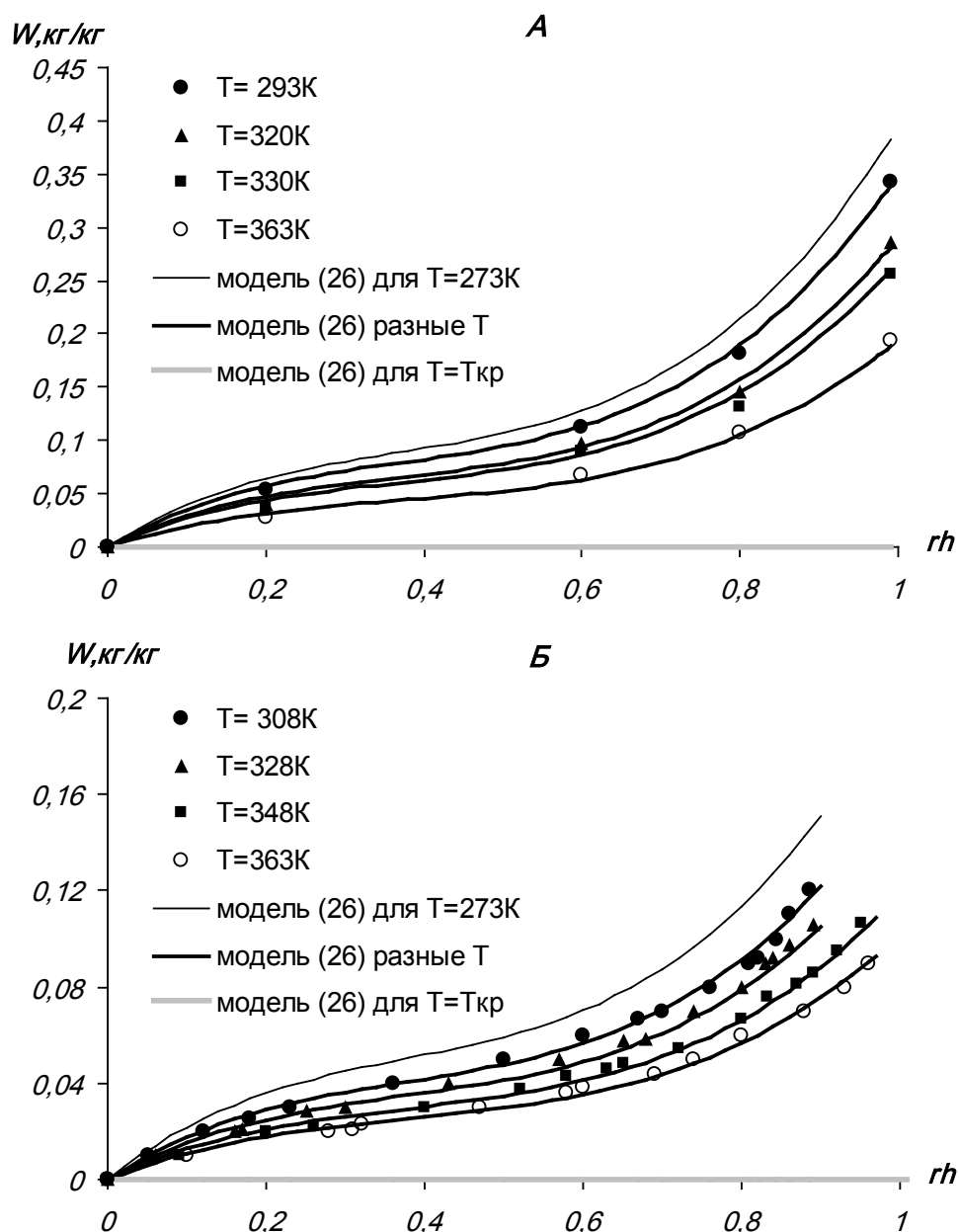


Рис. 9. Моделирование влияния температуры на ИС гетерофазных полидисперсных физических систем. Условные обозначения: **(А)** – древесина,  $T_{ст} = 293\text{K}$ ,  $T_{кр} = 450\text{K}$ , **(Б)** – глина,  $T_{ст} = 308\text{K}$ ,  $T_{кр} = 453\text{K}$ ; символы – реальные данные [Лыков, 50], кривые – модель (26).

Обратимся к предложенной в работе модели (26) с целью проверки ее возможностей при количественном описании влияния температурного фактора на ИС (рис. 9). Как видно из рисунка, модель вполне адекватна действительности и рассчитанные по стандартной ИС кривые проходят через

экспериментальные точки, обозначенные символами. В качестве «стандартных» выбраны ИС при температурах 293К для древесины и 308К для глины. «Подгоночные» параметры в виде критических температур составили близкие величины в 450К (древесина) и 453К (глина). При этом для критических температур, как и следует из формулы (26), была получена нулевая влажность (отсутствие адсорбции). К сожалению, в используемом литературном материале не было данных по сорбции при более низких, чем «стандартные» температуры. Но для иллюстрации возможностей модели (26) был осуществлен расчет ИС при температуре 273К, которая, как и ожидалось, расположилась выше «стандартных» кривых (тонкая линия на рис. 9). В целом, предложенная модель (26) оказывается вполне пригодной для описания воздействия температурного фактора на ИС гетерофазных полидисперсных объектов и может рассматриваться как альтернатива потенциальной теории Поляни.

### **ВЫВОДЫ:**

1. Разработана новая физически обоснованная модель изотерм сорбции почвами и грунтами, базирующаяся на представлениях о межфазных молекулярных взаимодействиях в пористых средах. Модель способна адекватно описывать практически всю кривую ИС и ее аналога – ОГХ при значениях параметров равных или близких к табличным (теоретическим) величинам, известным из молекулярной физики.
2. С помощью модели оказывается возможным оценивать величины удельной поверхности и теплот адсорбции почв и грунтов как функции от содержания влаги (или потенциала влаги), а также осредненную молекулярную массу компонентов твердой фазы.
3. Редуцированный (упрощенный) вариант модели в виде кубического полинома пригоден для описания ИС в обычном для экспериментов диапазоне варьирования величин относительной влажности воздуха  $0 \leq rh \leq 0.98$ .

4. Модификация модели на основе редуцированного варианта позволяет успешно учитывать влияние температурного фактора на ИС в альтернативу потенциальной теории Поляни, которая оказалась не адекватной имеющимся экспериментальным данным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронин А.Д.* Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: МГУ. 1984. 204 с.
2. *Гольдштейн М.Н.* Механические свойства грунтов. М.: Стройиздат. 1973. 376 с.
3. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 407 с.
4. *Карпачевский Л.О.* Физика поверхностных явлений в почве. М.: МГУ. 1985. 91с.
5. *Кулагина Г.С., Герасимов В.К., Чалых А.Е.* Сорбция воды органо-неорганическими системами // Структура и динамика молекулярных систем, 2007. Вып. №1. С. 397- 402.
6. *Лыков А.В.* Теория сушки. М-Л.: ГЭИ. 1950. 416с.
7. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981, 390с.
8. *Роде А.А.* Водные свойства почв и грунтов. Изд-во АН СССР. 1955. 132с.
9. *Сапожников П.М.* Связь набухания некоторых типов почв с категориями удельной поверхности и энергетикой почвенной влаги // Почвоведение. 1985, №3. С. 40-45.
10. *Сапожников П.М.* Физические параметры плодородия почв при антропогенных воздействиях. Автореф. дисс. д-ра с/х. наук. М. 1994. 48с.
11. *Смагин А.В.* Агрегатный уровень организации песчаных почв сосновых БГЦ // Почвоведение, 1993, №6. С.16-23.
12. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Мизури Маауиа Бен-Али.* Определение основной гидрофизической характеристики почв методом центрифугирования //



Почвоведение, 1998, №11. С.1362-1370.

13. Смагин А.В. Теория и методы оценки физического состояния почв. // Почвоведение, 2003, №3. С.328-341.

14. Смагин А.В. Газовая фаза почв. М.: МГУ, 2005. 301с.

15. Смагин А.В. Экспериментальная оценка энергетических показателей молекулярных взаимодействий в почвах // Коллоидный журнал, 2008, т.70, № 4. С. 515–519.

16. Смагин А.В. Физически обоснованные математические модели сорбции паров воды почвами // Почвоведение, 2011, № 6. С. 719-730.

17. Смагин А.В., Кольцов И.Н., Пенелов И.Л., Кириченко А.В., Садовникова Н.Б., Кинжаев Р.Р. Физическое состояние почвоподобных тонкодисперсных систем на примере буровых шламов // Почвоведение, 2011, №2. С 179-189.

18. Смагин А.В. Водно-физические свойства, состав почвенного воздуха и кинетика биодеструкции в верховых торфяниках // Функционирование микробных комплексов верховых торфяников – анализ причин медленной деструкции торфа. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2013. С. 27-39.

19. Судницын И.И. Движение почвенной влаги и водопотребление растений. М.МГУ, 1979. 254с.

20. Теории и методы физики почв М.: Гриф и К., 2007. 616 с.

21. Умарова А.Б., Преимущественные потоки влаги в почвах: закономерности формирования и значение в функционировании почв. – М.: ГЕОС, 2011. 266 с.

22. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1989. 464с.

23. Хайданова Д.Д. Влияние температуры на десорбцию влаги в светло-каштановой тяжелосуглинистой почве // Тез. докл. конф. стран содружества «Физика почв и проблемы экологии». Пущино, 1992. С. 112.

24. Харитонова Г.В., Витязев В.Г. Изотермы сорбции водяного пара почвами // Почвоведение, 2000, №4. С.446-453.

25. Шейн Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. Ун-та. 2005. 432 с.

26. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. Ун-та. 1982. 352с.
27. *Andrade R.D., Lemus R., Perez C. E.* Models of sorption isotherms for food: Uses and limitations // VITAE, 2011. Vol. 18, № 3. P. 325-334.
28. *Ayala Aponte A., Serna Cock L., Rodriguez de la Pava G.* Moisture adsorption isotherms in yellow pitahaya (*Selenicereus megalanthus*) // DYNA, 2011. Vol. 170. P. 7-14.
29. *Asomaning J.M., Sacande M., Olympio N.S.* Water sorption isotherm characteristics of seeds of six indigenous forest tree species in Ghana // West African J. of Applied Ecology, 2011. Vol. 18. P. 15-28.
30. *Likos W. J., Ning Lu* Water vapor sorption behavior of smectite-kaolinite mixtures // Clays and Clay Minerals, 2002. Vol. 50, № 5. P. 553-561.
31. *Sokolowska Z, Jozefactuk G., Sokolowski S., Ourumova-Pesheva A.* Adsorption of water vapor by soils: Investigation of the influence of organic matter, iron, and aluminum on energetic heterogeneity of soil clays // Clays and Clay Minerals, 1993. Vol. 41, № 3. P. 346-352.
32. *Verhoef A., Dias-Espejo A., Knight J.R., Villagarcia l., Fernandez J.E.* Adsorption of water vapor by bare soil in an olive grove in Southern Spain // J. of Hydrometeorology, 2006. Vol. 7. P. 1011-1027.

## TO THE THEORY OF WATER VAPOR SORPTION IN SOILS

A.V. Smagin

Lomonosov Moscow State University; Institute of Ecological Soil Science MSU

*The paper analyzes and develops the provisions of the molecular-kinetic theory of adsorption. The physics-based model for quantifying water vapor sorption in soils, based on the van der Waals equation is given. Model adequately describes the experimental data of sorption isotherms of water vapor in the whole range of variation of parameters, including the area of capillary condensation and moisture film. It can estimate the specific surface area of soils, which is regarded as a dynamic indicator changes its value in the process of interaction between the particles of the*

*solid phase at varying moisture content. The model also allows to calculate the averaged molecular weight components of the solid phase and the heat of adsorption of moisture as a function of its weight content (equilibrium moisture). Simplified variant of model with the temperature factor for the first time allows to describe quantitatively the effect of temperature on the adsorption isotherms of water vapor in soil physical systems.*

*Keywords: molecular interactions, heterophase dispersed systems, Van der Waals equation, adsorption and condensation, the specific surface area, the heat of adsorption, adsorption temperature factor.*