

Капиллярная конденсация

Характерная особенность адсорбции в мезопористых системах: капиллярная конденсация (**КК**) с объемным заполнением мезопор при относительном давлении паров $P/P_0 < 1$.

Необходимые условия **КК**: наличие мезопор, смачиваемость их поверхности жидкой фазой адсорбата, температура ниже критической $T_{кр}$ для адсорбата (при $T > T_{кр}$ **КК** не возможна).

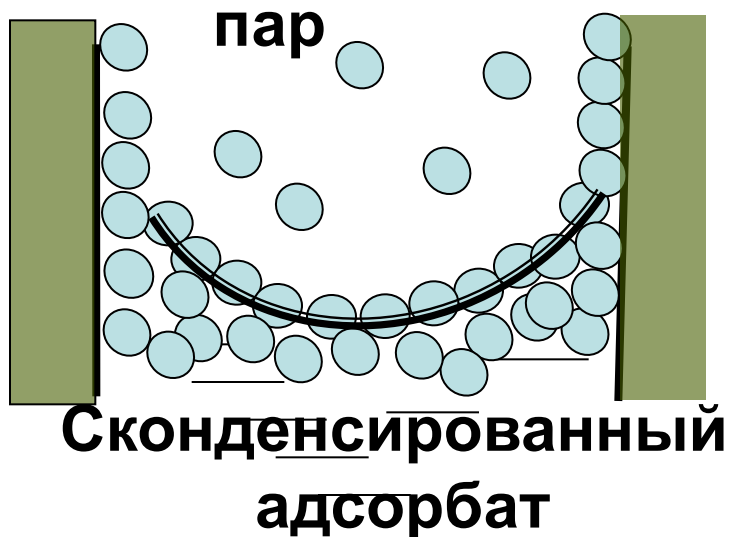
КК можно рассматривать как фазовый переход 1 рода: **пар** → **ж** (заполнение на адс. ветви) и **ж** → **пар** (испарение при десорбции).

Причина капиллярной конденсации

Смачивание поверхности пор адсорбатом приводит к образованию вогнутых менисков, равновесное давление над которыми определяется уравнением Кельвина

$$P = P_0 \exp(-2\sigma_{пж} V_m / r_m RT) \approx P_0 (1 - 2\sigma_{пж} V_m / r_m RT),$$

т.е. ниже давления над плоской поверхностью.



Пленка адсорбата на поверхности пор, $t(P/P_0)$

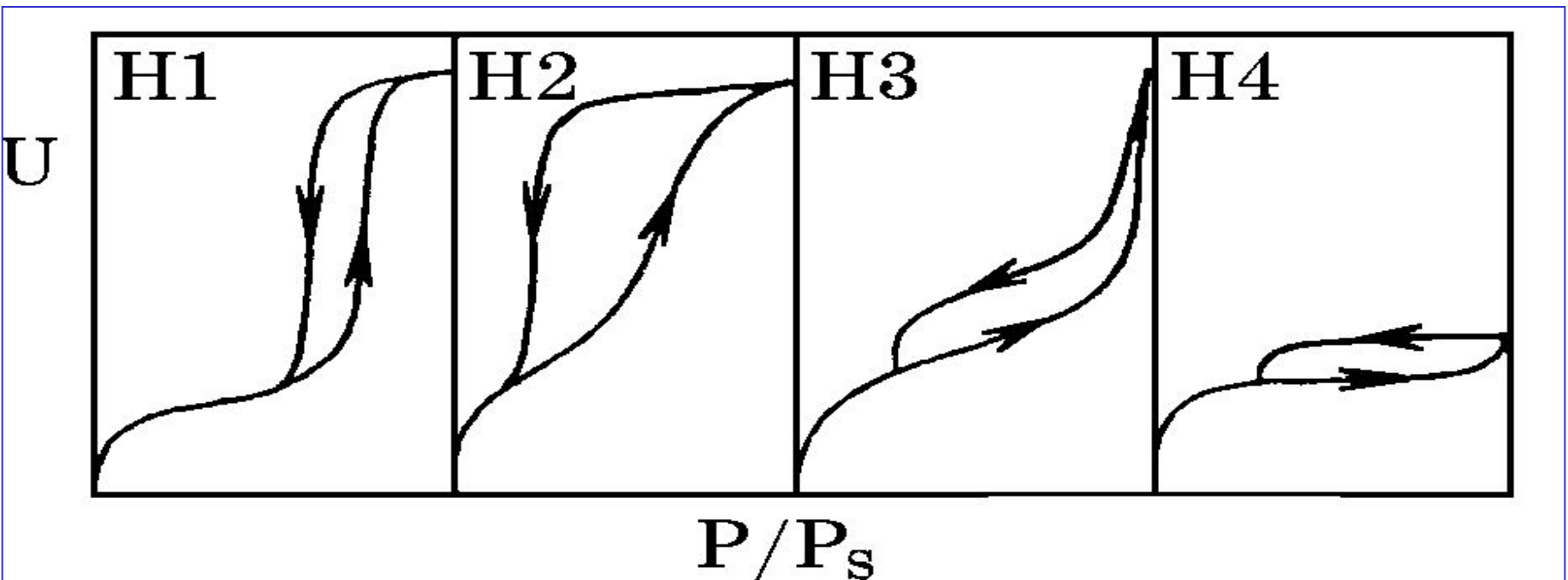
Мениск на поверхности конденсата, средняя кривизна поверхности₂

$$H = 2/r_m$$

Капиллярная конденсация (КК)

в мезопорах обычно сопровождается *гистерезисом* :
в области КК десорбционная ветвь ИА проходит выше
адсорбционной ветви ИА. В результате на ИА появляется
замкнутая *петля капиллярно-конденсационного*
гистерезиса.

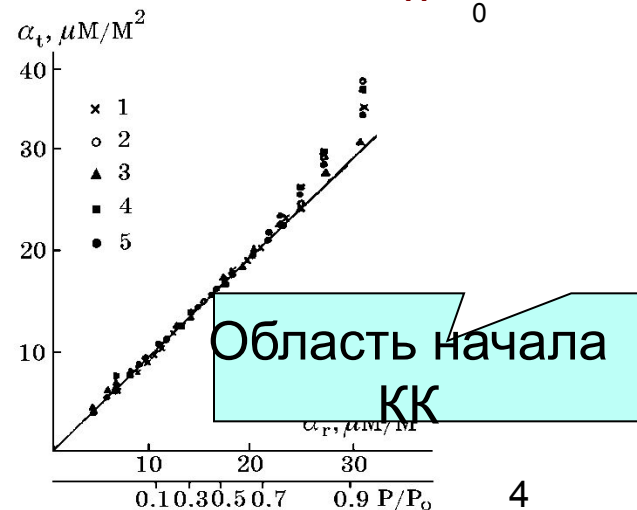
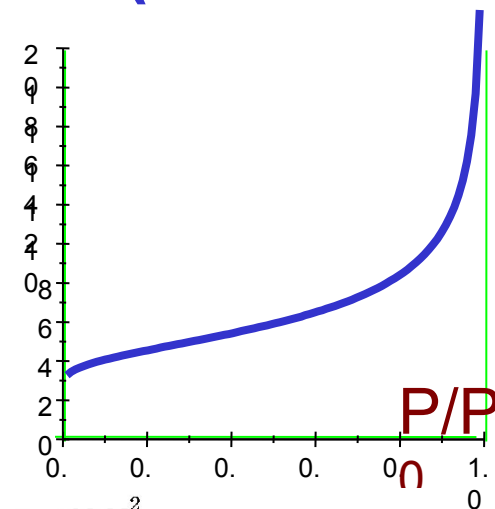
На рис. – типовые формы гистерезиса по классификации
IUPAC



Капиллярная конденсация в общем случае может быть обратимой (без гистерезиса) и необратимой (с гистерезисом).

В случае обратимости внешняя форма ИА аналогична получаемой для непористых или макропористых систем и может быть выявлена, например, сравнительным анализом с ИА на действительно непористых материалах

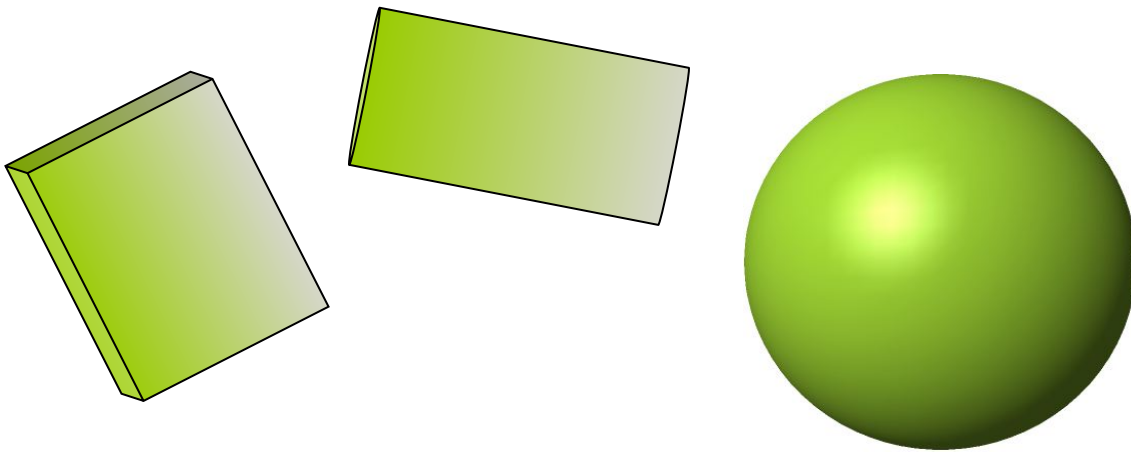
Стандарт сравнения- ИА на непористом материале



На индивидуальных частицах без «вмятин» капиллярной конденсации нет

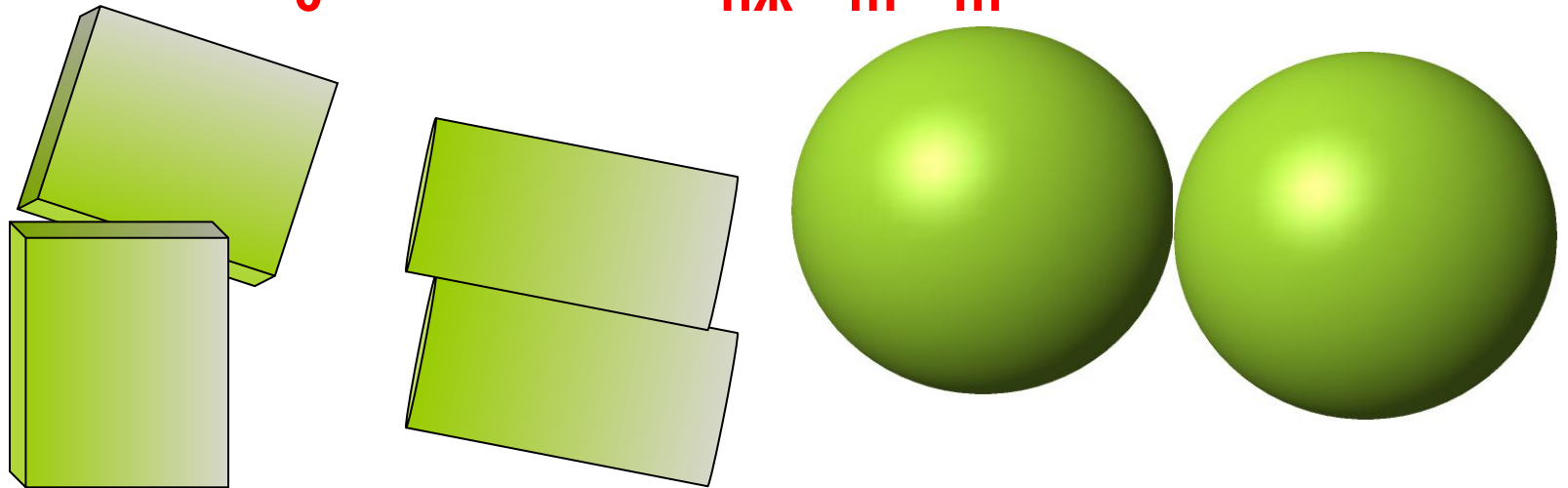
$$P/P_0 = \exp(+2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$$

Растет только полимолекулярная пленка
 $t(P/P_0)$ на поверхности



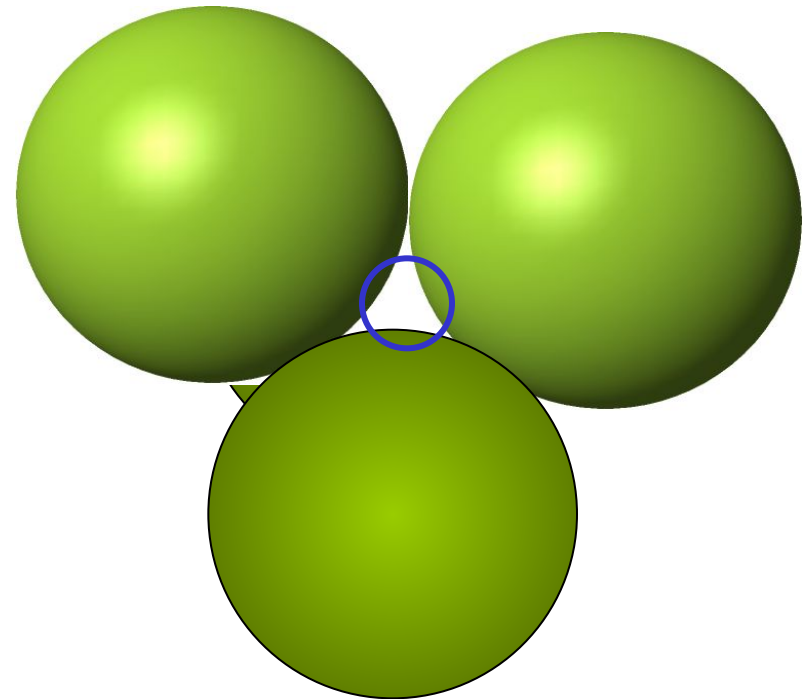
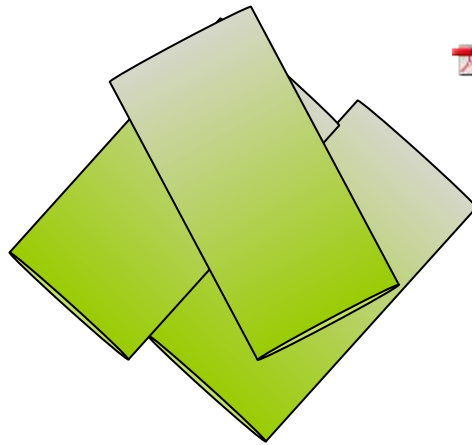
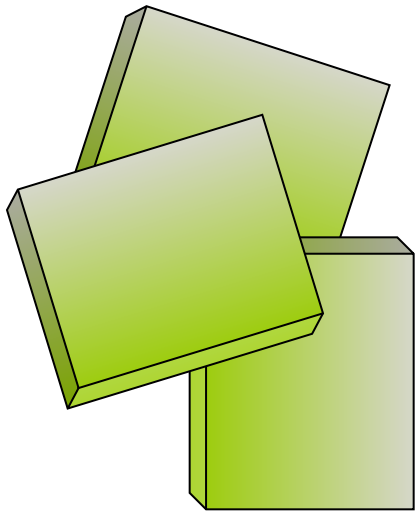
В областях контактов индивидуальных частиц возникают зоны с локальной отрицательной средней кривизной H , что создает условия для капиллярной конденсации в этих зонах после их покрытия полимолекулярной пленкой

$$P/P_0 = \exp(-2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$$

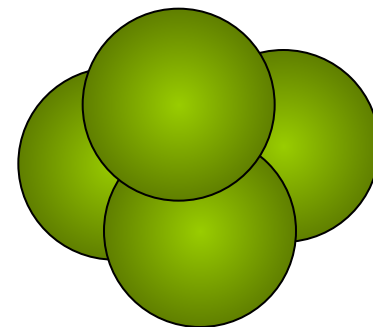
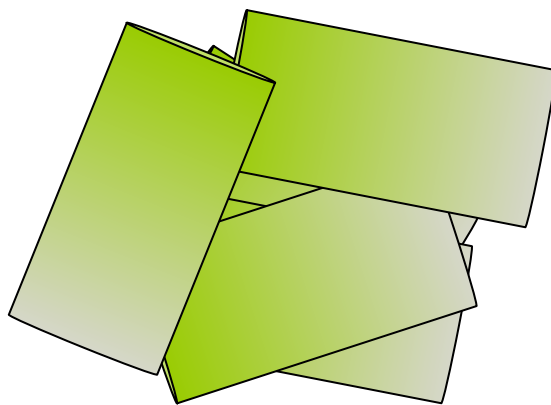


**В зонах контакта нескольких частиц также
возникают 3d-области с локальной средней
отрицательной кривизной.**

$$P/P_0 = \exp(-2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$$

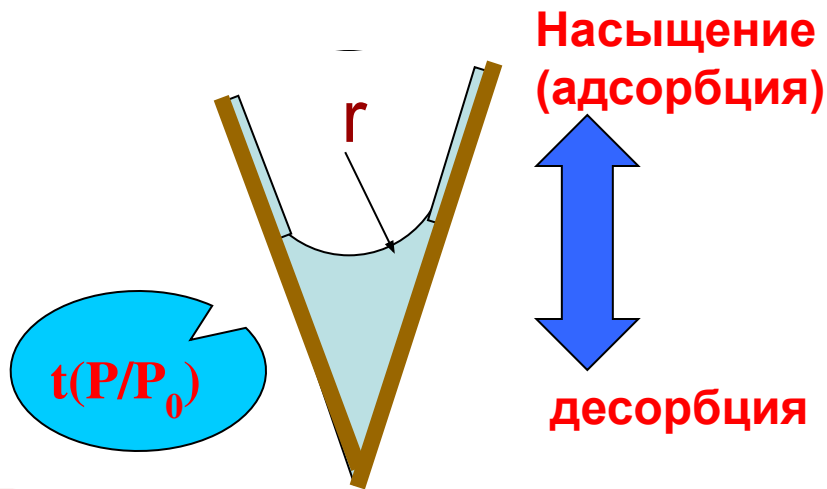


В агрегатах частиц образуются *зоны расширений (полости)*, ограниченные *сужениями (горлами или окнами)*. В общем случае форма расширений-полостей и сужений-горл может быть сложной, но в любом случае это зоны с *локальной отрицательной средней кривизной H* , что создает условия для капиллярной конденсации в этих зонах после их покрытия полимолекулярной пленкой и смыкания менисков в зонах контактов



$$P/P_0 = \exp(-2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$$

Простейшие модельные поры, не приводящие к гистерезису

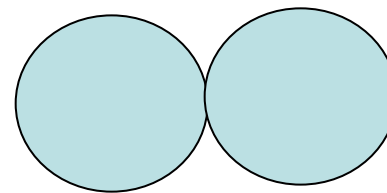
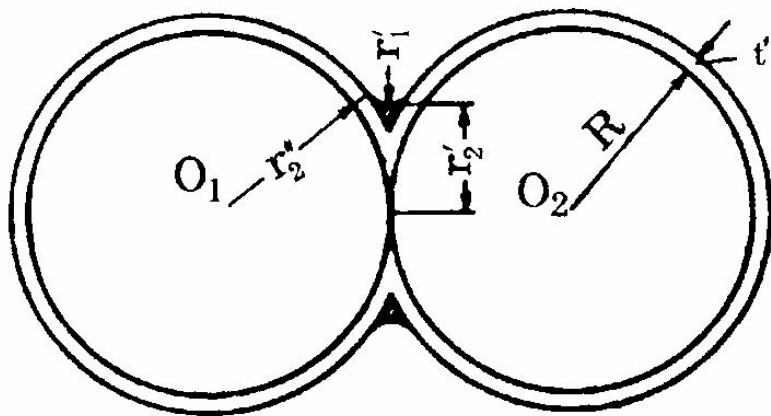


В этих случаях мениск сохраняет форму при монотонном увеличении размера (адсорбция) или монотонном уменьшении размера (десорбция), поэтому ИА в области КК обратима.

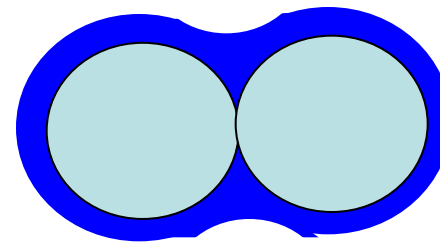
а) **Конический капилляр**, перемещение полусферического мениска;

б) **коническая щель**, перемещение цилиндрического мениска

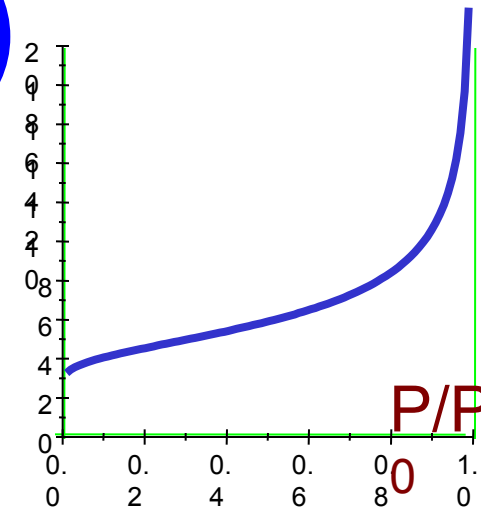
Мениски между парой сфер



Пара шаров



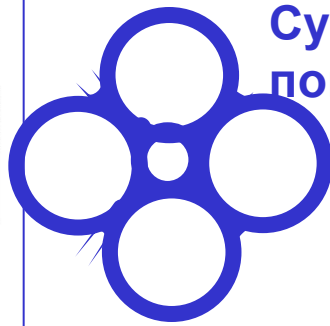
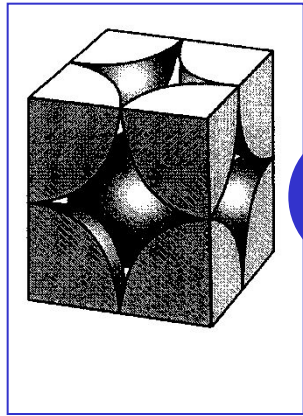
образование седловидных менисков (нодоидов), с ростом P/P_0 увеличение r_m до $r_m = \infty$ (катеноид)



ИА – без гистерезиса – как на непористых матрицах, но круче из-за k/k

Простейшие модельные поры (полости) в упаковках сфер

В *плотных* упаковках происходит смыкание соседних менисков в зонах контактов, приводящее к трансформации поверхности П/Ж из седловидной в эллиптическую (с меньшим радиусом кривизны)



Суммарная средняя кривизна эллиптической поверхности после смыкания меньше кривизны седловидных менисков, что приводит к спонтанному заполнению полости с образованием сфероидальных менисков в горлах

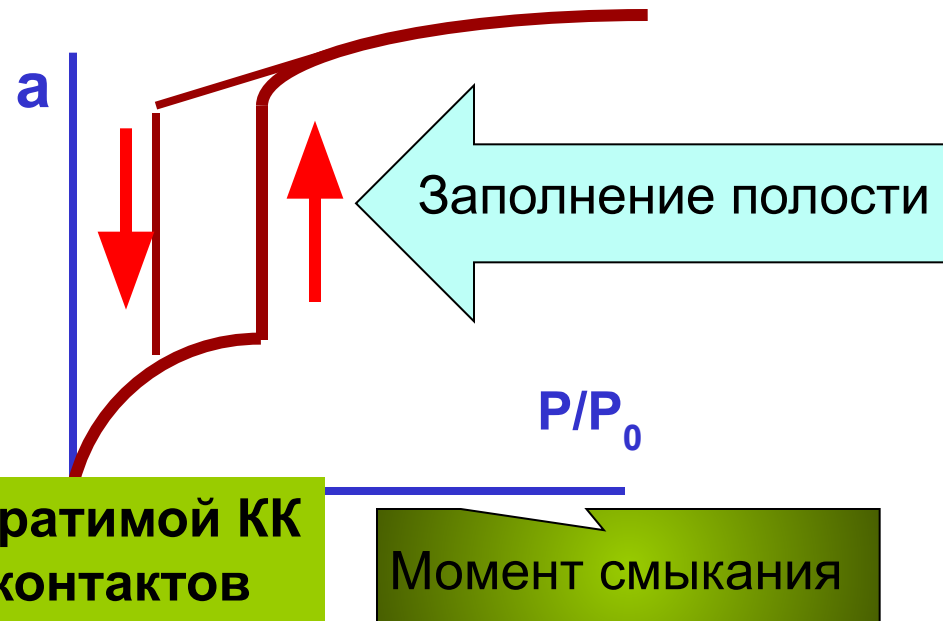
Десорбция из такого заполненного элемента определяется размером мениска в горлах

В результате - гистерезис

Для кубической упаковки моносфер

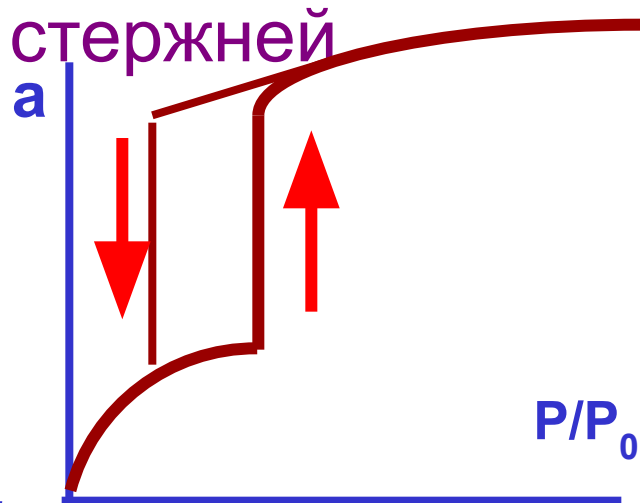
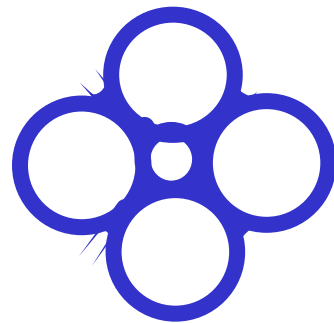
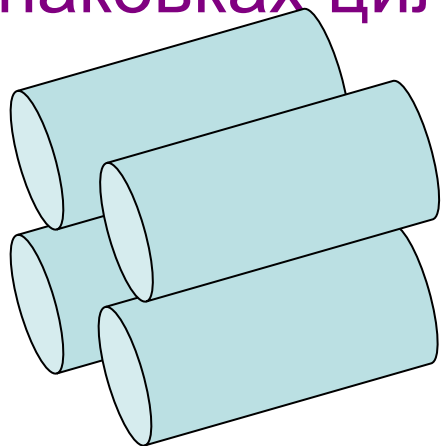
«горла» d_r/D 0.414
«полости» d_n/D 0.732

Область обратимой КК в местах контактов



Момент смыкания

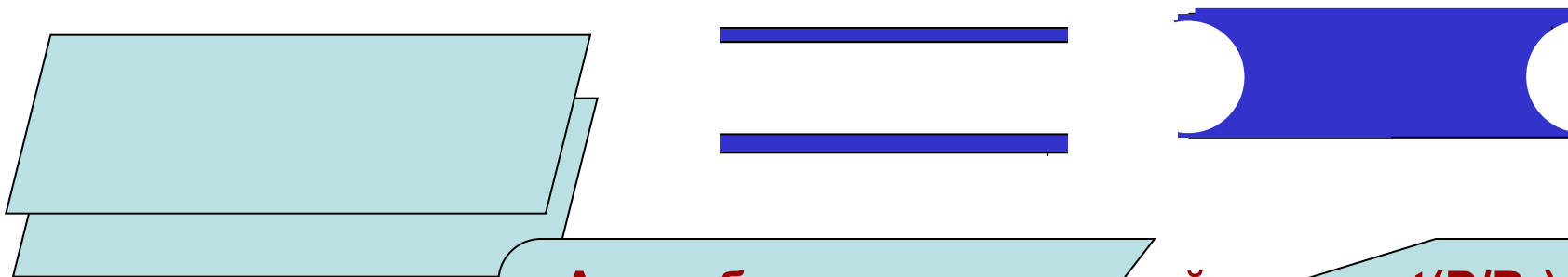
Аналогичная ситуация в параллельных упаковках цилиндрических стержней



Здесь сначала образуются параболические поверхности в зонах контактов (в простейшем случае – цилиндрические). Их кривизна по мере заполнения убывает (область обратной капиллярной конденсации). В момент смыкания тип поверхности не меняется, но дальнейшее заполнение повышает среднюю кривизну. Критическое значение радиуса кривизны \sim радиус кривизны вписанного цилиндра. Десорбция из такого элемента определяется радиусом сферического мениска на торцах упаковки

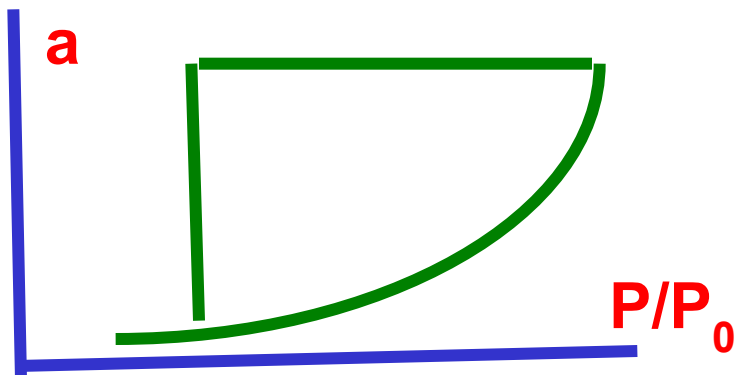
$$R_{\text{п}} > R_{\text{г}}$$

Гистерезис в узких плоскощелевидных порах



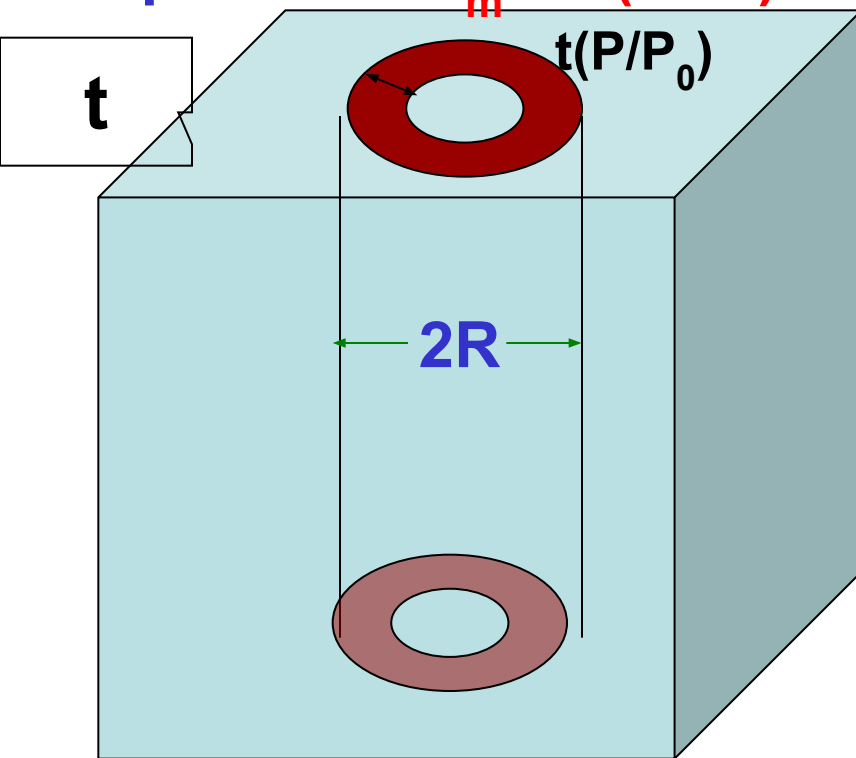
Адсорбция : рост плоской пленки $t(P/P_0)$ до смыкания с образованием на торцах искривленных менисков (параболических или гиперболических)

Десорбция определяется кривизной таких менисков (в простейшем случае – цилиндрических)

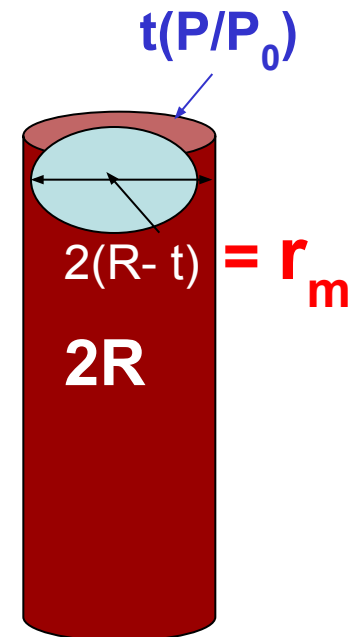


КК в цилиндрических порах

В цилиндрических порах адсорбционная пленка t (p/p_0) на стенках формирует **вогнутый** цилиндрический мениск с радиусом кривизны $r_m = 2(R - t)$



Если мысленно
извлечь адсорбат



КК в цилиндрических порах

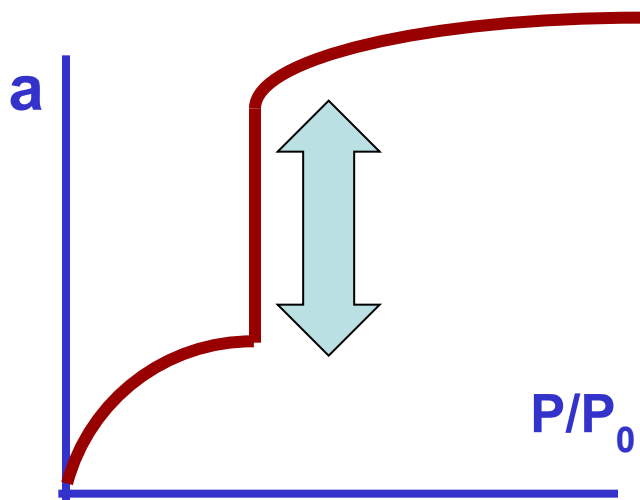
Если этот цилиндр имеет дно, для упрощения – сферическое, то на дне образуется сферический мениск с радиусом кривизны $r_m = R - t$, который *меньше* радиуса кривизны цилиндрического мениска $r_m = 2(R - t)$.

Поэтому ситуация при к/к и десорбции из цилиндрической поры «с дном» существенно отличается от ситуации в цилиндрической поре без дна (*изменение формы мениска*)

Ситуация в цилиндрическом капилляре



Спонтанное заполнение при $P/P_0 = \exp(-2 \sigma_{пж} V_m / r_{m\text{сфер}} RT)$



Процессы адсорбции и десорбции обратимы и определяются кривизной сферического мениска

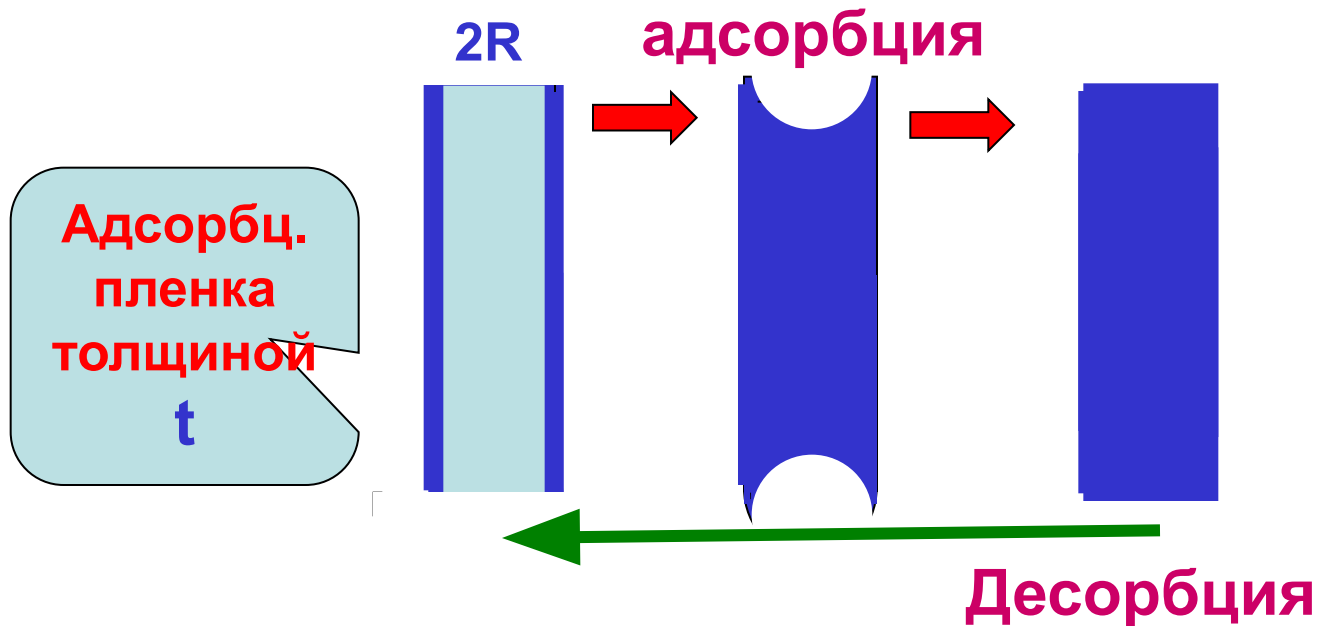
Сохранение формы мениска в прямом и обратном процессах



Мениск теряет стабильность при $P/P_0 = \exp[-\sigma_{пж} V_m / r_m RT]$,
Происходит спонтанное заполнение с образованием на торцах *полусферических* менисков с дальнейшим *дозаполнением* до равновесных значений радиуса кривизны.

Десорбция в этом случае определяется менисками на торцах заполненного капилляра и происходит при давлении, соответствующем потере стабильности *сферического* мениска с $r_m = R - t$ (гистерезис при *изменении формы мениска*)

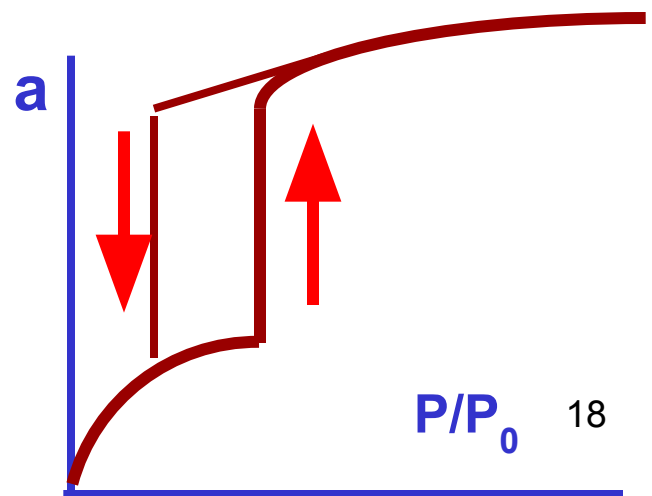
КК в цилиндрическом капилляре без дна



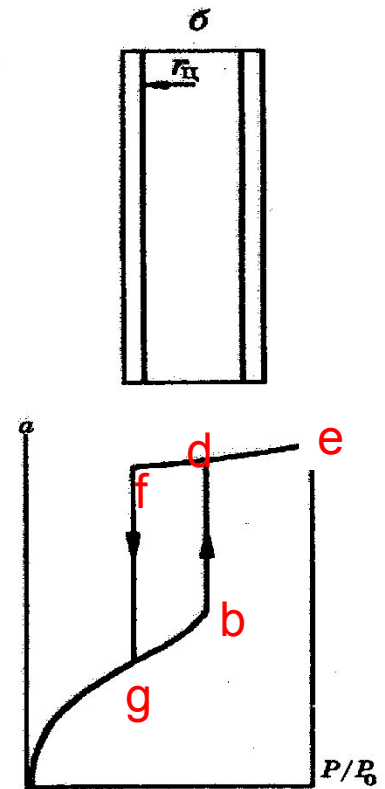
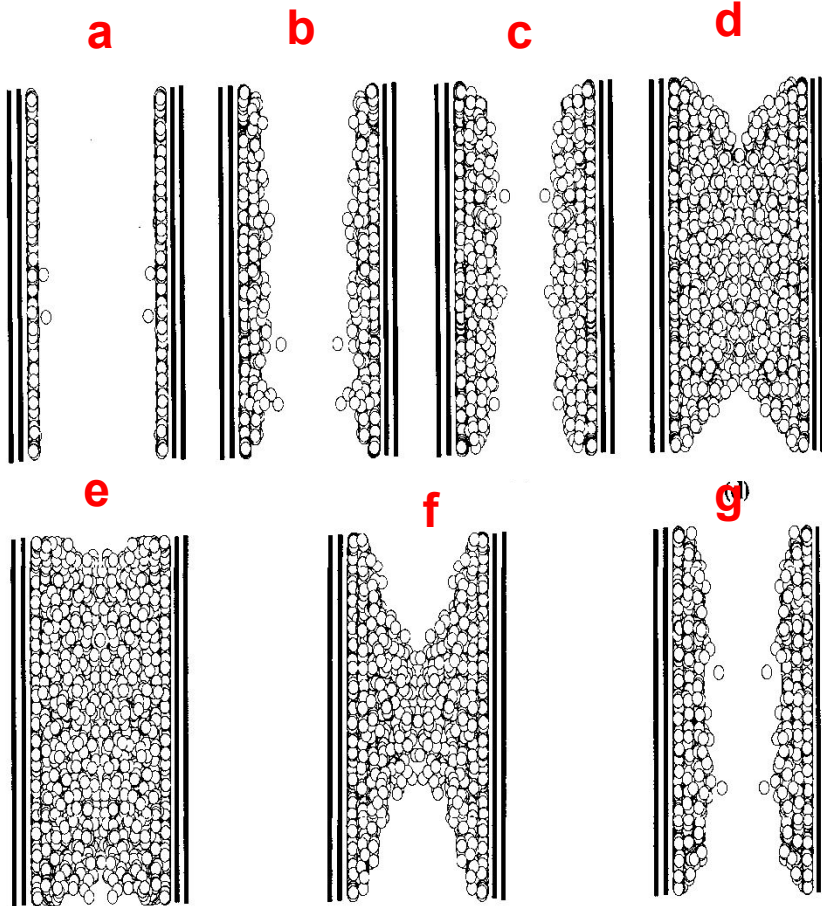
В результате заполнения такой индивидуальной полости определяется радиусом кривизны полого цилиндра, а десорбция – радиусом кривизны сферы

$$(P/P_0)_{\text{адс}} > (P/P_0)_{\text{дес}}$$

Гистерезис при изменении типа кривизны поверхности



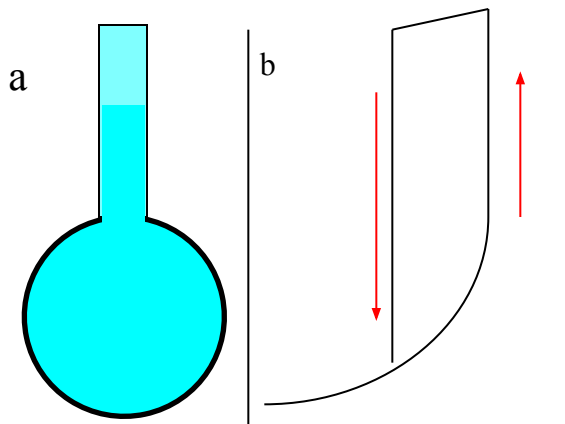
Результаты расчетов $\kappa/\text{конд}$ в поре без дна методом молекулярной динамики



Реальная текстура в общем случае образована лабиринтом взаимосвязанных элементов разного размера и формы

Ближайшее окружение полости простейшей формы может влиять на особенности ее заполнения при адсорбции и освобождения при десорбции (кооперативные эффекты при адсорбции и десорбции) с соответствующим проявлением гистерезиса

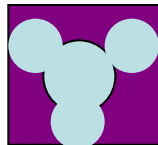
Наиболее популярный пример— “бутылкообразная” пора



Пусть размер *сферического* мениска в полости r_n меньше размера *цилиндрического* мениска r_r в горле ($r_n < 2r_r$).

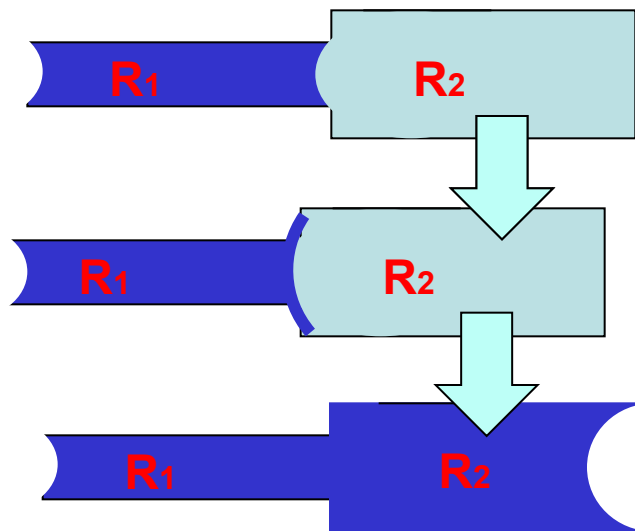
В результате сначала происходит заполнения полости, а затем спонтанно - узкой части («горла»). Десорбция из такого элемента определяется размером горла

Этот случай можно обобщить на разные ситуации, отличающиеся детальной геометрической формой и размерами узкой и широкой части, мы его рассмотрели в общем виде.



пример «многогорлых» полостей

Другая аналогичная простейшая ситуация: две цилиндрических поры «без дна» с разными размерами $R_1 < R_2$.
Здесь заполнение более тонкого капилляра изменяет ситуацию в соседнем капилляре:
переход от ситуации «заполнение полости без дна» к «заполнению полости с дном»:



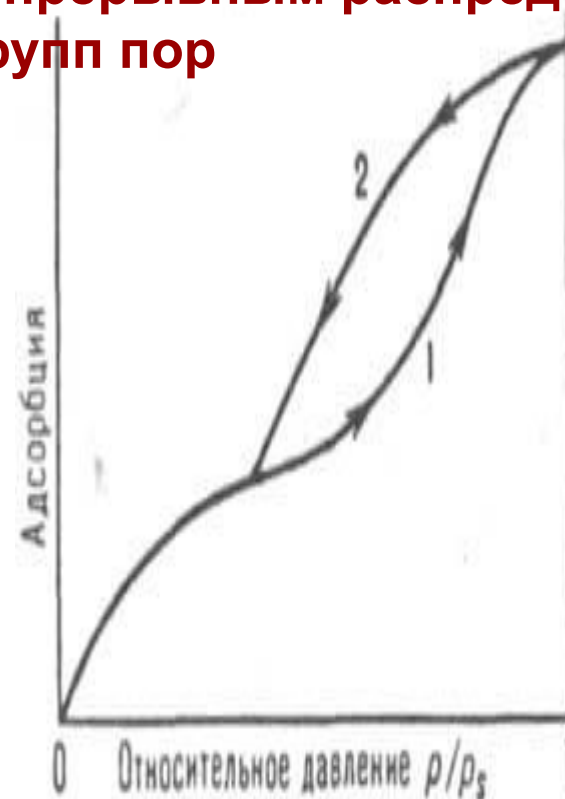
Условие спонтанного
заполнения
соседней крупной полости
 $R_2 \leq 2R_1$

- В общем случае капиллярное заполнение и десорбция конденсата определяются кривизной менисков r_m на границе жидкости и пара, где при каждом изменении P/P_0 могут заполняться или освобождаться группы пор в соответствующем диапазоне значений r_m

ИА для системы из нескольких групп одинаковых пор



ИА для системы с непрерывным распределением групп пор



- *заполнение* каждой произвольно выбранной полости в объеме пористого тела определяется геометрическими особенностями данного элемента и его ближайшего окружения «**ближний порядок**»), а десорбция – его связью с внешней поверхностью гранулы или поверхностью незаполненных макропор или (**дальний порядок**).