

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ  
СИСТЕМЕ “ПАР–ЖИДКОСТЬ” ВНУТРИ ЩЕЛЕВИДНОЙ ПОРЫ  
НА ТРЕХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

© 2020 г. Е. С. Зайцева<sup>а</sup>, Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2019 г.

После доработки 29.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Рассмотрено унифицированное описание трех видов двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри щелевидной поры на базе модели решеточного газа. Этот подход обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей всех границ раздела. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. На границах раздела “твердое–мобильная фаза” формируются адсорбционные пленки, обусловленные потенциалом взаимодействия адсорбат–адсорбент. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Обсуждаются условия для выделения областей системы, находящейся вне трехфазного контакта твердое–жидкость – пар. Описана процедура введения контактного угла в системе жидкость–пар–твердая стенка поры по молекулярным распределениям адсорбата в щелевидной поре. Построены зависимости ширины рассматриваемых границ раздела и контактного угла как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

**Ключевые слова:** молекулярная теория, адсорбция, щелевидная пора, расслаивание пар–жидкость, граница пар–жидкость, граница твердое–пар и твердое–жидкость

DOI: 10.31857/S0044453720090344

Во многих адсорбционных пористых системах при температурах  $T$  ниже критической температуры расслаивания флюида  $T_c(H)$ , реализуется двухфазное состояние адсорбата “пар в поре” и “жидкость в поре” в виде двух сосуществующих фаз [1–6]. Условия расслаивания флюида зависят от ширины поры и энергий взаимодействий адсорбент–адсорбат. Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах переноса веществ и в установлении в них равновесного состояния [7–12]. Данные процессы являются многофакторными: на характеристики адсорбции влияют не только температура и молекулярная природа системы адсорбат–адсорбент, но и структурные параметры пористого материала, отражающие ширину пор, их протяженность и наличие искажений в геометриях пор от традиционных идеальных структур. Активно изучаемыми объектами с расслаиванием адсорбата являются мезопористые системы в нанометровом диапазоне: в широких порах порядка 100 нм температура расслаивания  $T_c(H)$  приближается к значениям  $T_c$

(bulk) для объемной фазы, а в узких порах расслаивание исчезает при некотором минимальном размере (порядка 4–5 нм), зависящем от геометрии пор [6]. При  $T < T_c(H)$  расслаивание флюида реализуется с образованием мениска границы раздела пар–жидкость. Такие мениски возникают как при равновесном распределении адсорбата, так и в случае, так называемых капиллярных механизмов течений флюида. Они во многом определяют общее сопротивление прохождению вещества через пористые материалы [1–6].

В последнее время при изучении свойств системы адсорбат–адсорбент активную роль играют методы моделирования на основе межчастичных потенциальных функций [6, 13–15], которые позволяют получить детальную информацию о многочисленных особенностях молекулярного распределения и их влиянии на наблюдаемые характеристики адсорбционных процессов. Как правило, в адсорбционных системах отсутствует влияние сил гравитации, а роль внешних сил играют потенциалы стенок пор.

Адсорбционные системы, как правило, моделируются разными численными методами с позиций поведения флюида во внешнем поле адсорбента. В данной работе акцент делают на изучении свойств границ раздела трехфазной системы, для которых существует разработанная термодинамическая теория [16–19]. Помимо границы мениска в системе есть границы пар–твердое и жидкость–твердое (“твердое” относится к стенкам поры). Традиционно в адсорбционных системах стенки пор считают инертными, что относится к сильно неравновесным состояниям, так как между компонентами твердого тела и адсорбатом нет обмена частиц, а состояние адсорбента слабо меняется под влиянием адсорбата. Для таких систем была построена термодинамика Хилла [20].

Чтобы при описании адсорбционных систем можно было использовать понятия термодинамики Гиббса для гетерогенных систем нужно иметь соответствующие фазовые области в изучаемой системе. Этот вопрос обсуждался в работах [6, 21, 22]. Для произвольных типов пор ограниченного объема он требует использования специальных методов, но для щелевидных пор ситуация упрощается – сама модель подразумевает макроскопические размеры стенок в двух направлениях. Традиционно модели щелевидных пор связывают с описанием углеродных или глинистых систем [6, 13–15]. Тем не менее, они могут отражать многие свойства пор с другой геометрией, и в данной работе эта модель используется для более детального анализа свойств мениска парожидкостной системы внутри ограниченного пространства поры. Очевидно, что в любых микропорах, в том числе и углеродных, нет смысла говорить о мениске адсорбата, но по мере увеличения характерного размера пор формирование менисков становится неизбежным.

Целью данной работы является изучение молекулярных распределений адсорбата на границе раздела фаз между паром и жидкостью, находящимися в поре. Уравнения изучаемой системы твердое тело–мобильная фаза были получены в работе [23, 24] в рамках модели решеточного газа, которая единственная позволяет рассматривать три агрегатных состояния вещества [6, 22–24]. Это позволяет дать унифицированное описание трех видов двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри щелевидной поры, что обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей всех границ раздела. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. Процесс адсорбции адсорбата обычно трактуется как формирование адсорбционной пленки адсорбата на поверхности

твердого тела/адсорбента под влиянием потенциала стенки. Изменение состояния адсорбата в поре (пар или жидкость) соответственно меняет и состояние адсорбционной пленки. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключаяшему появление метастабильных состояний. Для анализа свойств границ раздела фаз нужно отделить попарные границы раздела от области кооперативного поведения трех фаз, которая приводит к появлению контактного угла [3–5, 16–19, 25]. Уравнения для молекулярного распределения системы пар–жидкость также были построены на базе МРГ в работе [6, 26] для пор разной геометрии, включая и щелевидные. Обсуждаются условия для выделения областей системы, находящихся вне трехфазного контакта твердое–жидкость–пар. Описана процедура введения контактного угла флюида жидкость–пар с твердыми стенками поры по молекулярным распределениям флюида в щелевидной поре, а также построены зависимости ширины переходной области между разными фазами и контактного угла как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

#### МОДЕЛЬ [6, 22–24]

В МРГ объем поры разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороны равной диаметру молекулы  $\lambda$ . Ячейкам присваивается порядковый номер  $f$  и координаты положения поперек  $1 \leq h \leq H$  и вдоль  $1 \leq q \leq L$  поры, где  $H$  – ширина поры,  $L$  – длина транслируемого вдоль поры участка (координатам  $(h, q)$  отвечает порядковый номер  $f$ ). Внутри переходной области поры ячейка с номером  $f$  характеризуется числом связей  $z_{fg}$  с соседними ячейками  $g$  из ближайшего окружения  $f, g \in G(f)$  [14, 17]. В настоящей работе использовалась примитивная кубическая решетка с координационным числом  $z = 6$ . По одной из осей пространства типы узлов  $f$  транслируются постоянными, а по двум другим выделяется участок поры шириной  $H$  и длиной  $L$  с полным разбиением узлов по типам  $f$ . Таким образом, каждый узел  $f$  имеет два соседних узла того же типа  $z_{ff} = 2$  и четыре соседних узла, различных по типу между собой и с центральным узлом  $f, z_{fg} = 1, g \neq f$ .

Расчет изотермы адсорбции и локальных заполнения узлов разных групп, учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между ближайшими соседними молекулами, ведется через решение системы [6, 22–24]:

$$\theta(P) = \sum_f F_f \theta_f(P), \quad a_f P = \frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \Lambda_f,$$

$$\Lambda_f = \prod_{g \in G(f)} (1 + x t_{fg}^{z_{fg}}), \quad x = \exp(-\beta \epsilon_{AA}) - 1,$$

$$t_{fg} = 2\theta_f / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad (1)$$

$$\delta_{fg} = 1 + x(1 - \theta_f - \theta_g),$$

$$b_{fg} = [\delta_{fg}^2 + 4x\theta_f\theta_g]^{1/2},$$

где  $\theta$  – степень заполнения объема пор при давлении  $P$ ;  $F_f$  – доля узлов  $f$ ,  $\sum_f F_f = 1$ ;  $\theta_f$  – мольная доля молекул в узлах  $f$ ;  $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$  – константа Генри молекул в узлах  $f$ ,  $a_f^0$  – предэкспоненциальный фактор,  $Q_f$  – потенциал поля стенки в узле  $f$ , нормированный на  $\epsilon_{AA}$  (в настоящей работе задавался потенциал в пристеночном монослое поры  $Q_{h=1}$ , а в следующих монослоях потенциал рассчитывался как  $Q_{2 \leq h \leq h^*} = Q_{h=1}/h^3$ , где  $h^*$  – монослой поры, до которого действует потенциал стенки поры включительно,  $Q_{h > h^*} = 0$ ),  $\epsilon_{AA}$  – параметр латерального взаимодействия ближайших соседей,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей  $\theta_{fg}^{ij}$  нахождения частиц  $i$  и  $j$  на соседних узлах в слоях  $f$  и  $g$ :  $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{AV} = \theta_f \equiv \theta_f^A$  и  $\theta_{fg}^{VA} + \theta_{fg}^{VV} = \theta_f^V = 1 - \theta_f$  (индекс V означает вакансию – свободный узел), а также  $\theta_f^A + \theta_f^V = 1$ .

Равновесное распределение частиц по всему множеству узлов  $\{\theta_f\}$  и давление  $P$  находили итерационным методом Ньютона из системы уравнений (1), задавая  $\theta$  при фиксированной  $T$  и прочих параметрах. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз определялись с помощью построения Максвелла [20, 24].

На основе найденных локальных распределений молекул свободная энергия  $F$ , относящаяся к сечению щелевидной поры, в квазихимическом приближении учитывает взаимодействия между ближайшими соседями и записывается, как это показано в [23]:

$$F = \frac{1}{N} \sum_{f=1}^N \sum_i M_f^i \theta_f^i = \sum_{f=1}^N \sum_i F_f M_f^i \theta_f^i, \quad (2)$$

$$M_f^i = v_f^i + \sum_{r=1}^R \sum_{g_r} \epsilon_{fg_r}^{ii} I_{fg_r}^{ii} +$$

$$+ \beta^{-1} \ln \theta_f^i - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_g \ln \left( \frac{\theta_{fg}^{ii} \theta_{fg}^{ik}}{(\theta_f^i)^2 \theta_{fg}^{ki}} \right), \quad (3)$$

где  $N$  – общее число узлов в рассматриваемом фрагменте поры,  $v_f^i = -\ln(a_f^i P)$  – одночастичный

вклад частицы сорта  $i$ , адсорбированной на узле  $f$ , в свободную энергию системы ( $v_f^V = 0$ ); символ  $k$  относится к одному из компонентов смеси – опорный сорт частиц,  $1 \leq k \leq s$ ,  $k \neq i$ ,  $s$  – номер последнего состояния занятости – вакансии. Конкретный номер символа  $k$  не играет роли – этот выбор может быть обусловлен удобством решения задачи.

### КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРОФИЛИ АДСОРБАТА В СЕЧЕНИЯХ ЩЕЛЕВИДНОЙ ПОРЫ

Расчет концентрационных профилей адсорбата состоит из двух этапов: определение плотностей сосуществующих фаз пара внутри поры и жидкости внутри поры, а затем по найденным значениям профилей между каждой из фаз и стенок поры поиск самих концентрационных профилей в переходной области между фазами. Первый этап [6]: варьируя плотность в поре  $\theta$  от 0 до 1 и получая через решение системы уравнений (1) для “объемных” фаз внутри поры соответствующие значения  $\ln(a_0 P)$ , строим изотермическую зависимость плотности  $\theta$  от  $\ln(a_0 P)$ . На рис. 1 показаны изотермы аргона Ag в поре силикагеля ( $Q_{h=1} = 5$ ) шириной  $H = 7$  (с дальнедействием стенки поры  $h^* = 2$ ) (рис. 1а) и 30 (с  $h^* = 9$ ) (рис. 1б) при  $T = 126$  К.

Изотермы на рис. 1 показаны в области плотностей  $\theta$  и соответствующих значений  $\ln(a_0 P)$ , при которых происходит фазовое расслаивание в системе. Вся петля AFDCB является результатом математических построений и не имеет физической природы. Петля обрабатывается секущей Максвелла АВ из условия равенства площадей областей AFD и BCD. Значение  $\ln(a_0 P)$  на уровне АВ отвечает равновесному значению химпотенциала системы при заданной температуре  $T$ , плотности в точках А и В – значениям плотностей сосуществующих жидкости  $\theta^{liq}$  и пара  $\theta^{vap}$ , усредненным поперек поры.

Второй этап [6]: решение системы (1) для точек А и В с рис. 1 дает зависимость плотностей сосуществующих фаз жидкости  $\{\theta_h^{liq}\}$  и пара  $\{\theta_h^{vap}\}$  соответственно от расстояния от стенки поры  $h$ ,  $1 \leq h \leq H$ .

На рис. 2а, 2б представлены концентрационные профили жидкость–твердое тело (кривые 1–3) и пар–твердое тело (кривые 4–6). На рис. 2а показаны профили аргона Ag в щелевидной поре шириной  $H = 30$  (кривые 3 и 6) и 60 (кривые 1, 2 и 4, 5) с потенциалом стенки поры в первом монослое  $Q_{h=1} = 5$  и дальнедействием потенциала стенки поры до  $h^* = 2$  (кривые 2 и 5) и девяти (кривые 1, 3, 4 и 6) монослоев. На рис. 2б показаны профили

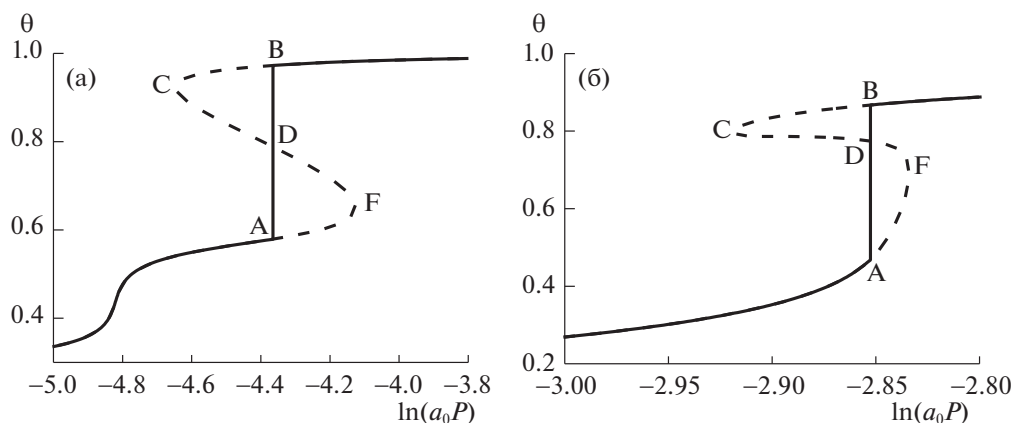


Рис. 1. Изотермы адсорбции аргона Ag в щелевидной поре силикагеля шириной  $H = 7$  (а) 30 (б).

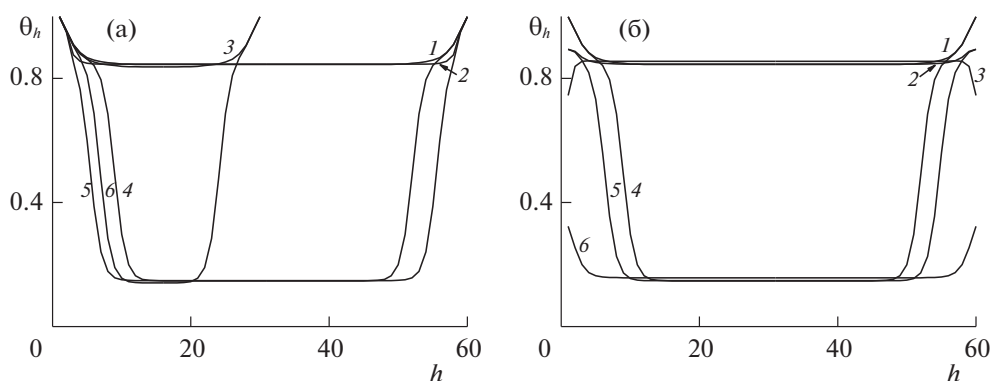


Рис. 2. Профили плотности расслаивающего аргона Ag в щелевидной поре в переходных областях жидкость–твердое тело и пар–твердое тело. Обозначения см. текст.

ли аргона Ag в поре шириной  $H = 60$  с потенциалом стенки поры в первом монослое  $Q_{h=1} = 0.5$  (кривые 3 и 6), 1 (кривые 2 и 5) и 5 (кривые 1 и 4) и дальностью действия потенциала стенки поры до  $h^* = 9$  монослоев.

Из рис. 2 видно, что распределения  $\{\theta_h^{\text{vap}}\}$  по сечению поры адсорбата в газовой фазе (кривые 4–6) имеют неоднородный вид: в центре поры плотность ниже и постоянная по сравнению с ее значениями на границе со стенкой. В жидкой фазе  $\{\theta_h^{\text{liq}}\}$  (кривые 1–3) отличия плотности в центре поры от плотности на стенке значительно меньше.

Области у стенки поры, где имеется градиент плотности в монослоях  $h$  до установления постоянной плотности жидкости и пара, являются переходными областями между двумя фазами жидкость–твердое тело шириной в  $\kappa_{\text{liq}}$  число монослоев и пар–твердое тело шириной в  $\kappa_{\text{vap}}$  число монослоев соответственно. Величины  $\kappa_{\text{liq}}$  и  $\kappa_{\text{vap}}$  являются функциями от  $T$ ,  $H$ ,  $Q_{h=1}$  и  $h^*$ .

На рис. 2а при сравнении кривых 1 и 4 с кривыми 2 и 5 получаем, что уменьшение дальности действия стенки поры  $h^*$  от 9 (кривые 1 и 4) до 2 (кривые 2 и 5) монослоев приводит к сокращению значений ширины переходных областей  $\kappa_{\text{liq}}$  и  $\kappa_{\text{vap}}$ . При дальности действия в  $h^* = 9$  монослоев ширина переходной области жидкость–твердое тело на кривой 1  $\kappa_{\text{liq}} = 7$  и ширина переходной области пар – твердое тело на кривой 4  $\kappa_{\text{vap}} = 12$ , а при  $h^* = 2$  на кривой 2  $\kappa_{\text{liq}} = 4$  и на кривой 5  $\kappa_{\text{vap}} = 11$ . Также уменьшение дальности действия стенки поры уменьшает локальные плотности в переходных областях (по краям области определения кривая 2 лежит ниже кривой 1, а кривая 5 ниже кривой 4) за исключением первого монослоя (прилегающего к стенке поры), плотность в котором неизменна, при практически постоянной плотности в центре поры (в центре области определения сливаются кривая 1 с 2 и кривая 4 с 5).

На рис. 2а при сравнении кривых 1 и 4 с кривыми 3 и 6 получаем, что с уменьшением ширины поры от  $H = 60$  (кривые 1 и 4) до 30 (кривые 3 и 6) монослоев наблюдается уменьшение плотностей

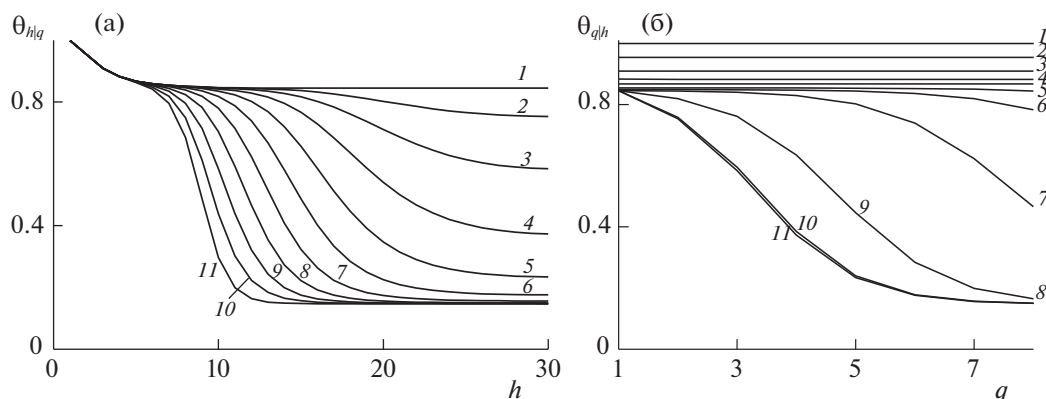


Рис. 3. Концентрационные профили расслаивающегося аргона Ag в щелевидной поре силикагеля в области расслаивания жидкость–пар. Обозначения см. текст.

сосуществующих фаз в центре поры (кривые 3 и 6 лежат ниже кривых 1 и 4). При этом ширина переходной области на кривой 3 по сравнению с кривой 1 возрастает до  $\kappa_{liq} = 9$ , а ширина переходной области на кривой 6 по сравнению с кривой 4 убывает до  $\kappa_{vap} = 10$ .

На рис. 2б при сравнении кривых 1 и 4 с кривыми 2 и 5 получаем, что уменьшение потенциала стенок поры от  $Q_{h=1} = 5$  (кривые 1 и 4) до 1 (кривые 2 и 5) приводит к сокращению значений ширины переходных областей  $\kappa_{liq}$  и  $\kappa_{vap}$ . При  $Q_{h=1} = 5$  ширина переходной области жидкость–твердое тело на кривой 1  $\kappa_{liq} = 7$  и ширина переходной области пар–твердое тело на кривой 4  $\kappa_{vap} = 12$ , а при  $Q_{h=1} = 1$  на кривой 2  $\kappa_{liq} = 5$  и на кривой 5  $\kappa_{vap} = 9$ . Также уменьшение потенциала стенки поры уменьшает локальные плотности в переходных областях (по краям области определения кривая 2 лежит ниже кривой 1, а кривая 5 ниже кривой 4), в том числе и в первом монослое у стенки поры, при практически неизменной плотности в центре поры (в центре области определения сливаются кривая 1 с 2 и кривая 4 с 5).

На рис. 2б при рассмотрении кривых 3 и 6 получаем, что уменьшение потенциала стенок поры до  $Q_{h=1} = 0.5$  приводит к эффективному отталкиванию жидкости от стенок пор (точнее: пар ведет себя аналогично, как и при другом притяжении, а жидкость эффективно отталкивается, так как ее плотность ниже, чем в объемной фазе поры, где молекулам выгодней находиться, чем около стенок), в результате чего локальная плотность в переходных областях с приближением к стенкам пор уменьшается. При этом в центре поры наблюдаются большие плотности сосуществующих фаз, чем было при притяжении флюида к стенкам поры с  $Q_{h=1} = 5$  (кривые 1 и 4) и 1 (кривые 2 и 5).

Таким образом, рис. 2 показал, что значения ширины переходных областей жидкость–твердое тело  $\kappa_{liq}$  и пар–твердое тело  $\kappa_{vap}$  возрастают с ростом потенциала стенки поры  $Q_{h=1}$  и увеличением дальности действия этого потенциала  $h^*$ . Уменьшение ширины поры  $H$  приводит к увеличению  $\kappa_{liq}$  и убыванию  $\kappa_{vap}$ .

Фиксируя плотности сосуществующих фаз  $\{\vartheta_h^{liq}\}$  и  $\{\vartheta_h^{vap}\}$ , рассчитываются также из решения системы (1) профили плотностей  $\{\vartheta_{qh}\}$  в каждом заданном монослое  $h$  вдоль стенок поры от жидкости  $q = 1$  к пару  $q = L$ . Ширина переходной области жидкость–пар  $L$  в общем случае своя в каждом монослое  $h$ . В настоящей работе мы упростили решаемую нами задачу, задавая общее значение  $L$  для всей ширины поры, которое определяется условием минимума свободной энергии во всей переходной области жидкость–пар.

На рис. 3 представлены концентрационные профили жидкость–пар расслаивающегося аргона Ag внутри переходной области щелевидной поры шириной  $H = 60$  с  $Q_{h=1} = 5$  и дальностью  $h^* = 9$  при  $T = 126$  К. На рис. 3а показаны профили плотности  $\vartheta_{hq}$  поперек поры (по монослоям  $h$ ) в монослоях  $q$  (номер кривой на рис. 3а соответствует номеру монослоя  $q$ ). На рис. 3б показаны профили плотности  $\vartheta_{qh}$  вдоль поры (по монослоям  $q$ ) в монослоях  $h = 1$  (кривая 1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 7 (6), 9 (7), 12 (8), 18 (9), 24 (10), 28–30 (11).

На рис. 3а показано, как изменяется плотность флюида от стенки поры  $h = 1$  до ее центра  $h = 30$  в монослоях  $q$  переходной области флюида жидкость–пар шириной  $L = 11$  (здесь кривая  $q = 1$  – профиль плотности жидкость–твердое тело, а кривая  $q = L$  – профиль плотности пар–твердое тело). В области пленки (примерно до пяти монослоев) все профили практически сливаются в

Таблица 1. Свойства сосуществующих фаз

$H$	$L$	$\kappa_{\text{liq}}$	$\kappa_{\text{vap}}$	$-\ln(a_0P)$	$\theta_{H/2}^{\text{liq}}$	$\theta_{H/2}^{\text{vap}}$
Объем	11	—	—	2.8333	0.849	0.151
5000	11	11	16	2.8333	0.849	0.151
3000	11	11	16	2.8334	0.849	0.151
1300	11	11	16	2.8335	0.849	0.151
1000	11	11	16	2.8336	0.849	0.151
700	11	11	16	2.8337	0.849	0.151
500	11	11	16	2.8339	0.849	0.151
300	11	11	16	2.8340	0.849	0.151
200	11	11	16	2.8342	0.849	0.151
160	11	11	16	2.8356	0.848	0.150
100	11	11	16	2.8369	0.847	0.149
60	11	12	16	2.8400	0.847	0.149
40	10	12	14	2.8453	0.842	0.145
30	10	13	13	2.8526	0.837	0.141
14	10	7	7	2.9124	0.795	0.141
10	7	5	5	2.9822	0.733	0.191

один, а в остальной области ближе к центру поры профили плотности разветвляются, располагаясь между профилями жидкость–твердое тело (кривая  $l$ ) и пар–твердое тело (кривая  $g$ ).

На рис. 3б показано, как изменяется плотность флюида от жидкости  $q = 1$  к пару  $q = L$  в монослоях  $h$ , отсчитываемых от стенки поры  $h = 1$  к ее центру  $h = H/2$ . Внутри первых пяти монослоев (кривые 1–5) практически отсутствует градиент плотности и они представляют собой пленку на стенках поры. В дальнейших монослоях  $h > 5$  (кривые 6–11) наблюдается существенное увеличение плотности монотонно от плотности пара к плотности жидкости для соответствующих монослоев.

В монослоях  $h = 28–30$  (кривая 11) имеется общий концентрационный профиль, таким образом, эти монослои образуют собой область “объемных” значений плотности жидкости и пара и их переходной области. Из последнего следует, что ограниченное пространство (наличие стенок поры на расстоянии  $H$ ) меняет локальные плотности в переходной области жидкость–пар с приближением к центру поры даже тогда, когда плотности в объемных фазах жидкости и пара вышли на постоянную величину. Так рис. 2 показал, что при  $H = 60$  с  $Q_{h=1} = 5$ ,  $h^* = 9$  и  $T = 126$  К плотность жидкости выходит на постоянную величину, начиная с седьмого монослоя, а плотность пара, начиная с 12, но согласно рис. 3б в переходной области жидкость–пар локальные плотности выходят на постоянную величину, начиная только с 28-го монослоя.

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В ПОРЕ

В табл. 1 представлены равновесные свойства сосуществующих фаз жидкости и пара аргона Ag (плотности  $\theta_{H/2}^{\text{liq}}$  и  $\theta_{H/2}^{\text{vap}}$ , равновесная величина  $\ln(a_0P)$  и расстояние  $L$  между сосуществующими фазами в центре щелевидной поры  $h = H/2$  шириной  $H$  с  $Q_{h=1} = 5$  и  $h^* = 9$  при  $T = 126$  К для сравнения с аналогичными свойствами системы пар–жидкость в неограниченном объеме. Также в табл. 1 представлены значения ширины переходных областей жидкость–твердое тело  $\kappa_{\text{liq}}$  и пар–твердое тело  $\kappa_{\text{vap}}$ .

Согласно табл. 1 с увеличением ширины поры  $H$  от минимального значения первой достигает “объемного” значения ширина переходной области  $L$ : она принимает значение  $L = 11$  уже при  $H = 60$ . Отметим, что для нижней границы реальных мезопор [4–6] ( $H = 6$  или 7 диаметров простых адсорбатов) капиллярная конденсация отсутствует в принципе и мениск не реализуется. Затем объемные значения достигают плотности сосуществующих фаз  $\theta_{H/2}^{\text{liq}}$  и  $\theta_{H/2}^{\text{vap}}$  при  $H = 200$ . И только при  $H > 200$  к “объемному” значению стремится величина  $\ln(a_0P)$  в поре.

Данные табл. 1 иллюстрируют полученные ранее выводы о влиянии ширины поры  $H$  на давления насыщенного пара внутри нее [6]. Диапазон размеров мезопористых систем, традиционно исследуемых методами адсорбционной порометрии с характерным размером до 100 нм, следует разбить на следующие участки.

Первый участок размеров идет до  $\sim 4$  нм – в нем отсутствует петля гистерезиса и капиллярная конденсация из-за малых размеров цилиндрических каналов. Это не исключает наличие так называемых размытых фазовых переходов, проявляемых на концентрационных и температурных зависимостях для теплоемкости адсорбата. Реальным углеродным адсорбентам отвечает модель пор ограниченных полостей [27] и для них сохраняется данная классификация. Для глобулярных и других систем со сложной формой полостей, в том числе и щелевидных пор, ограниченного объема, указанная величина 4 нм должна относиться к “сквозной” части каналов.

Второй участок размеров идет от  $\sim 4$  нм до 15 нм – область, в которой размерные ограничения настолько сильно влияют на критические параметры центрального купола, что ими нельзя пренебречь, это область размеров, так называемых “узких” пор. В этой области реализуются не прямые взаимодействия между стенками за счет кооперативного поведения адсорбата. Факт зависимости критической температуры расслаивания от размера поры подтвержден всеми теоретиче-

скими методами и существующими адсорбционными измерениями.

Третий участок размеров идет от 15 до 100 нм, он включает в себя относительно широкие поры, в которых не только отсутствует перекрытие поверхностных потенциалов, но и ограниченность объема пор приводит к малым (менее 2%) отличиям для критических параметров процесса расслаивания адсорбата. В этой области происходит значительное ослабление не прямых взаимодействий стенок через фазовое состояние адсорбата.

Классификация пор по размерам [6] отражает характер кооперативного поведения адсорбата в ограниченных объемах пористых систем. Данные таблицы подтверждают принципиальную роль кооперативных взаимодействий внутри жидкости: влияние стенок на значения давления насыщенного пара распространяется на большие расстояния, хотя точность существующих адсорбционных методик недостаточна для такого учета. Фактически это диапазон размеров, когда начинает влиять гравитация. Однако, согласно, основам физической химии [28], именно величина давления насыщенного пара выступает в качестве контролера за достижение равновесия в процессах фазообразования, в том числе, и в пористых средах с образованием множественности локальных областей со своими сосуществующими фазами пар—жидкость. Кривые расслаивания, начиная от изолированных пор разной геометрии до сложных пористых систем, имеют многокупольную структуру, зависящую от энергии взаимодействия молекул между собой и со стенками поры [6].

### ЛОКАЛИЗАЦИЯ ГРАНИЦ ДВУХФАЗНОГО КОНТАКТА

По полученным молекулярным распределениям  $\{\theta_f^A\}$  флюида в щелевидной поре строятся все последующие построения в поре (изолинии плотности, эквимолекулярные поверхности, области сосуществования двух и трех фаз) и рассчитываются все физико-химические свойства.

За границу раздела фаз принимается традиционная для термодинамики эквимолекулярная поверхность, которая строится на основе профилей плотностей  $\{\theta_f^A\}$  в переходной области щелевидной поры [18, 19, 22, 26]. Положение каждой точки  $\rho_h$  эквимолекулярной поверхности внутри переходной области жидкость—пар определяется по материальному балансу в отдельных монослоях  $h$  [26]:

$$\sum_{q=1}^{\rho_h} F_{q|h}(\theta_{h,1} - \theta_{h,q}) = \sum_{q=\rho_h+1}^L F_{q|h}(\theta_{h,q} - \theta_{h,L}), \quad (4)$$

где  $F_{q|h}$  — доля узлов  $q$  в монослое  $h$ ,  $\theta_{h,q}$  — плотность в ячейке с координатами  $(h, q)$ , координатам  $(h, q)$  отвечает порядковый номер  $f$  из (1).

Процедура построения эквимолекулярной поверхности одна и та же для любой границы раздела. Для мениска пар—жидкость определяется положение монослоя, перпендикулярного к стенке поры, а для границ раздела твердое—мобильная фаза—положение монослоя параллельно стенке поры.

Таким образом, условие на положение эквимолекулярной поверхности внутри переходных областей жидкость—твердое тело с шириной  $\kappa_{\text{liq}}$  и пар—твердое тело  $\kappa_{\text{vap}}$  запишется соответственно:

$$\sum_{h=1}^{\rho_{\text{liq}}} F_{h|1}(\theta_{1,1} - \theta_{h,1}) = \sum_{h=\rho_{\text{liq}}+1}^{\kappa_{\text{liq}}} F_{h|1}(\theta_{h,1} - \theta_{H/2,1}), \quad (5a)$$

$$\sum_{h=1}^{\rho_{\text{vap}}} F_{h|L}(\theta_{1,L} - \theta_{h,L}) = \sum_{h=\rho_{\text{vap}}+1}^{\kappa_{\text{vap}}} F_{h|L}(\theta_{h,L} - \theta_{H/2,L}), \quad (5b)$$

где  $F_{h|1}$  и  $F_{h|L}$  — доля узлов  $h$  в монослое  $q = 1$  и  $L$  соответственно.

На базе рассчитанных молекулярных распределений  $\{\theta_f^A\}$  определяются координаты изолиний плотности расслаивающегося флюида в щелевидной поре. На рис. 4 построены изолинии, отвечающие плотностям от 0.2 до 0.9 с шагом 0.1 (изолиния (0.1) отсутствует в виду того, что при рассматриваемых параметрах локальные плотности во всех точках щелевидной поры выше, чем 0.1), по следующей процедуре. Осуществлялся перебор всех ячеек  $(h, q)$  от  $h = 1$  до  $(H - 1)$  и от  $q = 1$  до  $(L - 1)$  и на отрезке между центром  $f_1$  каждой выбранной ячейки  $(h, q)$  и центром соответствующей ячейки  $f_2$  по диагонали  $(h + 1, q + 1)$  фиксировалась по правилу рычага точка  $f_i$  одной изолинии, чья плотность находится между плотностями в узлах  $f_1$  и  $f_2$ .

На рис. 4 представлены изолинии плотности расслаивающегося аргона Ar в щелевидной поре шириной  $H = 30$  (рис. 4в) и 60 (рис. 4а, 4б, 4г) с потенциалом стенки поры в первом монослое  $Q_{h=1} = 0.5$  (рис. 4г) и 5 (рис. 4а–4в) и дальностью действия потенциала стенки поры до  $h^* = 2$  (рис. 4б) и 9 (рис. 4а, 4в, 4г) при  $T = 126$  К. У каждой изолинии подписана соответствующая ей плотность. Кривая с символами-квадратами — эквимолекулярная поверхность жидкость—пар, точки А и В — уровень, на котором располагаются горизонтальные эквимолекулярные поверхности пар—твердое тело и жидкость—твердое тело соответственно.

Сравнение областей определения полей рис. 4 показывает, что уменьшение  $H$  и  $Q_{h=1}$  ведет к увеличению ширины переходной области жидкость—пар  $L$ : на рис. 4в, 4г  $L = 10$  в то время, как на

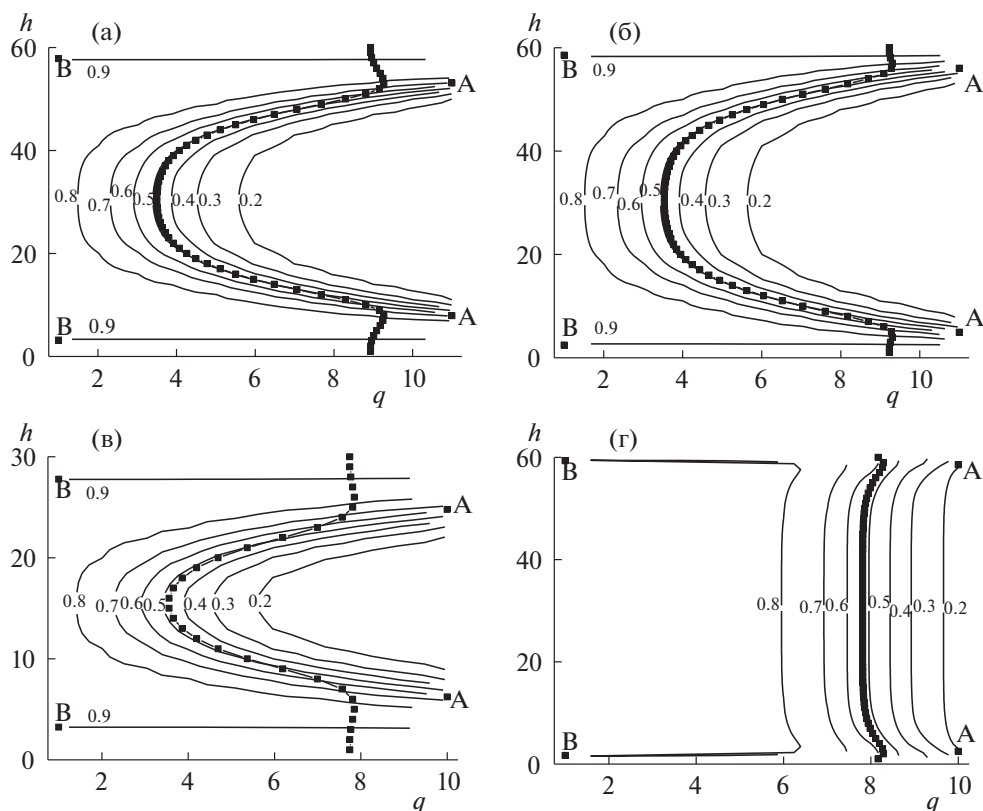


Рис. 4. Изолинии плотности расслаивающего аргона Ag в щелевидной поре. Обозначения см. текст.

рис. 4а  $L = 11$ . Изменение  $h^*$  не изменило ширину переходной области: на рис. 4б  $L = 11$  также, как и на рис. 4а.

На рис. 4а–4в видно, что из семейства изолиний плотности от 0.2 до 0.9 последняя (0.9) идет вдоль стенок, указывая на наличие пленки адсорбата у стенок пор. Пленка отсутствует на рис. 4г, на котором  $Q_{h=1} = 0.5$ , из чего следует отталкивание флюида от стенок поры. Прочие изолинии имеют вогнутый вид между жидкостью и паром в результате наличия расслаивания фаз. При  $Q_{h=1} = 0.5$  на рис. 4г изолинии вблизи стенок поры имеют обратный изгиб под действием отталкивающего потенциала стенок пор. На рис. 4а, 4б и 4г в центре поры изолинии имеют вертикальный пологий участок, что отвечает “объемному” состоянию переходной области, т.е. отсутствию градиента плотности поперек поры под действием потенциала поля стенки, в данных областях.

На рис. 4в, где малая ширина поры  $H = 30$ , вертикальный пологий участок на изолиниях в центре поры отсутствует, вследствие накладывания друг на друга косвенного влияния (через межмолекулярные взаимодействия флюида в переходной области) противоположных стенок поры на расслаивающийся флюид в переходной области в центре поры (но, тем не менее, согласно кривым

3 и б на рис. 2а влияние противоположных стенок поры не накладывается на состояние самих сосуществующих фаз, которые образуют область в центре поры, однородную по нормали к стенке). Таким образом, как это уже было показано на примере профилей плотности на рис. 3б, в переходной области жидкость–пар участок в центре поры без градиента плотности поперек поры всегда уже, чем ширина области сосуществующих фаз. С учетом изменения величины  $L$  наблюдается, что величина  $h^*$  не меняет длину вертикального пологого участка на изолиниях, а увеличение ширины  $H$  и уменьшение потенциала  $Q_{h=1}$  приводят к расширению “объемного” состояния переходной области.

На рис. 4 эквимолекулярная поверхность жидкость–пар (линия с символами-квадратами) по своей форме подобна виду изолиний и почти совпадает с изолинией (0.5), за исключением области пленки адсорбата, где эквимолекулярная поверхность с приближением к стенке имеет обратный загиб под действием поля стенки и тем самым сильно отклоняется от изолинии (0.5).

Из общего расчетного поля в щелевидной поре нужно выделить три двухфазные границы раздела пар–жидкость, твердое тело–пар, твердое тело–жидкость и область действия потенциала стенок



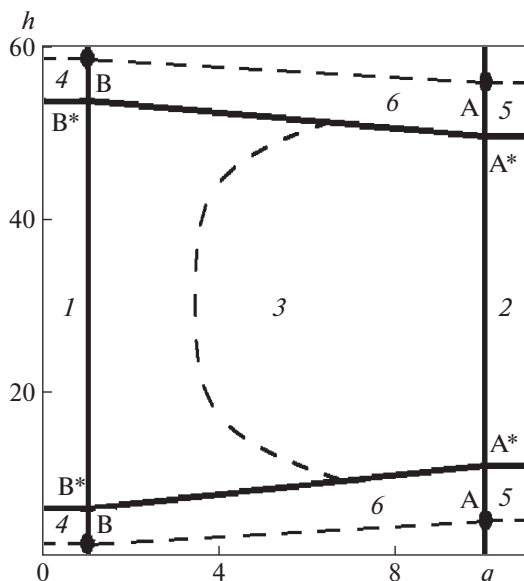


Рис. 5. Области фаз в щелевидной поре и переходные области между сосуществующими фазами и стенкой (разный масштаб по осям).

поры. Разбиение осуществляется на основе значений ширины переходных областей жидкость–твёрдое тело  $\kappa_{liq}$ , пар–твёрдое тело  $\kappa_{var}$  и жидкость–пар  $L$ .

Таким образом, на рис. 5 вся рассматриваемая область пространства внутри поры разбивается на следующие области: в центре поры жидкость (1) и пар (2) и переходная область жидкость–пар (3); у стенок поры переходная область жидкость–твёрдое тело (4) и пар–твёрдое тело (5); и между ними область действия потенциала стенки (6).

На рис. 5 жирные линии ограничивают фазы в поре. Жирные линии между областями (1) и (4), (2) и (5) располагаются на уровне значений  $\kappa_{liq}$  и  $\kappa_{var}$  и ограничивают жидкость и пар от переходной области с твёрдым телом. Ширина  $L$  определяет положение жирных линий, отделяющих жидкость и пар от переходной области между ними. Точки  $A^*$  и  $B^*$  – точки на пересечении упомянутых жирных линий на уровне  $\kappa_{var}$  и  $\kappa_{liq}$  соответственно. Жирная линия отрезка  $A^*B^*$  – условная линия, которая отделяет область адсорбционной пленки  $b$  в промежуточной области между паром и жидкостью – она получена линейной интерполяцией между значениями соответствующими  $\kappa_{liq}$  и  $\kappa_{var}$ . Эта адпленка отделяет двухфазную область 3 жидкость–пар от области трехфазности жидкость–пар–твёрдое тело 6. Пунктирные линии – эквимолекулярные поверхности раздела.

Между жидкостью и паром в области (3) эквимолекулярная поверхность имеет форму дуги. Между твёрдым телом и жидкостью в области (4) эквимолекулярная поверхность проходит гори-

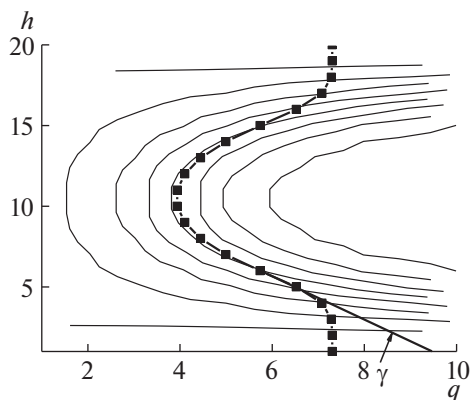


Рис. 6. Схема контактного угла  $\gamma$  мениска в переходной области поры.

зонтальной прямой через точку В. Между твёрдым телом и паром в области (5) эквимолекулярная поверхность проходит горизонтальной прямой через точку А. Отрезок АВ – условная граница, отделяющая область сосуществования двух фаз от области действия потенциала стенки, построенная по эквимолекулярным границам пар–твёрдое тело и жидкость–твёрдое тело, т.е. через точки А и В соответственно.

### КОНТАКТНЫЙ УГОЛ ПАРО-ЖИДКОСТНОГО МЕНИСКА У СТЕНКИ ПОРЫ

Использованная модель флюида в щелевидной поре позволяет изучить область трехфазного или трехагрегатного контакта на микроскопической шкале, формирующей угол  $\gamma$  как функцию от ширины поры и потенциала ее стенок. На рис. 6 показана схема переходной области поры шириной  $H = 20$ , на которой определен контактный угол  $\gamma$  мениска со стенкой поры.

Величина контактного угла на рис. 6 определялась по наклону эквимолекулярной поверхности жидкость–пар в ближайшем к стенке поры монослое  $h_\gamma$ , в котором отсутствует еще действие потенциала стенки поры, приводящее к обратному изгибу эквимолекулярной поверхности. Проводилась линейная экстраполяция участка эквимолекулярной поверхности в монослое  $h_\gamma$  до стенки поры и определялся угол наклона экстраполированной прямой к стенке поры. Если эквимолекулярная поверхность жидкость–пар изгибается вокруг пара, то наклон угла  $\gamma$  принимался за положительный,  $\gamma > 0$ . В противном случае, если эквимолекулярная поверхность жидкость–пар изгибается вокруг жидкости, то наклон угла  $\gamma$  считался отрицательным,  $\gamma < 0$ .

В таблицах ниже выписаны величины контактного угла  $\gamma$  мениска аргона  $Ag$  и соответству-

**Таблица 2.** Зависимость контактного угла  $\gamma$  мениска в щелевидной поре от  $H$ 

$H$	160	100	60	40	30	14	10
$h_\gamma$	13	13	12	10	9	5	4
$\text{tg}\gamma$	2.76	2.22	1.62	1.40	1.22	1.99	7.35

**Таблица 3.** Зависимость контактного угла  $\gamma$  мениска в щелевидной поре от  $Q_{h=1}$ 

$Q_{h=1}$	9.24	7	5	4	3	2	1	0.5	0.2
$h_\gamma$	18	18	12	11	11	10	9	4	3
$\text{tg}\gamma$	4.33	4.33	1.62	1.62	1.63	1.65	1.69	12.21	-1.68
$\kappa_{\text{liq}}$	12	12	12	12	12	10	9	7	9
$\kappa_{\text{vap}}$	22	22	16	16	16	16	12	9	6

ющий монослой  $h_\gamma$ , в котором был определен угол  $\gamma$ , и значения ширины переходных областей жидкость–твердое тело  $\kappa_{\text{liq}}$  и пар–твердое тело  $\kappa_{\text{vap}}$  (данные  $\kappa_{\text{liq}}$  и  $\kappa_{\text{vap}}$  при варьировании  $H$  имеются в табл. 1) в щелевидной поре с  $Q_{h=1} = 5$  при варьировании  $H$  (см. табл. 2) и с  $H = 60$  при варьировании  $Q_{h=1}$  (см. табл. 3) и  $h^* = 9$  при  $T = 126$  К.

Согласно табл. 2 получено, что величина угла  $\gamma$  (показан тангенс угла) сначала убывает с уменьшением ширины поры  $H$  от больших значений ( $H = 160$ ), а затем возрастает с приближением ширины поры  $H$  к минимальным значениям (от  $H = 30$  до  $H = 10$ ).

Согласно табл. 3 величина контактного угла  $\gamma$  практически постоянна при больших значениях потенциала стенок пор и равна  $\text{tg}\gamma = 4.33$ , с уменьшением потенциала до  $Q_{h=1} = 5$  угол  $\gamma$  резко сокращается и далее он возрастает с приближением величины  $Q_{h=1}$  к значениям, приводящим к отталкиванию флюида в щелевидной поре от ее стенок (от  $Q_{h=1} = 5$  до  $Q_{h=1} = 0.2$ ). При эффективно “отталкивающих” потенциалах стенок  $Q_{h=1} = 0.5$  и  $0.2$  угол  $\gamma$  сначала велик, так как мениск уже стремится изогнуться в обратную сторону, как, например, при  $Q_{h=1} = 0.5$ , а затем при  $Q_{h=1} = 0.2$  меняется наклон угла  $\gamma$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В щелевидной поре из условия однородности фаз выделены границы сосуществующих фаз жидкости и пара с переходными областями жидкость–твердое тело шириной  $\kappa_{\text{liq}}$ , пар–твердое тело шириной  $\kappa_{\text{vap}}$  и жидкость–пар шириной  $L$ . Притяжение адсорбата к стенкам поры образует пленки из адсорбированного флюида с близкой к однородной плотностью. Значения ширины переходных областей жидкость–твердое тело  $\kappa_{\text{liq}}$  и

пар–твердое тело  $\kappa_{\text{vap}}$  возрастают с ростом потенциала стенки поры  $Q_{h=1}$  и увеличением дальности действия этого потенциала  $h^*$ . Уменьшение ширины поры  $H$  приводит к увеличению  $\kappa_{\text{liq}}$  и убыванию  $\kappa_{\text{vap}}$ . Ширина переходной области жидкость–пар  $L$  растет с уменьшением  $h^*$ ,  $H$  и  $Q_{h=1}$ .

Увеличение ширины поры  $H$  и уменьшение потенциала поля стенок поры  $Q_{h=1}$  и его дальности действия  $h^*$  приводят к увеличению области “объемного” состояния сосуществующих фаз. С увеличением ширины поры  $H$  от малых значений первой достигает “объемного” значения ширина переходной области  $L$ : она принимает значение  $L = 11$  уже при  $H = 60$ . Затем приходят плотности сосуществующих фаз  $\theta_{H/2}^{\text{liq}}$  и  $\theta_{H/2}^{\text{vap}}$  к соответствующим значениям в объеме при  $H = 200$ . И только при  $H > 200$  свое “объемное” значение достигает величина  $\ln(a_0P)$  в поре.

Использованная модель флюида в щелевидной поре позволяет изучить границу трехфазного контакта на микроскопической шкале, дающей угол контакта  $\gamma$  как функцию от ширины поры и потенциала ее стенок. Величина угла  $\gamma$  убывает с уменьшением ширины поры  $H$  от больших значений ( $H = 160$ ), а затем возрастает с приближением ширины поры  $H$  к минимальным значениям (от  $H = 30$  до  $H = 10$ ). Получено, что величина контактного угла  $\gamma$  немонотонно меняется при уменьшении ширины поры и энергии связи со стенкой поры, причем возможно его резкое увеличение и смена знака. Проведенные расчеты показывают, что микроскопическая модель позволяет определять трехфазные контактные углы на микроуровне непосредственно из знания потенциальных функций и молекулярных распределений молекул без использования данных о поверхностных натяжениях, активно используемых в термодинамических построениях [3–5, 16–19, 25].

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ, 1954.
2. Carman P.C. Flow of gases through porous media. London: Butterworths, 1956.
3. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
5. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
6. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.

7. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
8. *Радушкевич Л.В.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
9. *Чизмаджев Ю.А. и др.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
10. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
11. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
12. *Мэйсон Э., Малинаукас А.* Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир. 1986. 200 с.
13. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974
14. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
15. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
16. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
17. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
18. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
19. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
20. *Хилл Т.* Катализ, вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276.
21. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Изв. Академии наук. Сер. Химическая. 2008. № 1. С. 18.
22. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
23. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
24. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
25. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
26. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
27. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 3. С. 255.
28. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 773 с.