

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

АНАЛИЗ САМОСОГЛАСОВАННОГО ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ МЕНИСКОВ И РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ

© 2020 г. Е. С. Зайцева¹, Е. Е. Гвоздева¹, Ю. К. Товбин^{1, *}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 27.12.2019 г.

Принята к публикации 09.01.2020 г.

Исследовано распределение плотности адсорбата внутри переходной области межфазной границы жидкость–пар в щелевидной поре, в которой плотность вещества меняется как по ширине поры, так и вдоль переходной области между паром и жидкостью. Равновесные молекулярные распределения на границе фаз описаны в рамках дискретно-континуальной молекулярной теории в квази-химическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард–Джонса. Установлена самосогласованность описания шероховатого профиля мениска с помощью кинетических (через равенство рассчитываемых скоростей десорбции и конденсации) и равновесных уравнений. Рассмотрена вероятность образования перемычки жидкой фазы между стенками поры в щелевидных пористых системах в зависимости от длины участка, ширины поры и энергетики стенок.

Ключевые слова: молекулярная теория, адсорбция, пористые системы, расслаивание в порах, мениск пар–жидкость, скорости адсорбции, скорости десорбции, перемычки

DOI: 10.31857/S0044185620060261

ВВЕДЕНИЕ

Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах равновесной адсорбции и процессах переноса через них веществ [1–12]. Данные процессы являются многофакторными: на характеристики адсорбции влияют не только температуры и вид системы адсорбат–адсорбент, но структурные параметры пористого материала, отражающие ширину пор, их протяженности и наличие искажений в геометрии пор от традиционных идеальных структур. В последнее время при изучении свойств системы адсорбат–адсорбент активную роль играют методы моделирования на основе информации о межчастичных потенциальных функциях [12–15].

В данной работе обсуждаются два вопроса микроскопического моделирования адсорбции в щелевидных порах с формированием мениска переходной областью “пар в поре”–“жидкость в поре”, которые ранее не исследовались. Первый вопрос о самосогласованности описания мениска поры с позиций равновесной теории и с точки зрения динамических процессов переноса по разным механизмам. Концепция *самосогласованного*

описания скоростей кинетических процессов и равновесия в неидеальных и неоднородных системах является ключевой для взаимосвязи равновесия и кинетики, как предельного перехода по времени. Она означает, что из условия равенства скоростей в прямом и обратном направлениях элементарной реакции должны вытекать уравнения равновесного распределения молекул в реакционной системе [16–19]. В кинетической теории газов такая проверка является обязательной для всех предлагаемых новых подходов [20, 21]. В конденсированных фазах такая проверка не проводилась по разным причинам, в первую очередь, связанную с необходимостью иметь локальное уравнение состояния в плотных жидких, адсорбционных и твердых фазах. Сейчас для конденсированных фаз разработаны подходы построения уравнения состояния [16–19].

Второй вопрос о вероятности образования перемычек, которые представляют собой некоторую часть плотной (жидкой) фазы, окруженной с двух сторон менисками. Они формируются внутри пористых тел в ходе относительно резких изменений состояний вещества при варьировании температуры или плотности и имеют локальный

характер. Процесс их формирования достаточно сложен, т.к. он сильно зависит от локальной геометрии пор (ширины поры постоянной геометрии и протяженности участка пор с сохранением этой геометрии, либо с искажением этих обоих упрощающих представлений): критическая температура образования двухфазных состояний с появлением менисков понижается при уменьшении характерной ширины поры [12].

Т.е. оба вопроса обусловлены динамическим поведением границы раздела фаз и взаимосвязаны необходимостью их явного учета при переходе к моделированию процессов переноса адсорбата в реальных условиях. В качестве основного процесса предполагается мономолекулярная стадия адсорбции–десорбции адсорбата (без его диссоциации).

Другой общностью обсуждаемых вопросов является тот факт, что мениск представляет собой область неоднородного распределения вещества между областью “пар в поре”–“жидкость в поре”. По своей сути, это распределение является шероховатым как относительно объемных плотностей пара и жидкости (вдоль стенок поры), так и относительно пара (жидкости) и стенки поры (поперек стенкам поры). Расчет этого распределения проводится при условии равновесного распределения вещества между указанными устойчивыми фазами пара и жидкости в поре. В системе связанных щелевидных пор (при наличии химического равновесия вещества внутри всей поровой системы) форма мениска зависит от локальных свойств трех фаз. В силу эквивалентности стенок поры мениск является симметричным относительно ее плоскости в центре. Уравнения для равновесного распределения адсорбата приведены в работах [12, 22, 23]. Ниже здесь они дополняются уравнениями адсорбции и десорбции в тех же условиях.

МОДЕЛЬ И СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

В работе используется молекулярная теория на базе модели решеточного газа, которая позволяет описать равновесные распределения, как расслаивающегося адсорбата, так и на границе раздела фаз пар–жидкость внутри щелевидной поры [12, 22, 23]. Взаимодействия между частицами адсорбата и их взаимодействия со стенкой описываются парным потенциалом типа Леннарда–Джонса. Расчет проведен в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц.

Объем поры разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороной в диаметр молекулы λ . 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 в без-

размерных единицах λ , L – длина транслируемого вдоль поры участка (координатам (h, q) отвечает номер f), так же в единицах λ . Внутри переходной области поры ячейка с номером f характеризуется числом связей z_{fg} с соседними ячейками g из ближайшего окружения f , их список обозначим через $G(f)$.

Плотности сосуществующих фаз в поре и локальные плотности θ_f^A в области расслаивания в переходной области получают из решения системы уравнений при фиксированной температуре T :

$$\beta v_0 a_f P_A = \theta_f^A \Lambda_f / (1 - \theta_f^A),$$

$$\Lambda_f = \prod_{g \in G(f)} [1 + t_{fg}^{AA} x^{AA}]^{z_{fg}}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/(RT)$, R – газовая постоянная, P_A – давление флюида А, t_{fg}^{AA} – условная вероятность нахождения молекул А в ячейках f и g :

$$t_{fg}^{AA} = 2\theta_g^A / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad \delta_{fg} = 1 + x^{AA}(1 - \theta_f^A - \theta_g^A),$$

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

$$x^{AA} = \exp\{-\beta \epsilon^{AA}\} - 1,$$

где ϵ^{AA} – энергия взаимодействия частиц адсорбата А, описываемая потенциальной функцией Леннарда–Джонса, a_f – константа Генри, $a_f = \exp\{\beta Q_f \epsilon^{AA}\}$, Q_f – потенциал поля стенки в узле f , нормированный на ϵ^{AA} .

Решение уравнения (1) для “объемных” фаз внутри поры дает изотерму адсорбции Аг в щелевидной поре силикагеля ($Q_1 = 5$) как брутто, так и локальные (монослойные для разных h) заполнения (рис. 1) при $\tau = T/T_{cr} = 0.62$ К (T_{cr} – критическая температура).

На рис. 1а показана брутто-изотерма адсорбции шириной 7 монослоев в области давлений, соответствующих заполнению второго приповерхностного монослоя и центральной части поры, и для нее построена секущая Максвелла АВ, делящая петлю изотермы на области равной площади: области АFD и DCB. Отрезок АВ, по которому секущая пересекает изотерму, отвечает величине равновесного давления P . Точкам А и В отвечают два профиля плотности $\{\theta_h\}$ поперек поры в монослоях h (от стенки к стенке вдоль h), сосуществующих между собой жидкости (кривая 1) и пару (кривая 2). Кривые на рис. 1б построены для аргона в щелевидной поре шириной $H = 60$ с $Q_{h=1} = 5$, $Q_{h=2} = Q_{h=1}/8$, $Q_{h>2} = 0$ при $T = 126$ К. Видно, что распределение $\{\theta_h\}$ по сечению поры адсорбата в газовой фазе (кривая 2) имеет неоднородный вид: в центре поры плотность ниже и

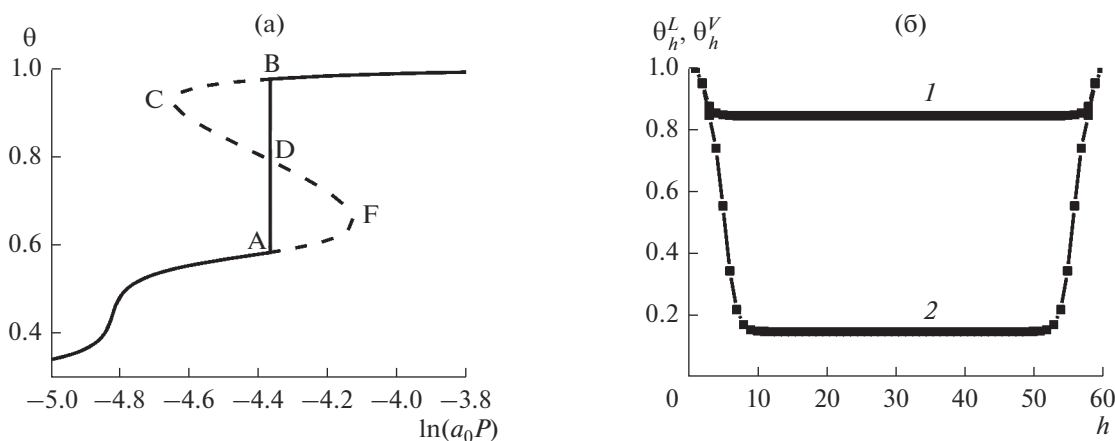


Рис. 1. (а) Изотерма адсорбции аргона в щелевидной поре силикагеля $H = 7$, (б) Профили локальных плотностей аргона θ_h для расслаивающихся фаз поперек поры шириной $H = 60$.

постоянная по сравнению с ее значениями на границе со стенкой. В жидкой фазе (кривая 1) отличия плотности в центре от плотности на стенке значительно меньше.

Найденные профили для пара и жидкости служат граничными условиями для расчета двумерного распределения плотности между паровой и жидкой фазами внутри щелевидной поры. Именно между этими профилями (кривыми 1 и 2) находятся переходные области $\theta_{q,h}$, формирующие двумерные неоднородные распределения молекул в мениске между сосуществующими фазами в поре. Значения двумерных распределений находятся из системы уравнений на плотности, аналогичной системе уравнений (1), в которой номера узлов f и g заменены на двумерные символы в виде $f = q, h$ [12, 22, 23]: $\theta_{q,h}$ с двумя индексами номера вдоль нормали $2 \leq q \leq (L - 1), 1 \leq h \leq H$, где $(L - 2)$ – ширина переходной области вдоль линии раздела (аналог двумерной переходной области для плоской двумерной капли).

МЕНИСК НА ГРАНИЦЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ

Двумерная переходная область распределения плотности $\theta_{q,h}$ определяет на микроскопическом уровне шероховатую границу раздела фаз в щелевидной поре, из которой формируется равновесный мениск.

На рис. 2 приведены концентрационные распределения аргона в щелевидной поре силикагеля с шириной $H = 60$ в случае сильной адсорбции $Q_{h=1} = 5, Q_{h=2} = Q_{h=1}/8, Q_{h>2} = 0$ при $T = 126$ К. Эти распределения даны в виде кривых изолиний постоянной плотности от 0.2 до 0.9, что позволяет наглядно представить форму переходной области. По оси ординат даны номера монослоев h в щелевидной поре, отсчитанные от одной из сте-

нок, а по оси абсцисс – номер сечения q переходной области жидкость–пар.

В случае сильной адсорбции $Q_{h=1} = 5$ форма мениска сильно отличается от формы полуокружности [12, 22, 23], которая раньше часто принималась за равновесную форму мениска [24]. По мере увеличения ширины поры H происходит уплощение формы мениска в центральной части поры, а ширина переходной области приближается к аналогичной ширине переходной области раздела пар–жидкость в объеме. Эта тенденция не зависит от типа пристеночного потен-

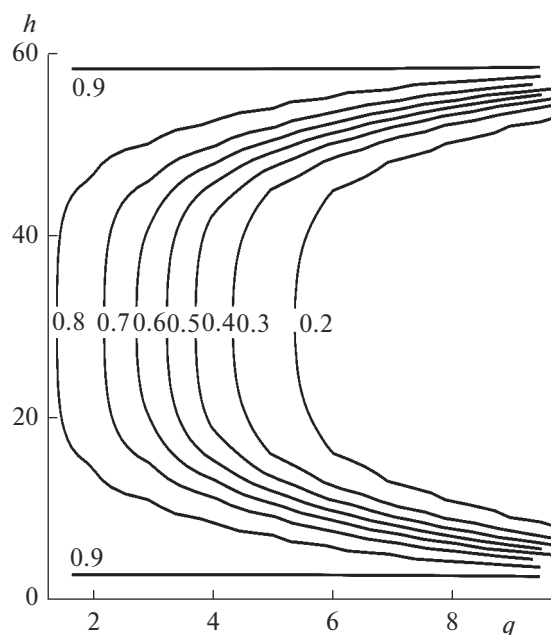


Рис. 2. Изолинии плотности распределения аргона в щелевидной поре силикагеля шириной $H = 60$ (для наглядности масштаб по осям не выдержан).

циала, центральная часть мениска уплощается, и максимальное искривление смещается от центра узких пор к обеим приповерхностным областям широких пор. Этот вывод находится в полном противоречии с традиционным представлением о форме мениска в мезопористых системах [24]. Данный вопрос важен для моделей, описывающих молекулярный транспорт молекул в порах, так как равновесные распределения данного раздела часто используются как начальные условия в молекулярной теории транспорта [12]. Более подробно вопросы расчета молекулярных распределений на границе раздела пар–жидкость в щелевидных и цилиндрических порах, включая проблемы определения поверхностного натяжения в пористых системах, рассмотрены в работах [25, 26].

Полученные равновесные распределения плотностей служат основой для анализа самосогласованности описания данного распределения со скоростями адсорбции–десорбции, реализующимися в ходе динамического характера состояния равновесия.

УРАВНЕНИЯ СКОРОСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ

В рамках используемой модели рассчитаны скорости конденсации/десорбции на границе раздела фаз и проведена проверка их самосогласованности с соответствующей изотермической зависимостью химического потенциала и плотности вещества. Суть самосогласованности заключается в том, что приравнивая выражения для скоростей прямого и обратного направления реакции, должно получаться такое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории [16–19].

Уравнения скоростей адсорбции–десорбции.

Скорости одноузельной стадии адсорбции U_f^V и десорбции U_f^A молекул флюида А (без диссоциации), в ячейке поры f с координатами (h, q) выражаются через введенные одноузельные θ_f^A и двухузельные t_{fg}^{AA} -корреляторы как [16–19]

$$U_f^i = \hat{K}_f^i \theta_f^i S_f^i, \quad S_f^i = \prod_{g \in G(f)} [S_{qh}^i]^{z_{fg}}, \quad (2)$$

$$i = V, A;$$

$$S_{fg}^i = \sum_{j=A,V} \theta_{fg}^{ij} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{ij}\} / \theta_f^i = 1 + t_{fg}^{iA} x^{iA},$$

$$x^{ij} = \exp\{\beta \delta \varepsilon^{ij}\} - 1, \quad \delta \varepsilon^{ij} = \varepsilon^{i*j} - \varepsilon^{ij} = \alpha_\varepsilon \varepsilon^{Aj},$$

где \hat{K}_f^i – константа скорости ($i = V$) или десорбции ($i = A$), S_f^i – функция неидеальности скорости данной стадии, ε^{i*j} – энергия взаимодействия активированного комплекса (i^*) с соседней частицей j , α_ε – параметр энергии взаимодействия активированного комплекса, выраженный через энергию взаимодействия частиц ij , $0 \leq \alpha_\varepsilon \leq 1.5$ [16, 17] (в работе $\alpha_\varepsilon = 0.5$).

В этом случае константа равновесия равна

$$K = \frac{\hat{K}_f^V}{\hat{K}_f^A} = \frac{\theta_f^A S_f^A}{\theta_f^V S_f^V}.$$

Для доказательства самосогласованности выражений нужно, чтобы константа равновесия не зависела от параметров взаимодействия активированного комплекса с соседями [16–19].

Самосогласованность теории при описании скоростей элементарных стадий обратимых процессов и равновесного распределения компонентов реакционной смеси является одним из ключевых понятий физической химии конденсированных фаз. Как указано выше, его суть заключается в том, что приравнивая выражения для скоростей прямого и обратного направления реакции, должно получаться такое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории [16–19].

В работах [27–29] ранее уже было рассмотрено выполнение условия самосогласованности описания скоростей адсорбции и десорбции диссоциирующих и недиссоциирующих молекул пара на шероховатой поверхности адсорбента (равновесной и закаленной из равновесного состояния). В данной работе выполнение условия самосогласованности проверяется для модели расслаивающегося флюида в щелевидной поре.

На рис. 3 показаны скорости адсорбции–десорбции частиц А в переходной области, усредненные по монослою h , между фазами жидкость–пар (U_h^V/U_h^A). Скорости U_h^V и U_h^A рассчитаны как среднее $U_h^i = \sum_{q=2}^{L-1} U_f^i / (L-2)$ в переходной области поры, $1 < q < L$, в монослоях h через скорости U_f^V и U_f^A , рассчитанные в рамках полностью распределенной модели. Кривые построены для аргона в щелевидной поре шириной $H = 60$ (кривые 1 с квадратами и 2 с треугольниками) и 40 (кривая 3 с кругами) с $Q_{h=1} = 2$ (кривая 2 с треугольниками), 5 (кривые 1 с квадратами и 3 с кругами), $Q_{h=2} = Q_{h=1}/8$, $Q_{h>2} = 0$ при $T = 126$ К.

На рис. 3 кривая 3 для $H = 40$ практически совпадает с кривой 1 для $H = 60$ при одинаковом значении $Q_{h=1} = 5$, из чего следует, что ширина поры

слабо изменяет скорости адсорбции/десорбции в ячейках из монослоя h . В то же время, потенциал стенки заметно влияет на скорости адсорбции/десорбции по всей ширине поры: на рис. 3 наблюдается отклонение кривой для $Q_{h=1} = 2$ (треугольники) от кривой для $Q_{h=1} = 5$ (квадраты) при одинаковом значении ширины поры $H = 60$.

В расчете получено, что все кривые адсорбции U_h^V совпадают с соответствующими кривыми десорбции U_h^A . Более того, для каждой отдельной ячейки f с координатами (h, q) также было получено совпадение скоростей адсорбции, U_f^V , и десорбции, U_f^A , рассчитанных по формуле (2). Поэтому усреднение скоростей U_f^V и U_f^A из распределенной модели по разным узлам внутри каждого монослоя h дало совпадение средних скоростей U_h^V и U_h^A .

Таким образом, для рассмотренной распределенной модели всегда получается строгое выполнение самосогласования уравнения изотермы адсорбции с уравнениями скоростей адсорбции при любых значениях параметров поры H и $Q_{h=1}$. (Этим распределенные модели границ раздела фаз отличаются от частично усредненных моделей, для которых принцип самосогласования может нарушаться (см. работы [27, 28])).

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕМЫЧЕК

Задача описания динамики появления новой фазы должна решаться методами неравновесной термодинамики и/или кинетических теорий. Часто для упрощения решения такой задачи используют флуктуационный подход, когда для выбранного характерного масштаба времени вводят вероятность появления частицы новой фазы или зародыша вместо решения систем кинетических уравнений на изменение состояния изучаемой системы [29, 30]. Расчет вероятности флуктуации появления новой фазы оценивается по формуле $\omega = K \exp(-R_{\min}/RT_0)$ [29, 30], где K – константа скорости процесса роста фазы, соответствующая выбранной шкале времени, R_{\min} – минимальная работа образования зародыша. Здесь T_0 – температура состояния системы, из которой происходит флуктуационный переход. Такой подход принят в разных приложениях (например, в [26, 29–31]). В данном случае речь идет о формировании перемычки из жидкой фазы между стенками щелевидной поры.

В рассматриваемой задаче вероятность ω образования перемычки шириной d_m (в числах монослоев) определяется выражением [26, 31]:

$$\omega = K \exp(-F_{\min}/T), \quad (3)$$

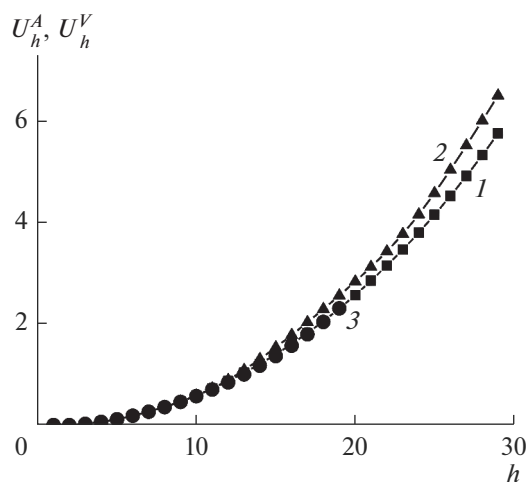


Рис. 3. Скорости адсорбции/десорбции аргона в щелевидной поре силикагеля.

где F_{\min} – энергия образования перемычки, равная разности в исходном $F(1)$ и конечном $F(2)$ состояниях (с шириной перемычкой $d_m > 1$) изучаемой системы: $F_{\min} = F(2) - F(1)$. Локальная свободная энергия системы $F_f = E_f - TS_f$, отнесенная к одной ячейке (f), рассчитывается через молекулярные функции распределения как

$$E_f = \frac{1}{2} \sum_{g \in G(f)} z_{fg} \epsilon^{AA} \theta_{fg}^{AA},$$

$$S_f = R \left\{ \sum_{i=A,V} \theta_f^i \ln \theta_f^i + \frac{1}{2} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{g \in G(f)} z_{fg} \sum_{i,j=A,V} \left[\theta_{fg}^{ij} \ln \theta_{fg}^{ij} - \theta_f^i \theta_g^j \ln \theta_f^i \theta_g^j \right] \right\}.$$

При использовании величин F_f константа скорости представляется в виде $K = K_0 \exp(V^*)$, состоящей из собственно константы скорости K_0 и величины объема V^* рассматриваемой реперной системы ($V = HS$, $S = LL_{nor}$, L_{nor} – некоторая длина по нормали к плоскости рисунка, в данной работе этот объем отвечает $L = 10$ и $H = 60$).

За исходное состояние $F(1)$ принята свободная энергия системы, состоящей из:

а) перемычки в один монослой жидкости (Ж), окруженной паром (П) с обеих сторон от нее, включая пристеночную пленку поры, $d_m = 1$ (схема на рис. 4а);

б) пара (П) и пристеночной пленки в поре (схема на рис. 4б).

Данные типы исходных состояний проиллюстрированы на рис. 4 на полях (а) и (б).

Величина $F(2)$ при любой ширине поры отличается от $F(1)$ на область перемычки шириной d_m ,

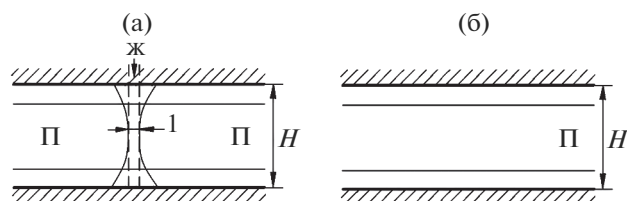


Рис. 4. Схемы двух исходных состояний системы до образования перемычки со свободной энергией $F(1)$.

состоящей из жидкости в центре поры, которая имеет значение свободной энергии больше по модулю, чем свободная энергия пара в той же вытесненной жидкостью области. Сравнение величин ω по формуле (3) при варьировании энергии связи адсорбата со стенкой проводится при фиксированной ширине H (или объеме V) системы, связанной с величиной предэкспоненты K . При варьировании ширины поры (с постоянной энергией $Q_{h=1}$) расчет проводится при разных объемах поры. Чтобы сравнивать между собой величины ω , полученные через локальные нормированные значения свободной энергии как функции H при фиксированной площади S , требуется использование постоянного значения предэкспоненты реперной системы K_0 .

На рис. 5 показан график вероятности образования в поре перемычки ω мениска толщиной в d_m число монослоев для аргона в поре шириной $H = 60$ (кривые 1, 2 и 4, 5) и 40 (кривые 3, 6) с $Q_{h=1} = 2$ (кривые 1 и 4) и 5 (кривые 2, 3 и 5, 6), $Q_{h=2} = Q_{h=1}/8$, $Q_{h>2} = 0$ при $T = 126$ К. На рис. 5 сравниваются два типа исходного состояния $F(1)$: (а) кривые 1–3, (б) кривые 4–6.

Согласно рис. 5 с увеличением толщины перемычки мениска в поре d_m вероятность ее образования убывает. Увеличение потенциала $Q_{h=1}$ поля стенок поры уменьшает вероятность ω образования в поре перемычки из-за притяжения молекул к стенкам поры.

Из кривых на рис. 5 следует, что уменьшение ширины поры H увеличивает вероятность ω образования в поре перемычки вследствие возрастающего влияния роли стенок на состояние всей системы.

Кривые по второму определению (4–6) исходного состояния $F(1)$ дают отклонения от кривых по первому определению (1–3) от 12% при больших d_m до 72% при малых d_m .

При обратном процессе увеличения температуры системы и понижения внешнего давления расслаивание (двухфазность) флюида в поре может исчезать, и тогда говорят об устойчивости перемычки из жидкой фазы. Такой анализ может быть проведен аналогичным образом, стартуя от

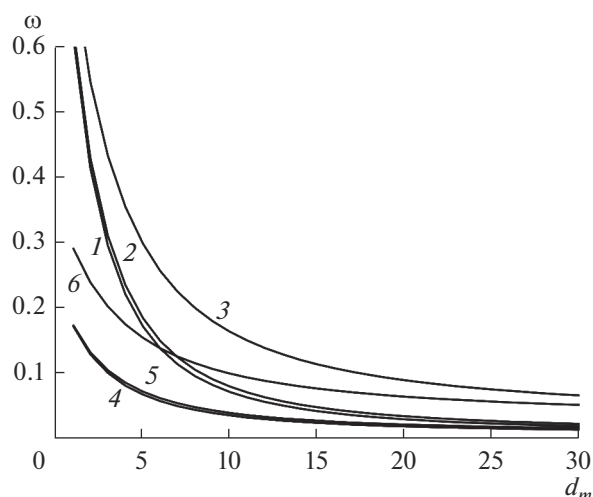


Рис. 5. Вероятность ω образования в поре перемычки мениска толщиной d_m (в числах монослоев).

исходного состояния с полным заполнением поры жидкостью.

Заключение. Проведен анализ равновесных молекулярных распределений на границе раздела фаз жидкость–пар (в виде вогнутого мениска) в зависимости от ширины щелевидной поры и потенциала ее стенок для сильного притяжения молекул со стенками щелевидной поры.

Установлена самосогласованность описания шероховатого профиля границ с помощью кинетических (через равенство рассчитываемых скоростей десорбции и конденсации) и равновесных уравнений. Для использованной полностью распределенной модели всегда получается строгое выполнение самосогласования уравнения изотермы адсорбции с уравнениями скоростей адсорбции при любых значениях энергетических параметров стенок поры.

Рассмотрена вероятность образования перемычки жидкой фазы между стенками поры в щелевидных пористых системах в зависимости от длины участка, ширины поры и энергетики стенок. Получено, что увеличение потенциала поля стенок поры и увеличение ширины поры уменьшает вероятность образования в поре перемычки заданной толщины.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (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. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
6. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
7. Радушкевич Л.В. Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
8. Чизмаджев Ю.А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
9. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976, 240 с.
10. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
11. Мэйсон Э., Малинаукас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир. 1986. 200 с.
12. 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).
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. 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).
17. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
18. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2018).
19. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 6. С. 929.
20. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит. 1961. (Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.)
21. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976. (Ferziger J.H.H., Kaper H.G. Mathematical theory of transport processes in gases. North-Holland Publ.Comp. Amsterdam—London. 1972).
22. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Доклады Академии Наук, серия физическая химия. 2008. Т. 42. № 1. С. 59.
23. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Известия АН. серия химическая. 2008. № 6. С. 1118.
24. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
25. Товбин Ю.К., Петрова Т.В. // Журн. физической химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 127.
26. Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
27. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 508.
28. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 440.
29. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
30. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с. (Heer C.V. Statistical mechanics, kinetic theory and stochastic processes. New York, London: Academic press, 1972.)
31. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 42.