## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12+536.77

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕНИСКОВ ПАР-ЖИДКОСТЬ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

## © 2021 г. Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

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

\**e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 12.03.2020 г. После доработки 12.03.2020 г. Принята к публикации 14.04.2020 г.

Изложена методика расчета поверхностного натяжения (ПН) менисков пар—жидкость в пористых телах на базе микроскопической модели решетного газа (МРГ). Идеи этой модели использованы для описания двухуровневой структурной модели мезопористых тел и расчета распределений адсорбата в заданной структуре адсорбента. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения, связанных между собой пор разного типа и размера. На молекулярном уровне МРГ позволяет равноточно описывать молекулярные распределения адсорбата в сосуществующих фазах пара и жидкости и на границе раздела между ними. Расчет ПН проводится через локальный избыток свободной энергии, обусловленного границами раздела пар—жидкость внутри пор. Рассчитываемые ПН характеризуют пространственное распределение мобильных фаз в пористых системах. Возможность получения локальной информации о ПН, отражающей размерные и энергетические особенности пористых систем, значительно превосходит возможности термодинамического подхода.

*Ключевые слова:* пористая система, адсорбция, микроскопическая теория, модель решеточного газа, поверхностное натяжение пар—жидкость

**DOI:** 10.31857/S0044453721040257

Внутри пористых адсорбентов затруднены прямые измерения всех характеристик, поэтому требуется разработка достаточно точной теории, обеспечиваюшей надежное моделирование свойств системы адсорбент-адсорбат. Моделирование равновесных и динамических процессов распределения адсорбата в полидисперсных материалах (адсорбентах, катализаторах, мембранах, композитах и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [1–9], может помочь в интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Такая информация относится к системе в целом, и ее интерпретация неоднозначна.

Цель работы — изложить методику расчета поверхностного натяжения (ПН) менисков пар жидкость в пористых телах. Знание ПН нужно для моделирования процессов переносов мобильной фазы в пористых системах, анализа эффектов адсорбционного гистерезиса, а также для анализа взаимосвязи между контактными углами на границе трехагрегатных систем внутри пор и на открытых поверхностях [5, 10–12]. В работе рассматриваются мезопористые системы, в которых возможно расслоение мобильной фазы на пар и жидкость при понижении температуры или изменении общей плотности системы (в микропорах расслаивание флюида отсутствует). Достаточно ограничиться анализом влияния межмолекулярных взаимодействий между компонентами трех фаз и не учитывать силы гравитации. Для реализации менисков необходимо наличие расслаивания мобильного флюида внутри пор.

Обсуждается подход с позиции молекулярнокинетической теории, описывающей объемные состояния трехагрегатных систем, а также их границ, на базе дискретной модели решеточного газа (МРГ) [13–16]. Для простоты принято, что компоненты трех агрегатных состояний имеют соизмеримые по размеру компоненты, и теория учитывает межмолекулярные взаимодействия в квазихимическом приближении (КХП), описывающем прямые корреляций. Теория является единственной, которая гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз.

Ранее получено [15], что совместное действие поверхностного потенциала и межмолекулярных взаимодействий формирует подобласти общей пористой системы, в которых реализуются фазо-

вые переходы первого рода [13, 14, 17]. Поверхностный потенциал стенок стремится стратифицировать молекулы адсорбата по двумерным подобластям общего пространства, чтобы сформировать фазы примерно одинаковой плотности в этих двумерных подобластях с одинаковым потенциалом. Диаграммы расслаивания в микронеоднородных системах характеризуются множественностью фазовых переходов первого рода пар-жидкость [15, 18]. Каждой кривой расслаивания отвечает своя критическая точка. Вид и число кривых расслаивания, а также параметры критических точек адсорбционных систем определяются поверхностным потенциалом, зависящим от состава и строения неоднородных поверхностей адсорбента [15, 18]. Это относится к адсорбции, как на открытых неоднородных поверхностях, так и внутри пористых тел.

Методика расчета ПН пар-жилкость состоит из следующих этапов: 1) формулировка структурной модели исследуемого образца, 2) расчет локальных изотерм для разных участков неоднородной системы как функции внешнего давления адсорбтива, 3) расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью структурных функций распределений (ФР) узлов разного типа, 4) выявление областей конденсации адсорбата внутри разных участков пор и нахождение сосуществующих плотностей пара и жидкости, 5) расчет плотностей в переходных областях между выявленными фазами пар-жидкость внутри каждого типа пор, 6) расчет локальных значений поверхностного натяжения менисков пар-жидкость. Для изложения методики расчетов ПН ограничимся простейшей версией МРГ с жесткой решеточной структурой.

Первый этап. В работе [19] была предложена двухуровневая структурная модель для пористых систем: надмолекулярный уровень отражал тип пор и их распределение по размерам, включая учет неоднородности стенок пор в сочленениях пор разного типа, а также их связанность через парные структурные  $\Phi P$ . Масштаб  $L_2$  относится к надмолекулярному уровню ( $\lambda = L_1 \ll L_2 \ll L_3$ , где  $\lambda$  – размер адсорбата,  $L_3$  – размер образца). Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером Н определенной геометрии (щелевидные, цилиндрические и сферические), где *H* – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). Размеры моделей щелей или цилиндров не могут быть бесконечными, и требуется явное задание конечной протяженности по разным осям. В общем случае  $H \leq L_2$ . При H = L пора занимает весь рассматриваемый участок. При H = 0 пора отсутствует, что

позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком *q*.

Зададим надмолекулярную структуру ФР:  $F_q$  – характеризует долю участков типа q, и  $F_{qp}$  – характеризует вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p,  $\sum_{p} F_{qp} = F_q$ ,  $1 \le q$ ,  $p \le t$ , где t – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию  $H_{qp}$  – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении),  $F_{qp} = F_q H_{qp}$ , причем  $\sum_{p} H_{qp} = 1$ . Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g, где  $F_{q,f}$  – доля узлов типа f для поры типа q,  $\sum_{f}^{t(q)} F_{q,f} = F_q$ , где t(q) – число типов узлов q, f и p, g. Их отношение определяет условные вероятности  $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g}/F_{q,f}$  нахождения узла p, g рядом с узлом  $q, f, \sum_{g=1}^{t(p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$ .

Будем для конкретности рассматривать ограниченные поры с выделенными длинными осями: прямоугольные параллелепипеды (сокращено "щель") и цилиндры. Обозначим общую длину поры через L<sub>a</sub>, где q – символ типа поры. Пусть центральная ось поры обозначается символом  $\xi$ . Координаты узлов вдоль оси ξ меняются от 1 до  $L_q$ ,  $1 \le \xi \le L_q$ , и символ  $\xi$  отражает сечение поры. Символ узла f является векторным (кроме символа  $\xi$ ): узел имеет две координаты для "щели" (f =h и  $\psi$ , где h – номер монослоя в одном из направлений сечения поры,  $1 \le h \le H_q$ , перпендикулярном длинной центральной оси  $\xi$ ,  $\psi$  – номер монослоя в другом направлении сечения поры, 1 ≤  $\leq \psi \leq \psi_a$ ) и для цилиндра (f = R и u, где R – радиус цилиндрического монослоя, и – номер оси параллельной главной оси поры, находящейся в этом монослое,  $0 \le R \le R_a$ ). Для глобулярных структур символ f отражает специфику этих геометрий [15].

Второй этап — описание молекулярных распределений по неоднородным узлам общей системы в МРГ отражает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение узла разными молекулами, и взаимодействия между ними в КХП. Для каждого узла типа  $f, 1 \le f \le t(q)$ , участка q имеется своя вероятность заполнения  $\theta_{q,f}$ . Узел q, f характеризуется локальной константой Генри  $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp \beta Q_{q,f}$ ,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $Q_{q,f}$  — энергия связи молекулы со стенками поры, она выражается через параметр взаимодействия адсорбат—адсорбент,  $k_B$  — константа Больцмана. Расчет локальных заполнений узлов разных групп  $\theta_{q,f}$  с

учетом энергетической неоднородности узлов решетки и взаимодействия между ближайшими соседями проводится по формулам [15, 18]:

$$a_{q,f}P_{A} = \theta_{q,f}\Lambda_{q,f}/(1 - \theta_{q,f}),$$

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{p,g} (1 + x_{q,f;p,g}^{AA} t_{q,f;p,g}^{A})^{d_{q,f;p,g}},$$

$$x_{q,f;p,g} = \exp(-\beta \epsilon_{q,f;p,g}^{AA}) - 1,$$
(1)

$$t_{q,f;p,g}^{AA} = 2\theta_{p,g} / [\delta_{q,f;p,g} + b_{q,f;p,g}],$$

$$\delta_{q,f;p,g} = 1 + x_{q,f;p,g} (1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,g}),$$

$$b_{q,f;p,g} = (\delta_{q,f;p,g}^{2} + 4x_{q,f;p,g} \theta_{q,f} \theta_{p,g})^{1/2},$$
(2)

где  $P_A$  – давление адсорбтива, функция  $\Lambda_{q,f}$  учитывает неидеальность адсорбционной системы в КХП. Индекс p, g пробегает всех соседей  $z_{q,f}$  узла q, f внутри поры,  $d_{q,f;p,g} = z_{q,f}H_{q,f;p,g}$  при реализации слоевых распределения узлов разного типа. Функции  $t_{q,f;p,g}^{AA}$  – условная вероятность нахождения частицы A в узле и p, g рядом с частицей A в узле q, f, рассчитанная в КХП. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения:  $\theta_{qp,fg}^{AA} + q_{qp,fg}^{AV} = \theta_{q,f} \equiv \theta_{q,f}^{A}$  и  $\theta_{qp,fg}^{VA} + \theta_{qp,fg}^{V} = \theta_{q,f}^{V} = 1 - \theta_{q,f}$  (индекс V означает вакансию – свободный узел); а также  $\theta_{q,f}^{A} + \theta_{q,f}^{V} = 1$ . Равновесное распределение частиц по узлам разного типа  $\theta_{q,f}$  находилось из системы уравнений (1), (2) задавая  $\theta$  итерационным методом Ньютона (точность решения этой системы не менее чем 0.1%).

Нахождение функции  $\theta_{q,f}$  позволяет рассчитать свободную энергию системы:

$$F = F_{\text{lat}} + F_{\text{vib}} + F_{\text{tr}} = \sum_{q,f=1}^{t} F_{q,f} F_{q,f}(v),$$

$$F_{q,f}(v) = F_{q,f}^{\text{lat}} + F_{q,f}^{\text{vib}} + F_{q,f}^{\text{tr}},$$
(3)

где  $F_{q,f}(v)$  — локальная свободная энергия ячейки  $v_{q,f}$ , ее слагаемые описывают решеточные вклады  $F_{\text{lat}}$  и вклады колебательного  $F_{\text{vib}}$  и поступательно-го  $F_{\text{tr}}$  движения компонентов в каждом из слоев неоднородной области  $q, f; F_{q,f}^{\text{lat}} = E_{q,f}^{\text{pot}} - TS_{q,f}^{\text{lat}}$ , где формулы для потенциальной энергии и энтропии неоднородных слоев, а также  $F_{q,f}^{\text{vib}}$  и  $F_{q,f}^{\text{tr}}$  приведены в работах [20, 21].

**Третий этап** — расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью двухуровневых структурных ФР узлов разного типа, введенных на этапе 1. Этот этап необходим для сравнения с экспериментально наблюдаемой изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции  $\theta(P_A)$  запишется как

$$\Theta(P_A) = \sum_{q,f=1}^t F_{q,f} \Theta_{q,f}(P_A).$$
(4)

Четвертый этап связан с выявлением областей конденсации адсорбата внутри разных участков пор и нахождением сосуществующих плотностей пара и жидкости при данной температуре. Анализируются поры всех типов q, f — в каждой из них на локальных изотермах проверяется наличие петли типа ван-дер-Ваальса, и для нее строится своя секущая [10—12]. Оценки минимальных размеров пор некоторых простых геометрий, в которых реализуется расслаивание адсорбата, рассмотрены в [22]. Здесь также опущены вопросы о введении калибровочных функций двух видов (для двух- или трехмерных решеток и размерных эффектов) для повышения точности описания фазового состояния систем [15].

Средние плотности сосуществующих паровой  $\theta_{q,f}^{\text{vap}}$  и жидкой  $\theta_{q,f}^{\text{liq}}$  фаз адсорбата в порах q, f определяются с помощью построения Максвелла [13— 15]. Среднему значению плотности пара соответствуют множество величин локальных плотностей  $\theta_{q,f}^{\text{vap}}(h,\psi)$ . Для конкретности рассматриваем "щель", в которой выделяется ее площадь перпендикулярная оси, содержащая число узлов  $M(q, h, \psi)$  в данном сечении поры  $\xi$  (аналогично для жидкости). Этим выделяются двухфазные локальные области  $\theta_{q,f}^{\text{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\text{liq}}$ . Из общего множества пор отделяются поры, в которых реализуются мениски пар-жидкость (это формирует множества  $q, f^*$ ), или внутри пор будут однофазные твердое-пар или твердое-жидкость системы. Сами стенки пор могут быть сложными: неоднородными по составу поверхности и ее структуре (шероховатость). Если области по в соизмеримы с условиями заполнения пор разного размера, то купола кривых расслаивания будут искривлены [15].

На пятом этапе для каждой петли ван-дер-Ваальса из множества  $q, f^*$  проводится расчет переходных областей между выявленными фазами пар-жидкость внутри данного типа пор  $\theta_{q,f}^{\mathrm{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\mathrm{liq}}$ . Этот этап требует расширения на единицу размерности структурных ФР этапа 1, чтобы отразить переходную область мениска между двумя мобильными фазами внутри рассматриваемой поры q, f вдоль длинной оси  $\xi$ , т.е. выделим сечения переходной области, нумеруемые от 1 до L. Решение системы уравнений для изотерм второго этапа (1), (2) на расширенном множестве узлов внутри переходной области осуществляется при фиксированных локальных плотностях сосуществующих фаз  $\{\theta_{a,f}^{vap}(1)\}$ И  $\{\theta_{a,f}^{\text{liq}}(L)\}$  из пункта 4. Это решение формирует поле плотностей в промежуточной области  $\theta_{q,f}(\xi) \equiv \theta_{q,h,\psi}(\xi)$ , где символ оси  $\xi$  нумерует сечения поры вдоль ее стенок от жидкости  $\xi = 1$  к пару  $\xi = L$ . Величина L находится итерационным путем последовательного ее увеличения при условии  $\Delta F/\Delta L \rightarrow 0$ , где  $\Delta F$  – приращение свободной энергии (3) во всей переходной области жидкость–пар, и  $\Delta L = 1$  (так как L дискретная величина). Уравнения для изотерм (1) и (2) обеспечивают постоянство химического потенциала во всей системе, исключающие какие-либо ее метастабильные состояния.

Шестой этап включает в себя расчет локального ПН менисков пар—жидкость в каждой точке  $(q, h, \psi(\xi))$  переходной области мениска по найденным величинам концентрационных полей  $\theta_{q,f}(\xi)$  пункта 5 [23–26]. Локальное ПН определяется через локальные избыточные значения свободной энергии (3), как в макросистемах [27],

$$\sigma_{q,h,\psi}(\xi)A_{l} = \sum_{\xi=2}^{\rho_{e}} [\pi_{q,h,\psi}(1) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)] + \sum_{\xi=\rho_{e}+1}^{L-1} [\pi_{q,h,\psi}(L) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)],$$
(5)

где  $A_1$  — площадь внутри ячейки, к которой относится рассчитываемая величина локального ПН [23],  $\rho_e$  — положение эквимолекулярной поверхности в сечении  $\xi$  для оси  $\psi$  параллельной центральной оси поры q, f. Она находится из уравнения материального баланса вдоль оси  $\psi$ :

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(1) - \theta_{q,h,\psi}(\xi)) =$$

$$= \sum_{q=\rho_e+1}^{L} F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(\xi) - \theta_{q,h,\psi}(L)),$$
(6)

где функция  $F_{q,h,\psi}(\xi)$  является обобщением функции этапа 1 для описания распределенной модели ячеек вдоль оси  $\psi$  по узлам *сечений*  $\xi$  *для* группы узлов *f* поры *q*.

Величина локального давления  $\pi_{q,h,\psi}(\xi)$  в (5) для сечения  $\xi$  точки  $q, h, \psi(\xi)$  выражается как

$$\pi_{q,h,\psi}(\xi)v_{q,f}^{0} = -kT \ln \theta_{q,h,\psi}^{V}(\xi) - \frac{kT}{2} \sum_{g \in z_{q,f}(\xi)} \ln[\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi}^{V}(\xi\xi')/\theta_{q,h,\psi}^{V}(\xi)\theta_{p,g,\psi}^{V}(\xi')],$$
<sup>(7)</sup>

где символ *g* пробегает всех ближайших соседей узла *h*,  $\psi$  из сечения  $\xi$  в поре *q* по сечениям  $\xi$  и  $\xi'$ ;  $\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi'}^{VV}(\xi\xi')$  — парная функция для узлов *q*, *h*,  $\psi$ ,  $\xi$  и *p*, *g*,  $\psi'$ ,  $\xi'$ .

Локальные ПН (5), зависящие от символов  $q, h, \psi(\xi)$ , построены на общем множестве кон-

центрационных плотностей  $\theta_{q,f}(\xi)$ . Из них можно составить выражения для традиционных простых геометрий границ капель или площади плоской границы (см. [23–26]).

Сочленения. Положение мениска внутри пор зависит от размера пор и свойств их стенок [15]. Выше рассмотрен случай мениска вдали от их обоих концов длинных ограниченных по размеру пор. Наиболее распространенным является случай, когда мениск существует на границе между соседними порами разной ширины в окрестности их сочленения. Этот случай является характерным в системе пор разного размера: величина лавления насышенного пара зависит от ширины поры [1, 5, 10, 11, 15] – сначала заполняются наиболее узкие поры, а затем широкие. Для участков сочленений вводятся свои области (число разных типов сочленений обозначим через t(qp)). В них следует формировать свои типы неоднородных типов узлов, как например, между цилиндрами и сферами в системе сфероцилиндров [15]. Однако из-за их малого размера в них не может существовать "собственное" расслаивание фаз, поэтому мениск в них является следствием условий конденсаций между соседними порами.

Специфика сочленений важна для отражения связанности между порами внутри образца. В случае полного химического равновесия можно применять уравнения на локальные изотермы (1), связанные с внешним давлением. В ограниченных по размеру порах без связи с внешним объемом, локальные равновесия относятся к группе связанных между собой пор. В отсутствие связи с внешней средой играет роль общее количество вещества внутри замкнутых пор — это влияет на вид и место положение мениска, и на его локальные значения ПН. В малых по объему замкнутых порах при расчете ПН следует учитывать флуктуационные эффекты [16].

Также возможно наличие мениска между изгибами длинных пор примерно одинакового диаметра из-за изменения структуры стенок (и их коэффициентов Генри) около мест изгибов [28–30]: специфику сочленений отражают области изгибов пор.

Обсуждение. Задача расчета ПН для менисков пар—жидкость состоит из двух частей: расчет локальных распределений адсорбата (этапы 1–3) и собственно расчет локальных равновесных величин ПН (этапы 4–6). Предложенная методика дает способ расчета локальных ПН  $\sigma_{loc}$  для менисков пар—жидкость в пористых системах на базе молекулярных распределений адсорбата, получаемых из микроскопической теории (они ищутся на базе молекулярных потенциалов из решения уравнений (1)). Эти распределения формируют на микроуровне границу раздела фаз. Информация о ПН дает представление о пространствен-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

ном распределении фаз в пористых системах. Методика позволяет получить среднюю величину ПН  $\sigma$ , которая нужна для сравнения с экспериментом, и ее локальные изменения  $\sigma_{loc}$  в зависимости от физических свойств системы. Отличие теоретической информации от термодинамической заключается в ее более детальном характере, отражающем размерные и энергетические особенности системы.

Традиционной проблемой оценки ПН является учет шероховатости твердого тела [10]. Реальная поверхность обладает химической и структурной неоднородностью, включая разные уровни ее шероховатости. Сложная геометрия стенок пор всегда является следствием их неравновесного состояния по отношению к адсорбату. В термодинамике шероховатость учитывается эффективным способом через понятие отношения площадей реальной и наблюдаемой поверхности [31]. Это вносит эмпирический параметр в оценку площадей и саму величину ПН. (Учет шероховатости стенок в щелевидных порах обсуждается в работе [32].)

Упростить учет шероховатости можно в интегральной оценке величины избыточной свободной энергии некоторой области границы вблизи мениска по отношению к свободной энергии фаз пара и жидкости внутри поры (информация этапа 4) при выбранной плоскости сечения поры. Этот подход является альтернативным традиционному методу определения ПН через эквимолекулярную поверхность раздела фаз [27]. Он позволяет оценивать средние значения ПН для любых сложных геометрий пор и их стенок.

Построенные уравнения дают также возможность расчета локальных значений ПН твердое– флюид (пар или жидкость) в разных порах. Способ расчета ПН твердое–флюид обсуждается в работе [26]. По существующей традиции такие ПН практические не используются в адсорбентах, хотя они и важны для анализа поведения тонких пленок вне пористых систем. С другой стороны, без этих величин ПН нельзя обсуждать величины контактных углов менисков в порах.

Помимо указанных трех видов ПН на открытых поверхностях активно обсуждается вопрос о расчете линейного натяжения между тремя агрегатными состояниями [33–36], чтобы уточнить описание свойств трехагрегатных систем. Такая же постановка задачи, естественно, возникает и для менисков в поре. Вопрос о путях выделения линейного натяжения для менисков в порах требует своей разработки.

В заключение отметим пути повышения точности моделирования: 1) Приближенный учет корреляций в КХП (2) завышает значения критической температуры. Для ее уточнения в ограниченных по размерам порах необходимо использо-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

вать калибровочные функции с учетом размерных эффектов [15]. 2) Система уравнений (1) и (2) при использовании мягкой структуры МРГ должна быть дополнена уравнениями на изменения длин связей, отражающими локальные механические равновесия [24, 25, 37]. Это меняет решение этой системы, но сохраняет данную методику на остальных этапах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
- 2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 513 с.
- 3. *Радушкевич Л.В.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
- 4. Моделирование пористых материалов. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. 190 с.
- 5. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
- Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. 158 с.
- 7. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
- 8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
- Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New-York–London–Sydney– Toronto: Wiley, 1975.)
- Грег К., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир. 1984. [Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.]
- 12. *Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. С. 416.
- 13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.*, Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1991)
- 15. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.*, Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2017)
- Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K.

Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019)

- 17. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973.
- 18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1829.
- 19. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН, сер. химич. 2003. № 4. С. 827.
- 20. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 1032.
- 21. Товбин Ю.К. // Там же. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
- 22. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Изв. АН. Сер. химич. 2008. № 1. С. 18.
- Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
- 24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
- 25. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
- 26. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.

- 27. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- Gogotsi Y., Naguib N., Libera J.A. // Chem. Phys. Letters. 2002. V. 365. P. 354.
- Gogotsi Y., Libera J.A., Yazicioglu A.G., Megaridis C.M. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 633. 2001 Materials Research Society, A7.4.1.
- Megaridis C.M., Yazicioglu A.G., Libera J.A., Gogotsi Y. // Physics of Fluids. 2002. V. 14. No. 2. L5.
- 31. Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
- 32. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. В печати.
- Rafael T. // Surface Science Letters. 2008. V. 602. P. 108.
- 34. Drelich J. // Colloids and Surf. A. 1996. V. 116. P. 43.
- 35. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanenko D.V. // Colloids and Surf. A. 2004. V. 250. P. 263.
- Berg J.K., Weber C.M., Riegler H. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. No. 7. P. 07613.
- 37. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.