
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.12+536.77

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ
НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ
В СИСТЕМЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО**
© 2021 г. Е. С. Зайцева¹, Е. Е. Гвоздева¹, Ю. К. Товбин¹, *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 30.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 02.12.2020 г.

Рассмотрено унифицированное описание на базе модели решеточного газа (МРГ) трех видов двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри ограниченной по размерам поры в виде прямоугольного параллелепипеда. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Изложена методика расчета молекулярных распределений и формы менисков в рассматриваемой изолированной поре, обеспечивающая равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей трех границ раздела. Разработана методика расчета поверхностного натяжения (ПН) на трех типах двухфазных границ системы жидкость–пар–твердая стенка”. Описана процедура введения контактного угла в системе жидкость–пар–твердая стенка поры по молекулярным распределениям адсорбата в рассматриваемой поре. Получено, что с уменьшением системы, критическая температура снижается, а давление, химпотенциал и значения ПН флюида с твердым телом растут. ПН жидкость–пар с уменьшением площади оснований пор (т.е. при сужении поры) убывает, а при уменьшении высоты поры ПН жидкость–пар растет. Построены зависимости ширины переходной области жидкость–пар и контактного угла паро-жидкостного мениска как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, малые системы, поры, размерный фактор, термодинамические характеристики, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044185621040252

ВВЕДЕНИЕ

Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах переноса веществ и в установлении в них равновесного состояния [1–9]. При температурах T ниже критической температуры расслаивания флюида $T_{cr}(H)$, реализуется двухфазное состояние адсорбата “пар в поре” и “жидкость в поре” в виде двух сосуществующих фаз [10–12]. Условия расслаивания флюида зависят от ширины поры H и энергий взаимодействий адсорбент–адсорбат Q . В реальных условиях объем отдельных пор является ограниченным и важную роль играют структурные параметры пористого материала, отражающие не только ширину пор, но и 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 $T_{cr}(H)$ приближается к значениям $T_{cr}(b)$ для объемной фазы в неограниченной системе, а в узких порах расслаивание исчезает при некотором минимальном размере (порядка 4–5 нм), зависящем от геометрии пор [12]. При $T < T_{cr}(H)$ 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, 5–8, 11].

Чтобы при описании адсорбционных систем можно было использовать понятия термодинамики Гиббса нужно иметь в изучаемой системе соответствующие фазовые области. В основе

классической термодинамики находятся положения континуальной теории [13–15]. По мере уменьшения размеров системы начинают проявляться дискретные свойства молекул и уравнения классической термодинамики нарушаются [13, 16–22]. Это положение известно с работы Гиббса по статистической механике [13], но влияние ограниченности объема системы на ее термодинамическое состояние практически не изучалось. Раньше основное внимание было уделено “малым телам”, окруженных макроскопической средой. Традиционно к ним относятся жидкие капли в пересыщенном паре и пузырьки в жидких фазах, микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, полимерные частицы в жидких фазах, и так далее. В малых телах доля поверхности составляет заметную часть полной свободной энергии тела: вклады от внутренней части и от поверхности становятся соизмеримыми. В настоящее время в литературе обсуждается достаточно широкий спектр малых систем, которые относятся к так называемым “микро-реакторам” и их модификациям по мере увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, микрокристаллы, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры и т.д., имеющих размеры от нескольких нанометров до сотен нанометров. Также внимание привлекают процессы адсорбции веществ из пара и жидкости на поверхности ультрадисперсных частиц и диффузия внутри них. Это связано с развитием широко спектра каталитических, мембранных и других нанотехнологий, а также с вопросами стабилизации синтезируемых наночастиц в различных активных средах [23–36].

В работе [37] было рассмотрено влияние ограниченности сферической полости на термодинамические характеристики границы пар–жидкость сферической капли: фазовые состояния вещества и поверхностное натяжение. В данной системе имеется единственный размерный параметр – радиус системы. Получено, что при уменьшении радиуса системы понижаются критическая температура, а внутреннее давление, величина химического потенциала и поверхностное натяжение увеличиваются. В работах [38, 39] впервые был поставлен вопрос об унифицированном описании трех видов ПН (пар–жидкость, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость) с помощью одного подхода (модели решеточного газа (МРГ)) для щелевидных пор.

Целью данной работы является изучение молекулярных распределений адсорбата на границе раздела фаз между паром и жидкостью, находящимися в ограниченной по объему поре в виде прямоугольного параллелепипеда. Данная система обладает отличием по числу характерных размеров: их может быть от одного (для куба) до трех – по числу осей прямоугольного параллелепипеда. Пусть в поре находится вещество А в паро-жидкостном

равновесии. Однородные области фаз жидкости и пара внутри поры имеют форму двух параллелепипедов, разделенных переходной областью жидкость–пар. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключая появление метастабильных состояний.

Адсорбат находится в поре поверхностных потенциалов, которые формируют свои индивидуальные приповерхностные области для больших линейных размеров, и которые перекрываются по мере уменьшения этих линейных размеров. Уменьшение линейных размеров сторон поры меняет области вблизи ограничивающих стенок вдоль соответствующей оси, и это передается в центральную область, содержащую границы пар–жидкость в зависимости от потенциалов стенок. Процесс адсорбции адсорбата обычно трактуется как формирование адсорбционной пленки адсорбата на поверхности твердого тела/адсорбента под влиянием достаточно большого потенциала стенки. Изменение состояния адсорбата в поре (пар или жидкость) соответственно меняет и состояние адсорбционной пленки. Размеры однородных областей и переходной области жидкость–пар между ними зависят от: числа ограниченных сторон поры, длины сторон параллелепипеда, потенциала стенок. Для анализа свойств границ раздела фаз нужно отделить попарные границы раздела от области кооперативного поведения трех фаз, которая приводит к появлению контактного угла [5–7, 10, 11, 40–43]. Уравнения изучаемой системы твердое тело–мобильная фаза получены в работе [44, 45] в рамках модели решеточного газа (МРГ), которая единственная позволяет рассматривать три агрегатных состояния вещества [12, 36–41]. Эти уравнения для молекулярного распределения системы пар–жидкость использовались в работе [12, 37–39] для пор разной геометрии, включая и щелевидные.

В работе обсуждаются условия для выделения областей системы, находящихся вне трехфазного контакта твердое тело–жидкость–пар. Как и в работах [38, 39], предложенная методика позволяет описать молекулярное распределение адсорбата и формы менисков на границах раздела пар–жидкость и рассчитать его поверхностное натяжение. 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 ЗАКРЫТОЙ ПОРЫ

Закрытая пора имеет форму прямоугольного параллелепипеда на примитивной кубической решетке с к.ч. $z = 6$. Задаются размеры поры (стороны параллелограмма) M_x , M_y и M_z в числах монослоев шириной в межмолекулярное расстояние λ (все расстояния в работе представлены в числах монослоев, т.е. нормированы на межмолекулярное расстояние λ). Объем поры $M_{sys} = M_x M_y M_z$. Сторона длиной M_x – высота параллелепипеда – это самая большая сторона. Две другие стороны длиной M_y и M_z образуют основание параллелепипеда в форме квадрата: $M_y = M_z$.

Поле стенки действует на r_s число монослоев. Потенциалы полей стенок с удалением от стенки от первого монослоя к пятому спадают как $1 : 0.21 : 0.06 : 0.03 : 0.01$. Рассмотрены потенциалы в основаниях параллелепипеда, разные у левого торца со значением Q_{x1} и у правого со значением Q_{x2} . Потенциалы всех боковых сторон параллелепипеда равны между собой и равны значению Q_{yz} . Одновременно на узел может действовать n_s число полей стенок, $0 \leq n_s \leq 3$ ($n_s = 3$ в углах параллелепипеда), их потенциалы действуют аддитивно.

Внутри параллелепипеда содержатся однородные объемы пара и жидкости равных объемов $M_{vap} = M_{x|v} M_{y|v} M_{z|v}$ и $M_{liq} = M_{x|l} M_{y|l} M_{z|l}$ соответственно: $M_{x|v} = M_{x|l}$, $M_{y|v} = M_{y|l} = M_{z|v} = M_{z|l}$. Между однородными объемами пара и жидкости располагается переходная область жидкость–пар шириной k_0 . Всего при заданном расстоянии от боковых стенок профиль жидкость–пар состоит $k = k_0 + 2$ значений локальных плотностей, включая плотности жидкости и пара. При заданных размерах системы $M_{sys} = M_x M_y M_z$ и заданных r_s и k_0 можно рассчитать длины сторон фаз: $M_{x|v} = M_{x|l} = (M_x - k_0 - 2r_s)/2$ и $M_{y|v} = M_{y|l} = M_{z|v} = M_{z|l} = M_y - 2r_s$.

По типу различаем узлы с разной удаленностью r_x , r_y и r_z от стенок, перпендикулярных осям x , y и z соответственно, вплоть до расстояния $(r_s + 1)$, а также узлы в разных монослоях q переходной области жидкость–пар, $1 \leq q \leq k_0$. Все узлы (r_x, r_y, r_z) , у которых $r_x > (r_s + 1)$, относятся к тому же типу, что и $(r_s + 1, r_y, r_z)$, при постоянных r_y и r_z . Аналогично для $r_y > (r_s + 1)$ и $r_z > (r_s + 1)$. В итоге, в задаче на распределение плотности по всему объему параллелепипеда имеем в системе число типов t , равное сумме удвоенного числа сочетаний r_x, r_y, r_z , чьи значения меняются от 1 до $(r_s + 1)$, для двух фаз и их переходных областей с твердым телом (стенками поры) и числа сочетаний r_y и r_z , умноженного на k_0 , для переходной области жидкость–пар. Это величина $t = 2(r_s + 1)^3 + k_0(r_s + 1)^2$. Таким образом, если мы учитываем потенциал

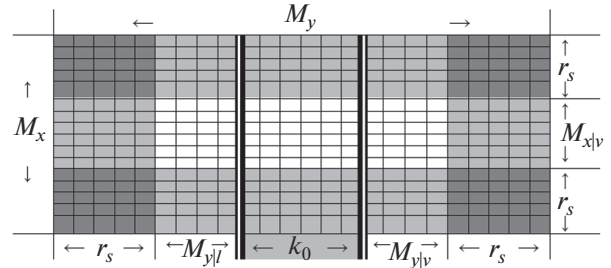


Рис. 1. Плоское сечение поры.

поля стенок в пределах, допустим, $r_s = 5$ числа монослоев, то ячейки на расстоянии 6 и более монослоев от всех стенок образуют центральную часть системы, включающую фазы жидкости и пара и переходную область между ними, и всего типов в системе в форме параллелепипеда при, допустим, $k_0 = 6$ будет $t = 648$. На рис. 1 показана схема плоского сечения закрытой поры при $r_s = 5$ и $k_0 = 6$.

На рис. 1 центральная часть, окрашенная в белый, образует центр системы без влияния поля стенок. Светло-серая часть – область влияния одной стенки, в которой каждый монослой, лежащий на разном расстоянии от соответствующей стенки, образует отдельный тип. Темно-серая часть – область влияния двух стенок, в которой каждая ячейка обладает собственным типом. На рис. 1 выделена переходная область жидкость–пар шириной k_0 двойными жирными линиями по обе стороны. Слева и справа от этой области находятся жидкость и пар (области, закрашенные белым) и их переходные области со стенками поры (светло-серая и темно-серая области).

Каждый тип узла обладает своим весом, равным доле узлов данного типа M_f от общего числа узлов M_{sys} в домене. Узлы заданного типа образуют $(z - m_s)$ пар с окружающими узлами, где m_s – число стенок, с которыми непосредственно соприкасаются узлы заданного типа, $0 \leq m_s \leq 3$. У узлов одного типа могут быть разные окружения (разные комбинации типов окружающих узлов). Подсчитываются веса z_{fg} пар узлов типа f с узлами типа g от общего числа пар, образуемых узлами типа f с их окружением. Выполняется баланс $M_f z_{fg} = M_g z_{gf}$.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Молекулярные распределения описываются в квазихимическом приближении учета взаимодействия между ближайшими молекулами [12, 44, 45]. Локальные числовые плотности θ_f частиц А в узлах типа f , $1 \leq f \leq t$, связаны с давлением P как:

$$\beta v_0 a_f P = \theta_f^A \Lambda_f / (1 - \theta_f^A), \quad \Lambda_f = \prod_g [1 + t_{fg} x_{AA}]^{z_{fg}}, \quad (1)$$

где t_{fg} — это условные вероятности, рассчитываемые как $t_{fg} = 2\theta_g / [\delta_{fg} + b_{fg}]$, $\delta_{fg} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_f - \theta_g)$, $b_{fg} = \left\{ [\delta_{fg}]^2 + 4x_{AA}\theta_f\theta_g \right\}^{1/2}$, $x_{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{AA}\} - 1$, $\beta = 1/(R_B T)$, R_B — газовая постоянная, T — температура, ε_{AA} — энергия взаимодействия частиц в первой к.с.; $a_f = a_f^0 \exp\{\beta Q_f\}$ — константа Генри частиц в узлах f , a_f^0 — предэкспоненциальный фактор.

Распределение плотностей по типам узлов закрытой поры определяется по системе уравнений (1) при условии равенства химпотенциала во всей системе $\ln(a_f P)$ и равенства внутренних давлений в фазах (жидкости π_L и пара π_V): $\pi_L = \pi_V$, рассчитываемых согласно:

$$\pi_f = -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right). \quad (2)$$

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражении (2) индекс f относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс g относится к порядковому номеру типов узлов из окружения $G(f)$ узла типа f .

Поверхностное натяжение. ПН рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела [36, 38, 39]. Допускается, что разделяющая поверхность в области флюид–твердое тело находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. разделяющая поверхность относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами. В этом случае ПН запишется как:

$$\sigma_A = \sum_{q=1}^{r_s+1} [\pi_q - \pi_{r_s+1}], \quad (3)$$

где A — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН твердое тело–жидкость и твердое тело–пар; q — порядковый номер монослоя, отсчитываемый от стенки поры, $1 \leq q \leq r_s + 1$.

При таком определении ПН весь концентрационный профиль флюида дает вклад в адсорбционный избыток, определяющий величину ПН.

Выражение на локальное значение ПН пар–жидкость $\sigma_{h,k}$ в монослое на расстоянии h и k от двух смежных боковых стенок параллелепипеда имеет вид:

$$\sigma_{h,k} A_{h,k} = \sum_{q=1}^{\rho_{h,k}} [\pi_{h,k,q} - \pi_{h,k,1}] + \sum_{q=\rho_{h,k}+1}^{\kappa} [\pi_{h,k,q} - \pi_{h,k,\kappa}], \quad (4)$$

где комбинации индексов h , k и q отвечает свой порядковый номер типа узлов f ; ρ_h — положение эквимолекулярной границы в монослое с индексами h и k ; q — порядковый номер монослоя, отсчитываемый от жидкости, $q = 1$, через переходную область жидкость–пар, $2 \leq q \leq \kappa - 1$, до пара, $q = \kappa$.

При расчете ПН жидкость–пар площадь $A_{h,k}$ рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина $A_{h,k}$ равна площади эквимолекулярной поверхности в монослое с индексами h и k , которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности.

Положение каждой точки $\rho_{h,k}$ эквимолекулярной поверхности определяется по материальному балансу в монослое с индексами h и k :

$$\sum_{q=1}^{\rho_{h,k}} F_{q|h,k} (\theta_{h,k,1} - \theta_{h,k,q}) = \sum_{q=\rho_{h,k}+1}^{\kappa} F_{q|h,k} (\theta_{h,k,q} - \theta_{h,k,\kappa}), \quad (5)$$

где $F_{q|h}$ — доля узлов q в монослое с индексами h и k , $\theta_{h,k,q}$ — плотность в ячейках на расстоянии h и k от боковых стенок параллелограмма и монослоя q , отсчитываемом от жидкости через переходную область жидкость–пар до пара, $1 \leq q \leq \kappa$.

Усредненное по ширине поры вдоль h при постоянной k значение ПН жидкость–пар будет равно:

$$\sigma_{lv}^k = \sum_{h=1}^{H/2} F_{h,k} \sigma_{h,k}, \quad (6)$$

где $F_{h,k}$ — доля узлов с индексами h и k от общего числа узлов в переходной области $1 < q < \kappa$.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Расчеты проводились при действии поля стенки на $r_s = 5$ число монослоев. Рассматривались значения Q_{x1} и Q_{x2} ($Q_{x1} \geq Q_{x2}$), и в результате получаем, что вблизи левого основания располагается жидкость, а вблизи правого основания — пар. Использование разных потенциалов на разных стенках позволяет нам на примере одной поры детально рассмотреть влияние величины потенциалов на разные фазы.

Ниже в результатах рассматриваются на рис. 2 критические температуры ограниченной системы и на рис. 3–5 температура, отвечающая приведенной величине $\tau = 0.82$ ($\tau = T/T_{cr}$, T_{cr} — критическая температура расслаивания неограниченной системы).

В работе рассматриваются размерные зависимости критической температуры паро–жидкостного расслаивания в закрытой поре формы параллелепипеда с общим для всех стенок потенци-

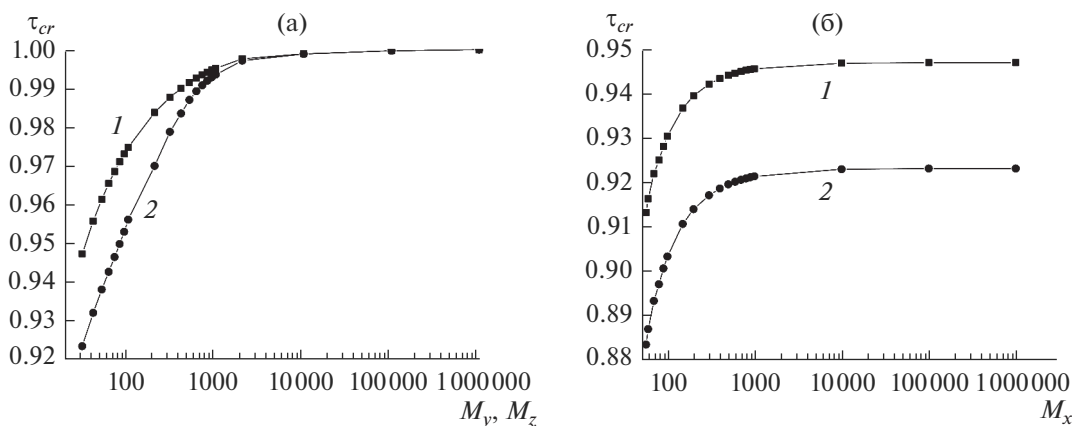


Рис. 2. Размерные зависимости нормированной критической температуры в закрытой поре.

алом $Q_{x1} = Q_{x2} = Q_{yz} = 0.3$ и 0.4 . Также исследуется влияние на молекулярные распределения в поре и физико-химические свойства (ПН) (а) варьирования размера основания параллелепипеда $M_y = M_z$ при макроразмерах высоты поры $M_x = 10^6$ (аналог поры, ограниченной вдоль двух координационных осей и бесконечной вдоль третьей оси); (б) варьирования размера высоты параллелепипеда M_x при малом основании $M_y = M_z = 30$ (пора, ограниченная вдоль всех трех координационных осей); (в) варьирования разности потенциалов противоположных оснований поры Q_{x1} и Q_{x2} (рассмотрены три набора значений: (1) $Q_{x1} = 1.5$ и $Q_{x2} = 0$, (2) $Q_{x1} = 4.5$ и $Q_{x2} = -3$ и (3) $Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$); а также (г) варьирования потенциала боковых стенок параллелепипеда Q_{yz} (рассмотрено два значения $Q_{yz} = 0.3$ и 0.4) с малыми размерами $M_x = 57$ и $M_y = M_z = 30$ (нанопора с ориентирующим внутри полем). Выбор минимального размера вдоль каждой из осей поры обусловлен оценками, полученными в работе [46] (см. также [12]), по возникновению двухфазного состояния пор в ходе конденсации, фиксируемого экспериментально по реализации капиллярного гистерезиса.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Критическая температура расслаивания

На рис. 2 показаны размерные зависимости нормированной критической температуры τ_{cr} паро-жидкостного расслаивания в закрытой поре формы параллелепипеда с общим для всех стенок потенциалом $Q = 0.3$ (кривые 1) и 0.4 (кривые 2). На рис. 2а показано варьирование размера основания параллелепипеда $M_y = M_z$ при макроразмерах высоты поры $M_x = 10^6$, а на рис. 2б – варьирование размера высоты параллелепипеда M_x при малом основании $M_y = M_z = 30$ (пора, ограниченная вдоль всех трех координационных осей). Зна-

чения критических температур на рис. 2 нормированы на критическую температуру расслаивания неограниченной системы T_{cr} . Ось абсцисс с размерами поры представлены с логарифмической шкалой.

Наблюдается уменьшение критической температуры от значения в неограниченной системе с уменьшением размеров системы M_x и $M_y = M_z$ и увеличением потенциала стенок Q .

Рис. 2а показывает уменьшение критической температуры от значения в неограниченной системе на 5.3% при $Q = 0.3$ и 7.7% при $Q = 0.4$ с уменьшением размера основания параллелепипеда $M_y = M_z$ до 30 монослоев при макроразмерах высоты поры $M_x = 10^6$. В случае уменьшения размера высоты параллелепипеда M_x до 57 монослоев при малом основании $M_y = M_z = 30$ (рис. 2б) критическая температура падает до 8.2% при $Q = 0.3$ и 11.7% при $Q = 0.4$.

Профили плотности и давления

При заданной температуре ниже критической температуры при заданных размерах закрытой поры устанавливается паро-жидкостное равновесие из условия равенства химпотенциала $\ln(a_0P)$ во всей системе и равенства внутренних давлений в фазах π . При этом фазы жидкость и пар характеризуются однородной плотностью со значениями θ_L и θ_V соответственно. Между однородными объемами пара и жидкости располагается переходная область жидкость–пар шириной k_0 , значение которой определяется из условия минимума свободной энергии.

В табл. 1 приведены значения свойств сосуществующих в закрытой поре фаз θ_L , θ_V и π , нормированные на соответствующие значения $\theta_L(b)$, $\theta_V(b)$ и $\pi(b)$ соответственно в неограниченной си-

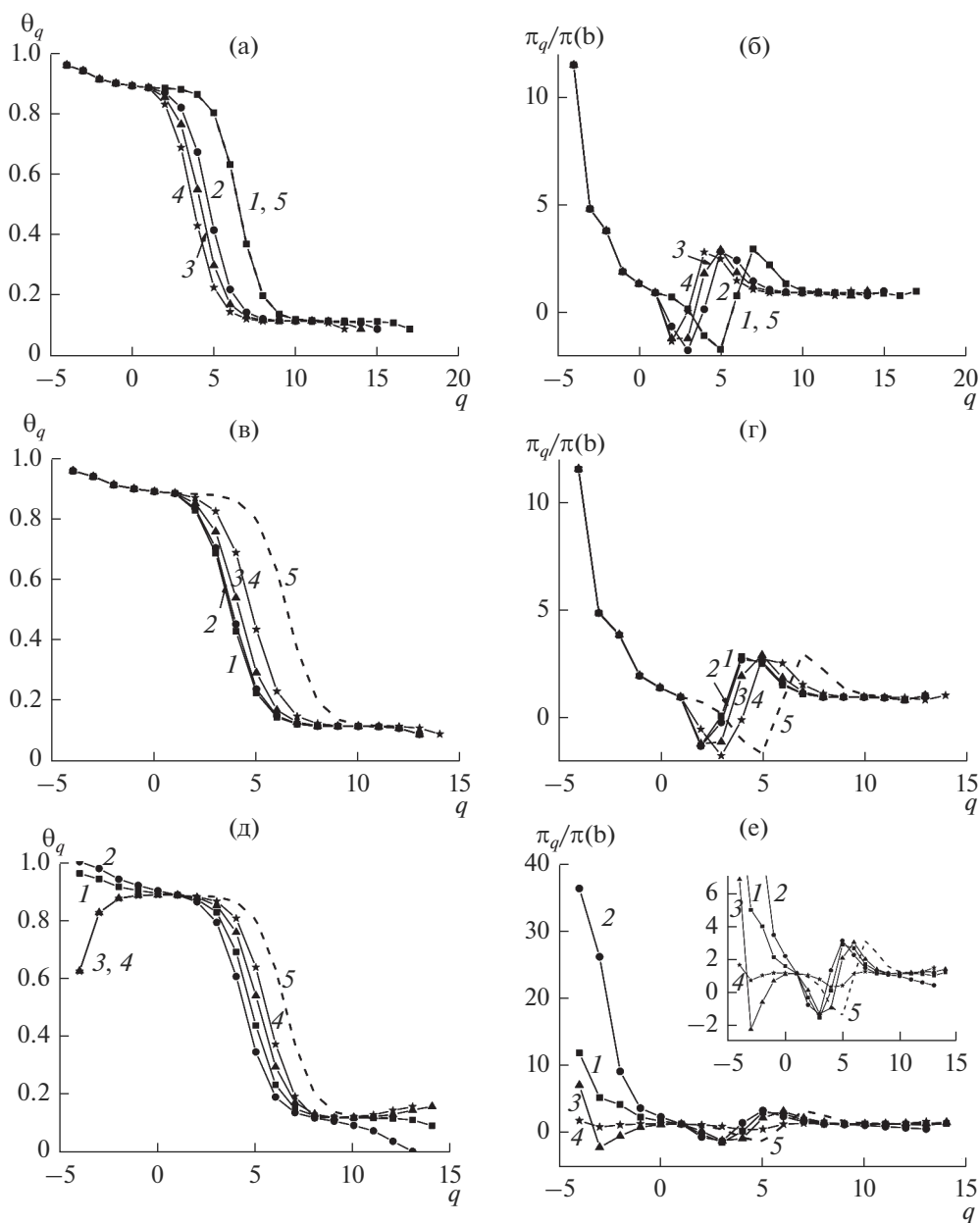


Рис. 3. Профили локальных значений плотности и внутреннего давления.

стеме, а также ширина κ_0 при параметрах системы $M_x, M_y = M_z, Q_{x1}, Q_{x2}$ и Q_{yz} .

Из табл. 1 следует, что уменьшение сторон поры M_x и $M_y = M_z$ и уменьшение разности потенциалов Q_{x1} и Q_{x2} приводит к увеличению внутреннего давления π в них с одновременным ростом плотностей сосуществующих жидкости θ_L и пара θ_V . В ходе увеличения потенциала боковых стенок Q_{yz} плотности фаз θ_L и θ_V сближаются, а давление уменьшается. В общем, табл. 1 показывает увеличение плотности жидкости θ_L до 0.1%, плот-

ности пара до 1.8% и внутреннего давления π до 1.4%.

В неограниченной системе ширина переходной области жидкость–пар составляет $\kappa_0 = 10$ или $\kappa = 12$. В закрытой поре согласно табл. 1 при макроскопической высоте $M_x = 10^6$ (такие размеры можно считать аналогом неограниченной высоты) при сужении основания параллелепипеда $M_y = M_z$ ширина переходной области убывает до $\kappa_0 = 6$ при $M_y = M_z = 30$. Уменьшение высоты параллелепипеда M_x при малом основании параллелепипеда $M_y = M_z = 30$ увеличивает ширину пере-

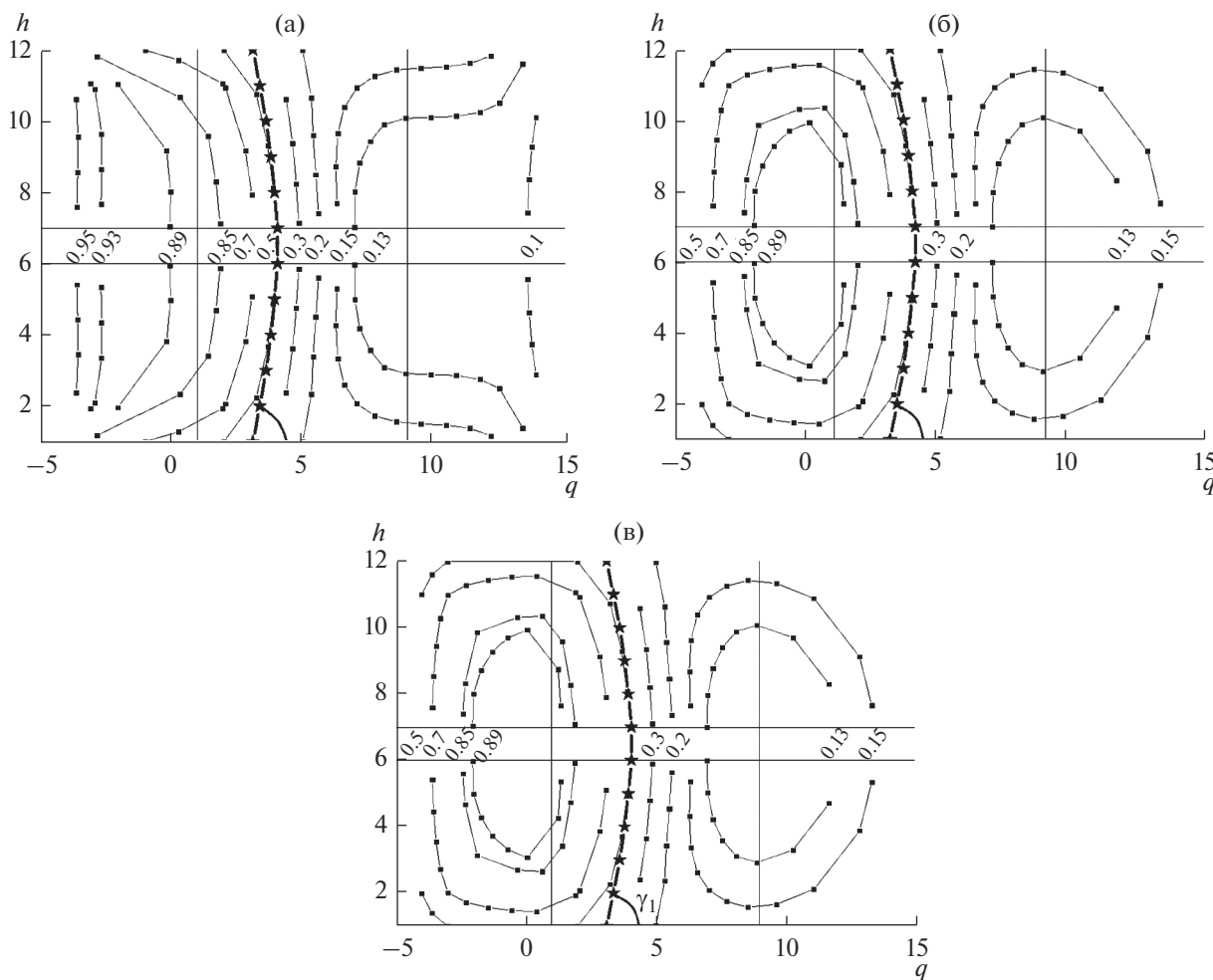


Рис. 4. Диаграммы с изолиниями плотности.

ходной области с $\kappa_0 = 6$ при $M_x = 10^6$ до $\kappa_0 = 7$ при $M_x = 57$. Увеличение разницы потенциалов Q_{x1} и Q_{x2} и увеличение потенциала Q_{yz} приводят к уменьшению ширины переходной области жидкость–пар κ_0 . $\sigma_{lv}(b)$

Вне однородных областей фаз реализуется градиент плотности и внутренних давлений в переходных областях жидкость–пар, твердое тело–жидкость и твердое тело–пар. На рис. 3 показаны профили локальных плотностей θ_q (рис. 3а, 3в, 3д) и локальных внутренних давлений π_q (рис. 3б, 3г, 3е), нормированных на внутреннее давление фаз в неограниченной системе $\pi(b)$, при температуре $\tau = 0.82$. Профили показаны в области вдоль длинных стенок параллелепипеда от центра одного его основания до центра противоположного основания вне области действия потенциала поля боковых стенок, т.е. $r_y = r_s + 1$ и $r_z = r_s + 1$. На оси абсцисс на рис. 3 отложен порядковый номер монослоя q , отсчитываемый от левого основания параллелограмма, $q = 1 - r_s$, через переходную об-

ласть твердое тело–жидкость, $1 - r_s \leq q < 1$, через жидкость, $q = 1$, через переходную область жидкость–пар, $2 \leq q \leq \kappa - 1$, через пар, $q = \kappa$, через пе-

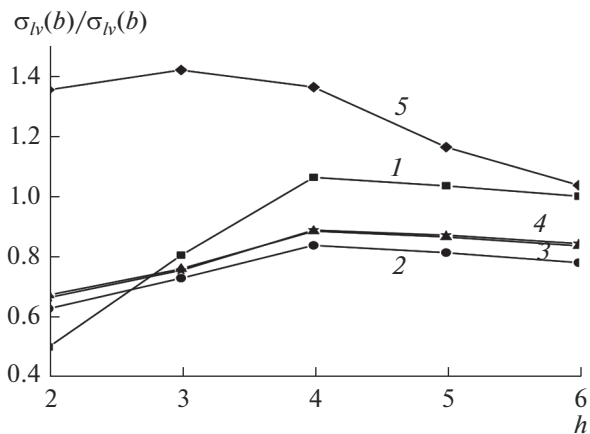


Рис. 5. Профиль локальных значений ПН жидкость–пар.

Таблица 1. Свойства сосуществующих жидкости и пара в закрытой поре

M_x	$M_y = M_z$	κ_0	Q_{x1}	Q_{x2}	Q_{yz}	$\theta_L/\theta_L(b)$	$\theta_V/\theta_V(b)$	$\pi/\pi(b)$
10^6	10^6	10	1.5	0	0.3	1	1.00001	1
10^6	500	8	1.5	0	0.3	1	1.00005	1.00012
10^6	100	7	1.5	0	0.3	1	1.00025	1.00064
10^6	30	6	1.5	0	0.3	1.00001	1.00111	1.00284
10^3	30	6	1.5	0	0.3	1.00015	1.00262	1.00379
200	30	6	1.5	0	0.3	1.00055	1.00691	1.00701
57	30	7	1.5	0	0.3	1.00091	1.01129	1.01100
57	30	6	4.5	-3	0.3	1.00073	1.00972	1.00998
57	30	7	0.3	0.3	0.3	1.00107	1.01384	1.01477
57	30	6	0.3	0.3	0.4	1.00018	1.01755	1.00584

реходную область пар–твердое тело, $\kappa < q \leq \kappa + r_s$ до правого основания параллелепипеда, $q = \kappa + r_s$. Кривые на рис. 3 представляют собой наглядное изображение распределения плотности и давления в трехмерной системе, сокращенное через представление распределений не в пространстве, а по типам узлов. Оно дает общее представление о перепаде плотностей/давления по всей системе.

На рис. 3а и 3б показано изменение профилей при варьировании размера основания параллелепипеда $M_y = M_z = 10^6$ (кривая 1), 500 (2), 100 (3) и 30 (4) при постоянной высоте $M_x = 10^6$ и $Q_{yz} = 0.3$, $Q_{x1} = 1.5$, $Q_{x2} = 0$. На рис. 3в и 3г представлены профили при варьировании высоты параллелепипеда $M_x = 10^6$ (кривая 1), 10^3 (2), 200 (3) и 57 (4) при постоянном размере основания $M_y = M_z = 30$ и $Q_{yz} = 0.3$, $Q_{x1} = 1.5$, $Q_{x2} = 0$.

На рис. 3д и 3е показаны профили для потенциалов $Q_{yz} = 0.3$, $Q_{x1} = 1.5$ и $Q_{x2} = 0$ (кривая 1), $Q_{yz} = 0.3$, $Q_{x1} = 4.5$ и $Q_{x2} = -3$ (2), $Q_{yz} = 0.3$, $Q_{x1} = 0.3$ и $Q_{x2} = 0.3$ (3) и $Q_{yz} = 0.4$, $Q_{x1} = 0.3$ и $Q_{x2} = 0.3$ (4) при постоянных размерах $M_y = M_z = 30$ и $M_x = 57$. Вставка на рис. 3е иллюстрирует тот же графика в более крупном масштабе. На всех полях рис. 3 пунктирная кривая 5 – профиль плотности жидкость–пар в неограниченной системе, $1 \leq q \leq \kappa$.

На графиках рис. 3а, 3в и 3д плотность от жидкости $q = 1$ к пару $q = \kappa$ изменяется монотонно. С уменьшением размеров закрытой поры $M_y = M_z$ (рис. 3а) и M_x (рис. 3в) концентрационный профиль жидкость–пар сдвигается в сторону жидкости, т.е. со стороны жидкости профиль жидкость–пар имеет больший наклон кривой, чем со стороны пара. Из этого следует, что мениск в поре выпуклый, т.е. боковые стенки поры не смачиваются жидкостью. Значит, потенциал у боковых стенок параллелепипеда $Q_{yz} = 0.3$ приводит к слабым силам притяжения молекулами поверхности твердого тела по сравнению с межмолекулярны-

ми силами вещества в закрытой поре. На рис. 3д видно, что со сближением потенциалов от $Q_{x1} = 4.5$ и $Q_{x2} = -3$ (кривая 2) до $Q_{x1} = 1.5$ и $Q_{x2} = 0$ (1) и до $Q_{x1} = 0.3$ и $Q_{x2} = 0.3$ (3) концентрационный профиль жидкость–пар сдвигается, наоборот, к пару, увеличивая наклон кривой уже со стороны пара. К этому же приводит на рис. 3д увеличение потенциала боковых стенок от $Q_{yz} = 0.3$ (кривая 3) до $Q_{yz} = 0.4$ (4). Значит, потенциал у боковых стенок параллелепипеда $Q_{yz} = 0.4$ приводит к преобладанию сил притяжения молекулами поверхности твердого тела над межмолекулярными силами вещества в закрытой поре. Последнее приводит к образованию в центре вогнутого мениска, т.е. стремящегося образовать пузырек пара.

Значения внутреннего давления в области от жидкости $q = 1$ к пару $q = \kappa$ на графиках рис. 3б, 3г и 3е изменяются качественно единым образом при всех параметрах, увеличиваясь и уменьшаясь относительно общего внутреннего давления фаз π при заданных параметрах. Подобно профилю плотностей профиль внутреннего давления сдвигается вправо с уменьшением размеров закрытой поры $M_y = M_z$ (рис. 3б) и M_x (рис. 3г), а также с расхождением потенциалов Q_{x1} и Q_{x2} (кривые 1, 2 и 3 на рис. 3е) и уменьшением потенциала Q_{yz} (кривые 3 и 4 на рис. 3е).

Профили плотности и внутреннего давления в переходных областях твердое тело–жидкость, $1 - r_s \leq q < 1$, и пар–твердое тело, $\kappa < q \leq \kappa + r_s$, практически не меняются с варьированием размеров закрытой поры $M_y = M_z$ (рис. 3а, 3б) и M_x (рис. 3в, 3г) и потенциала боковых стенок Q_{yz} (кривые 3 и 4 на рис. 3е). Профили плотности в переходных областях флюида с твердым телом имеют монотонный вид. Высокие потенциалы $Q_{x1} = 1.5$ и 4.5 (кривые 1 и 2 соответственно на рис. 3д и 3е) приводят к увеличенной плотности и внутреннего давления у стенки по сравнению с жидкостью, а

плотности $Q_{x2} = 0$ и -3 (кривые 1 и 2 соответственно на рис. 3д и 3е) – к заниженной плотности и внутреннего давления у стенки по сравнению с паром. Потенциал $Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$ (кривая 3) дает плотность у левого основания ниже плотности жидкости, а у правого основания плотность выше плотности пара.

Диаграммы с изолиниями плотности

На рис. 4 показаны диаграмма с изолиниями локальных плотностей (кривые с символами-квадратами) в сечении закрытой поры с малой высотой $M_x = 57$ и малыми основаниями $M_y = M_z = 30$ вдоль середины одной из боковых сторон $r_z = r_s + 1$ при температуре $\tau = 0.82$. У каждой изолинии по центру оси ординат подписана своя плотность. На оси абсцисс на рис. 4 отложен порядковый номер монослоя q , подобно рис. 3 отсчитываемый от левого основания параллелограмма, $q = 1 - r_s$, до правого основания параллелограмма, $q = \kappa + r_s$. На оси ординат отложен порядковый номер монослоя h , отсчитываемый от одной боковой стороны параллелограмма, $h = 1$, через центр поры $r_s + 1 \leq h \leq r_s + 2$ и до противоположной боковой стороны параллелепипеда $h = 2(r_s + 1)$. Тонкие сплошные прямые проведены на уровнях монослоев $q = 1, q = \kappa$ и $h = r_s + 1, h = r_s + 2$, лежащих на расстоянии $r_s + 1$ от соответствующей стенки. Жирной кривой с символами-звездами на рис. 4 отмечена эквимолекулярная поверхность, каждая точка которой определяется по выражению (5) внутри монослоя h .

Рис. 4а построен для поры с разницей в потенциалах стенок $Q_{yz} = 0.3, Q_{x1} = 1.5, Q_{x2} = 0$. Рис. 4б – для поры с общим для всех стенок потенциалами $Q_{yz} = Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$. Рис. 4в – для поры с общим на основаниях параллелепипеда потенциалами $Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$ и потенциалом на боковых стенках $Q_{yz} = 0.4$.

Изолинии плотности на диаграммах на рис. 4 дают представление о форме фаз в закрытой поре. На рис. 4а потенциал у левого основания параллелепипеда $Q_{x1} = 1.5$ создает сильное поле для жидкости слева, вследствие чего жидкость смачивает основание параллелепипеда, а потенциал у правого основания параллелепипеда $Q_{x2} = 0$ создает крайне слабое поле для пара справа, так что пар подобно жидкости “растекается” по противоположному основанию поры.

На рис. 4б наоборот потенциал у левого основания параллелепипеда $Q_{x1} = 0.3$ создает силы притяжения молекулами поверхности твердого тела, слабее, чем притяжение молекул жидкости, в результате чего жидкость слева уже не смачивает соответствующее основание поры. При этом то же значение потенциала $Q_{x2} = 0.3$ основания

справа приводит к концентрации вещества по сравнению с плотностью пара, и мы наблюдаем отделение пузырька пара от соответствующего основания поры.

При этом для обоих полей рис. 4а, 4б использовался потенциал для боковых стенок параллелепипеда $Q_{yz} = 0.3$, который, как сказано в предыдущем абзаце, приводит к преобладанию межмолекулярных сил вещества в поре над потенциалом боковых стенок. Таким образом, на обоих полях рис. 4а, 4б эквимолекулярная поверхность имеет форму выпуклого мениска, т.е. жидкость не смачивает боковые стенки. При этом эквимолекулярная поверхность образует острый угол γ_1 с боковыми стенками поры в первом от них монослое $h = 1$.

Увеличение потенциала боковых стенок поры до $Q_{yz} = 0.4$ (рис. 4в) приводит к росту сил притяжения молекулами поверхности твердого тела со стремлением к образованию адсорбционной пленки, которая была рассмотрена в [38, 39]. Данная пленка в виде изолинии высокой плотности вдоль всей боковой стенки еще отсутствует на рис. 4в в виду невысокого потенциала $Q_{yz} = 0.4$. Однако признаком ее скорого появления является то, что на эквимолекулярной линии в четвертом монослое $h = 4$ от боковой стенки появился наклон с тупым углом γ^* . Последнее указывает на тенденцию к образованию вогнутого мениска, когда жидкость смачивает поверхность.

ПН трех двухфазных границ

Относительно точек эквимолекулярной поверхности на рис. 4 рассчитываются по выражению (4) локальные значения ПН жидкость–пар $\sigma_{h,k}$, $k = r_s + 1$. На рис. 5 показан профиль локальных значений ПН жидкость–пар $\sigma_h = \sigma_{h,r_s+1}$ от второго монослоя $h = 2$ от боковой стенки параллелепипеда до центра поры $h = r_s + 1$. Значения ПН нормированы на ПН жидкость–пар в неограниченной системе $\sigma_{lv}(b)$. Кривая 1 – пора с макроскопическими сторонами M_x и $M_y = M_z$. Кривая 2 – пора с макроскопической высотой M_x , малыми основаниями $M_y = M_z = 30$. Кривая 3 – пора с малой высотой $M_x = 57$ и малыми основаниями $M_y = M_z = 30$. Кривые 1, 2 и 3 построены для поры с разницей в потенциалах стенок $Q_{yz} = 0.3, Q_{x1} = 1.5, Q_{x2} = 0$. Кривые 4 и 5 построены для поры с малой высотой $M_x = 57$ и малыми основаниями $M_y = M_z = 30$. Кривая 4 – пора с общим для всех стенок потенциалами $Q_{yz} = Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$. Кривая 5 – пора с общим на основаниях параллелепипеда потенциалами $Q_{x2} = 0.3, Q_{x1} = 0.3$ и потенциалом на боковых стенках $Q_{yz} = 0.4$.

Таблица 2. ПН трех двухфазных границ и контактный угол

M_x	$M_y = M_z$	κ_0	Q_{x1}	Q_{x2}	Q_{yz}	$\sigma_{lv}^*/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{lv}^{av}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sl}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sv}/\sigma_{lv}(b)$	$\text{tg } \gamma_1$	$\text{tg } \gamma^*$
10^6	10^6	10	1.5	0	0.3	1	1	-12.6379	0.0698	2.002	—
10^6	30	6	1.5	0	0.3	0.7799	0.7799	-12.6388	0.0701	4.083	—
57	30	7	1.5	0	0.3	0.8356	0.8296	-12.6857	0.0708	3.728	—
57	30	7	0.3	0.3	0.3	0.8432	0.8360	-0.0067	-0.3596	3.728	—
57	30	6	0.3	0.3	0.4	1.0168	1.0530	0.0050	-0.3439	3.844	-9.048

Крайние левые точки на рис. 5 – ПН жидкость–пар во втором монослое ($h = 2$) от боковой стенки параллелепипеда. Крайние правые точки – ПН жидкость–пар в центре поры ($h = 6$). На кривой 1 для поры с макроразмерами всех стенок правая крайняя точка лежит на уровне ПН жидкость–пар $\sigma_{lv}(b)$ в неограниченной системе. Сужение основания поры (переход к кривой 2) приводит к росту ПН у стенки $h = 2$ в результате существенного роста давления в системе, но при этом наблюдается уменьшение ПН в остальных монослоях, включая центр поры, вследствие искривления паро-жидкостного мениска, что компенсирует рост давления. Уменьшение длины поры (переход к кривой 3) приводит к равномерному сдвигу ПН к большим значениям по всей ширине поры в результате существенного роста давления в системе. Рост разницы потенциалов на основаниях поры (переход к кривой 4) едва заметно изменил ПН. Рост потенциала на боковых стенках (переход к кривой 5) существенно повысил ПН жидкость–пар, причем ПН во всех точках, где действует потенциал поля боковой стенки $h \leq r_s$, превышает ПН в центре поры в виду увеличения концентрации вещества в приповерхностной области.

По выражению (6) получаем усредненное значение ПН σ_{lv}^{av} жидкость–пар по ширине поры. В табл. 2 приведены нормированные значения ПН жидкость–пар в центре поры σ_{lv}^* , усредненного ПН жидкость–пар σ_{lv}^{av} , ПН твердое тело–жидкость σ_{sl} и твердое тело–пар σ_{sv} , а также контактные углы γ_1 и γ^* при параметрах системы M_x , $M_y = M_z$, κ_0 , Q_{x1} и Q_{x2} и Q_{yz} , рассмотренных для рис. 4.

Получено, что уменьшение основания поры $M_y = M_z$ при макроразмерах ее высоты M_x уменьшает ПН жидкость–пар и увеличивает по модулю ПН с твердым телом (твердое тело–жидкость и твердое тело–пар). Уменьшение высота поры M_x при малых размерах ее основания $M_y = M_z$ увеличивает по модулю все три типа ПН. Уменьшение разности потенциалов Q_{x1} и Q_{x2} на противоположных основаниях поры увеличивает ПН жидкость–пар, уменьшает по модулю ПН твердое тело–жидкость, а ПН твердое тело–пар при этом

меняет знак. Увеличение потенциала боковых стенок поры Q_{yz} увеличивает ПН жидкость–пар до значений, превышающих значение в неограниченной системе, уменьшает по модулю ПН твердое тело–пар, а также меняет знак ПН твердое тело–жидкость.

Причины роста и падения ПН жидкость–пар были рассмотрены выше в комментариях к рис. 5. Значения ПН с твердым телом (твердое тело–жидкость и твердое тело–пар) растут по модулю при уменьшении размеров системы в результате роста внутренних давлений в фазах при практически неизменных внутренних давлениях в приповерхностной области. При варьировании потенциалов стенок поры ПН с твердым телом убывает, если уменьшается перепад плотности в области твердое тело–флюид (жидкость/пар). Отрицательные значения ПН с твердым телом свидетельствуют о том, что в приповерхностных областях внутренние давления выше, чем внутренние давления в фазах (см. рис. 3б, 3г, 3е), что напрямую коррелирует с плотностью в приповерхностных областях и в фазах (см. рис. 3а, 3в, 3д).

Таким образом, положительные значения ПН твердое тело–жидкость говорят о несмачивании соответствующего основания поры жидкостью, а отрицательные значения ПН твердое тело–жидкость – о смачивании. Наоборот, отрицательные значения ПН твердое тело–пар говорят об отделении пузырька пара от соответствующего основания поры, а положительные значения ПН твердое тело–пар – о “растекании” пузырька пара на соответствующем основании поры.

В табл. 2 показаны значения тангенса контактного угла γ_1 паро-жидкостного мениска у стенки поры в первом монослое. Данный угол γ_1 растет с уменьшением основания поры $M_y = M_z$ и ростом высоты поры M_x . Контактный угол γ_1 практически не меняется с изменением потенциалов оснований Q_{x1} и Q_{x2} и растет с ростом потенциала боковых стенок Q_{yz} .

В случае последнего набора параметров с $Q_{yz} = 0.4$ в табл. 2 паро-жидкостной мениск по мере удаления от боковой стенки в четвертом монослое меняет сторону наклона и тангенс угла γ^* меняет знак.

Наклон угла γ^* обусловлен ростом потенциала Q_{yz} , т.е. ростом сил притяжения молекулами поверхности твердого тела по сравнению с межмолекулярными силами вещества в закрытой поре, и указывает, как было отмечено в комментариях к рис. 4, на тенденцию к образованию вогнутого мениска, когда жидкость смачивает поверхность. Угол γ^* паро-жидкостного мениска более подробно рассмотрен в статьях [38, 39].

Для первых 4 наборов параметров с $Q_{yz} = 0.3$ из табл. 2 (строчки под номерами 1–4) паро-жидкостный мениск не меняет сторону своего наклона вследствие малого Q_{yz} , поэтому для них приведены только значение γ_1 , а на месте угла γ^* стоят прочерки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В закрытой поре в форме прямоугольного параллелепипеда из условия однородности фаз выделены границы сосуществующих фаз жидкости и пара с переходными областями жидкость–твердое тело, пар–твердое тело и жидкость–пар шириной k_0 . Переходные области флюида с твердым телом рассматривались постоянной ширины, равной r_s . Ширина переходной области жидкость–пар k_0 определялась из условия минимума свободной энергии. Получено, что ширина k_0 убывает с уменьшением площади оснований параллелограмма поры, с ростом высоты параллелограмма, с увеличением разности потенциалов на противоположных основаниях поры и уменьшением потенциала боковых стенок.

Рассчитаны критические параметры флюида в закрытых порах в форме прямоугольного параллелепипеда. Получено убывание критической температуры с уменьшением размера пор и ростом потенциала стенок пор.

Выделение трех двухфазных границ флюида в закрытой поре и их унифицированное описание, в том числе оценка ПН на границе трех фаз: жидкость–пар, твердое тело–жидкость и твердое тело–пар, проводится на основе анализа молекулярных распределений флюида на базе МРГ, которая обеспечивает равнозначный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела.

Построены зависимости от размеров закрытой поры в форме параллелепипеда и потенциала ее стенок значений ПН жидкость–пар σ_{lv} , твердое тело–жидкость σ_{sl} и твердое тело–пар σ_{sv} . Получено, что ПН жидкость–пар σ_{lv} убывает при тех же условия, описанных выше, при которых убывает ширина переходной области жидкость–пар k_0 . ПН твердое тело–жидкость σ_{sl} и твердое тело–пар σ_{sv} растет по модулю с уменьшением размеров поры и является знакопеременной функцией от

значений потенциала стенок: сильные потенциалы стенок приводят к отрицательным значениям σ_{sl} и σ_{sv} , а слабые потенциалы, наоборот, дают положительные σ_{sl} и σ_{sv} . Положительные значения σ_{sl} и σ_{sv} говорят о несмачивании основания поры жидкостью и о “растекании” пузырька пара на основании поры соответственно. А отрицательные значения σ_{sl} и σ_{sv} о смачивании основания поры жидкостью и об отделении пузырька пара от основания поры

В целом, было получено, что с уменьшением характерных размеров системы, критическая температура снижается, а давление, химпотенциал и значения ПН флюида с твердым телом растут. ПН жидкость–пар с уменьшением площади оснований пор (т.е. при сужении поры) убывает, а при уменьшении высоты поры ПН жидкость–пар растет. Последний факт совпадает с полученным ранее результатом для капли в изолированной сферической поре [37].

Использованная модель флюида в закрытой поре позволяет изучить границу трехфазного контакта на микроскопической шкале, дающей угол контакта γ_1 как функцию от ширины поры и потенциала ее стенок. Значение γ_1 получено по углу наклона эквимолекулярной поверхности жидкость–пар у самой стенки поры. Получено, что величина γ_1 растет при тех же условия, описанных выше, при которых убывает ширина переходной области жидкость–пар k_0 и убывает ПН жидкость–пар σ_{lv} .

В случае сильного потенциала поля боковых стенок наблюдается образование пленки из адсорбированного флюида с близкой к однородной плотностью. В процессе образования пленки у боковых стенок поры появляется двойной изгиб эквимолекулярной поверхности, когда тангенс угла наклона мениска у стенки γ_1 противоположен по знаку углу наклона паро-жидкостного мениска ближе к центру поры γ^* . Последнее указывает на тенденцию к образованию вогнутого мениска, когда жидкость смачивает поверхность.

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. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
4. *Радушкевич Л.В.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
5. *Чизмаджев Ю.А. и др.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
6. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
7. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
8. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1984.
9. *Мэйсон Э., Малинаускас А.* Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
11. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. 252 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. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
14. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
15. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Части 1 и 2. Ленинград: изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
16. *Hill T.L.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 0. 12. P. 3182.
17. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc., Publ., 1963. + Part 2. 1964.
18. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. Publ., 1964.
19. *Gross D.H.E.* Microcanonical thermodynamics: Phase transitions in "Small" systems. Lecture Notes in Physics. V. 66. Singapore: World Scientific, 2001. 269 p.
20. *Товбин Ю.К.* // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 74.
21. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 7. С. 1301.
22. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 3. С. 551.
23. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
24. *Петрий О.А., Цирлина Г.А.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
25. *Naruta M., Date M.* // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
26. *Daniel M.-C., Austric D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
27. *Naruta M.* // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
28. *Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А.* // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2215.
29. *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. с. 47.
30. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
31. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
32. *Суздаев И.П.* Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: Красанд, 2011. 475 с.
33. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin–Heidelberg–New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
34. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Известия Академии наук. Сер. Химич. 2008. № 1. С. 18.
35. *Полухин В.А., Ватолин Н.А.* Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2011. 463 с.
36. *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).
37. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 52. С. 451.
38. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
39. *Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 563–569.
40. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. (*Volmer M.*, Kinetik der Phasenbildung. Verlag TheodorSteinkopff, Dresden, 1939).
41. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (*Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
42. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
43. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. (*Rowlinson J.S., Widom B.* Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.)
44. *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).
45. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
46. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Изв. РАН. Сер. химич. 2008. № 1. С. 18.