

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).

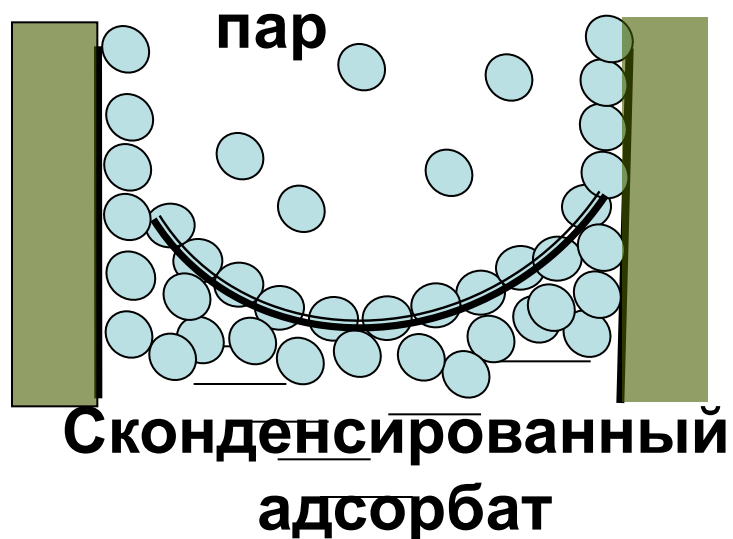
КК можно рассматривать как фазовый переход 1 рода: **пар** → **ж** (заполнение на адс. ветви) и **ж** → **пар** (испарение при десорбции).

Причина капиллярной конденсации

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

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

т.е. ниже давления над плоской поверхностью.



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

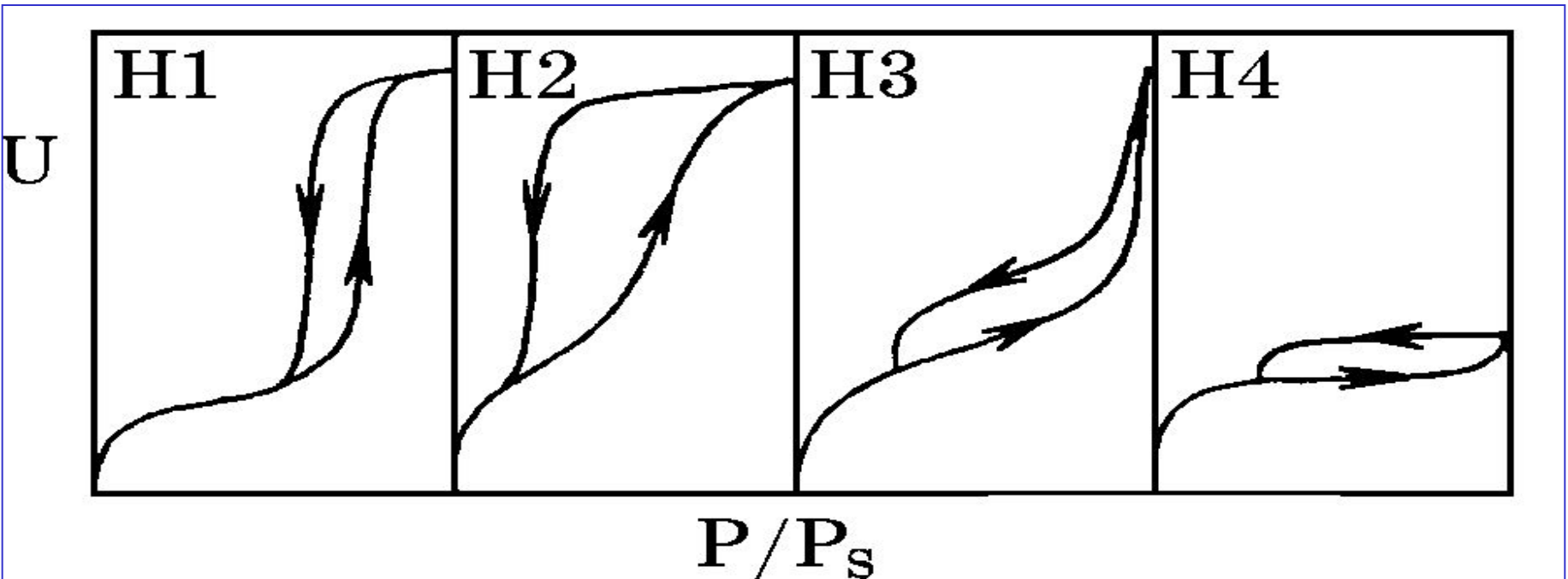
Мениск на поверхности
конденсата, средняя
кривизна поверхности₂

$$H = 2/r_m$$

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.

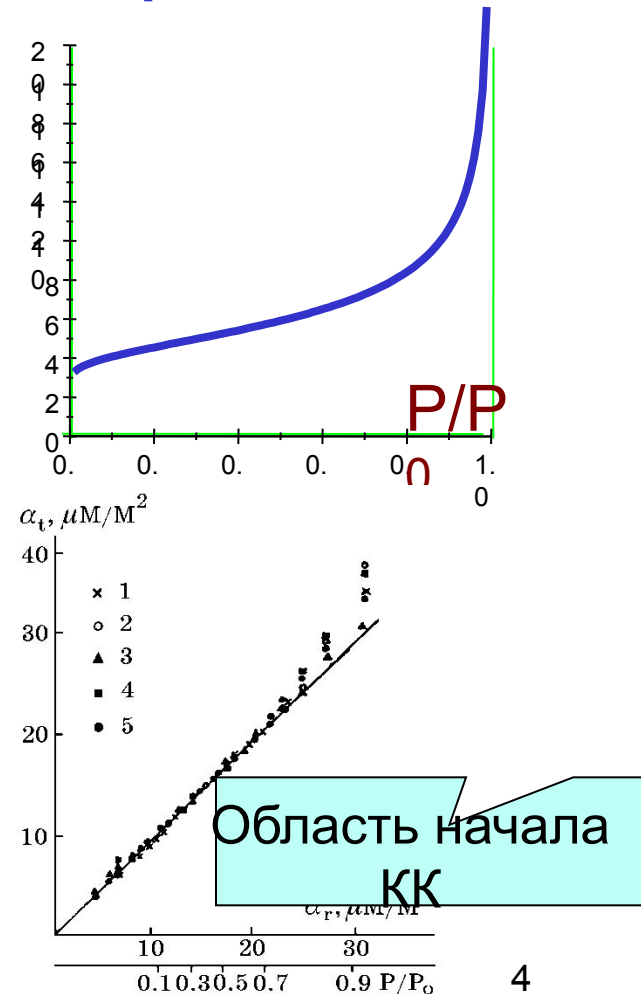
На рис. – типовые формы гистерезиса по классификации
IUPAC



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

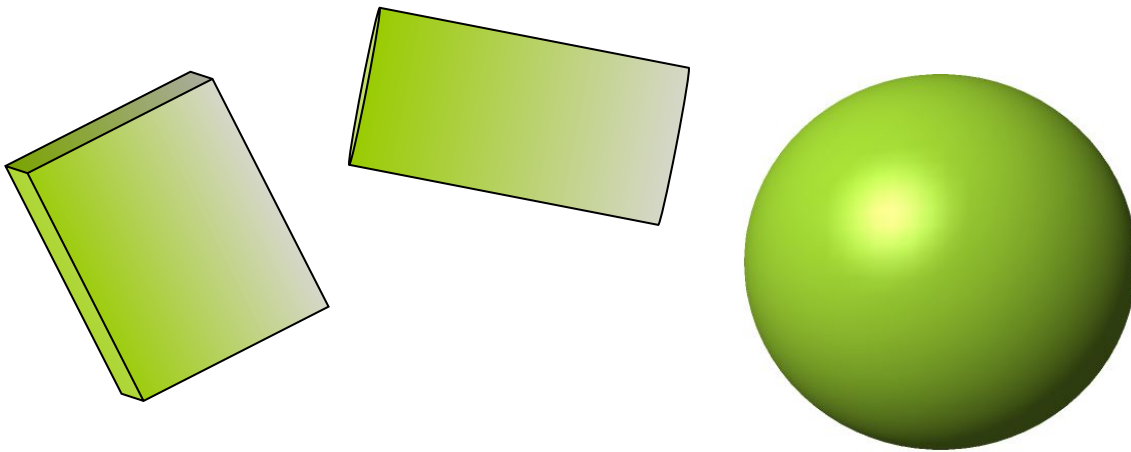
Стандарт сравнения- ИА
на непористом материале



На индивидуальных частицах без «вмятин» капиллярной конденсации нет

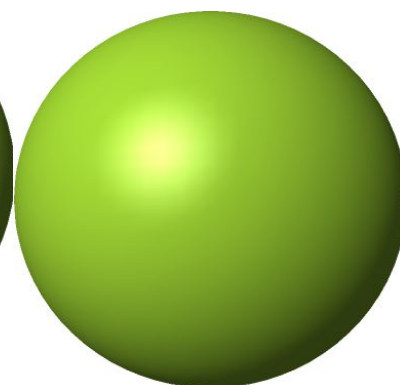
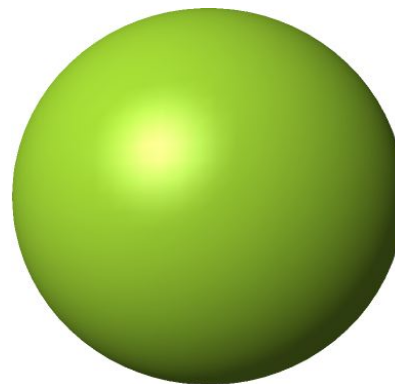
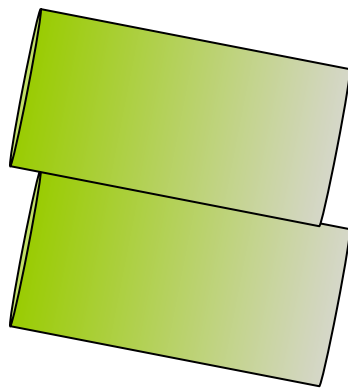
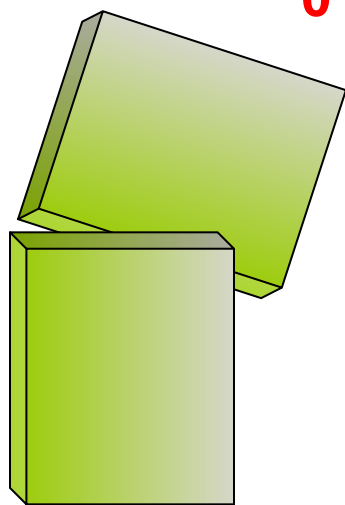
$$P/P_0 = \exp(+2\sigma_{\text{пж}} V_m / r_m RT)$$

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



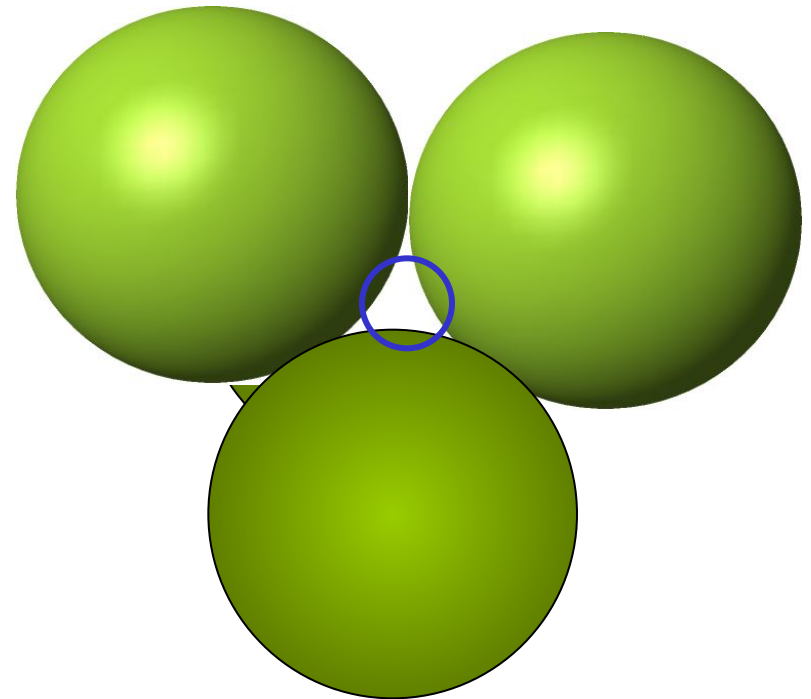
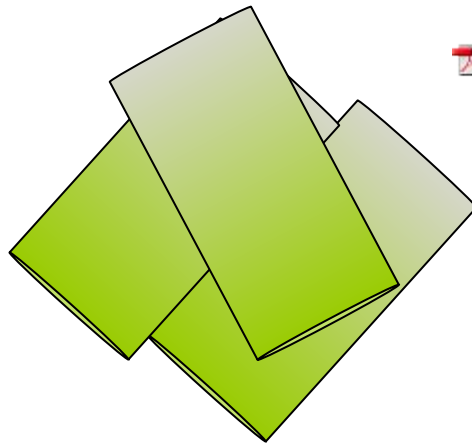
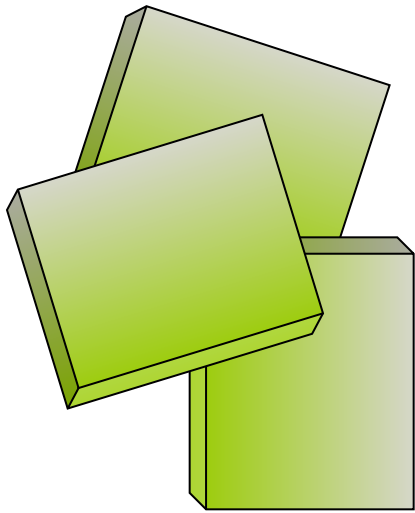
В областях контактов индивидуальных частиц возникают зоны с локальной отрицательной средней кривизной **H**, что создает условия для капиллярной конденсации в этих зонах после их покрытия полимолекулярной пленкой

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

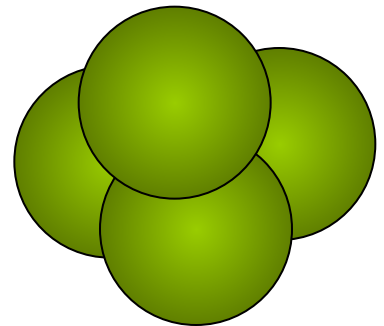
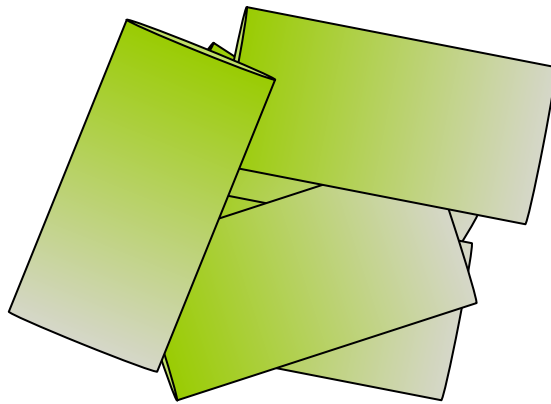


**В зонах контакта нескольких частиц также
возникают 3d-области с локальной средней
отрицательной кривизной.**

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

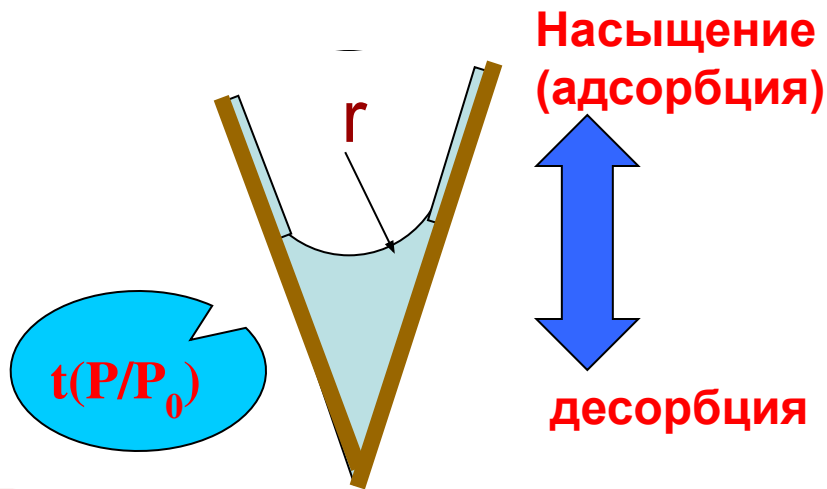


В агрегатах частиц образуются *зоны расширений (полости)*, ограниченные сужениями (*горлами* или *окнами*). В общем случае форма расширений-полостей и сужений-горл может быть сложной, но в любом случае это зоны с *локальной отрицательной средней кривизной H* , что создает условия для капиллярной конденсации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

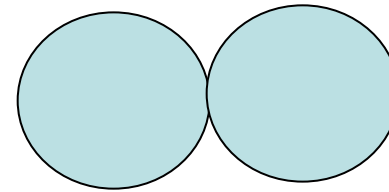
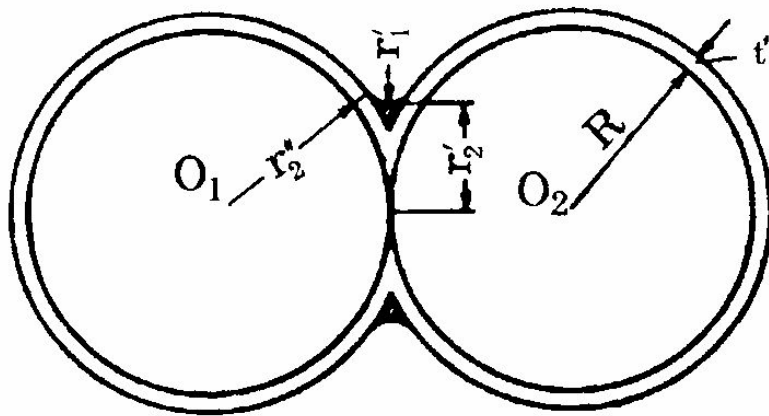


В этих случаях мениск сохраняет форму при монотонном увеличении размера (адсорбция) или монотонном уменьшении размера (десорбция), поэтому ИА в области КК обратима.

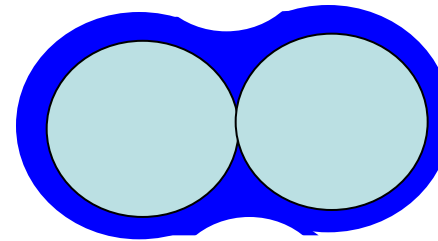
а) **Конический капилляр,**
перемещение полусферического мениска;

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

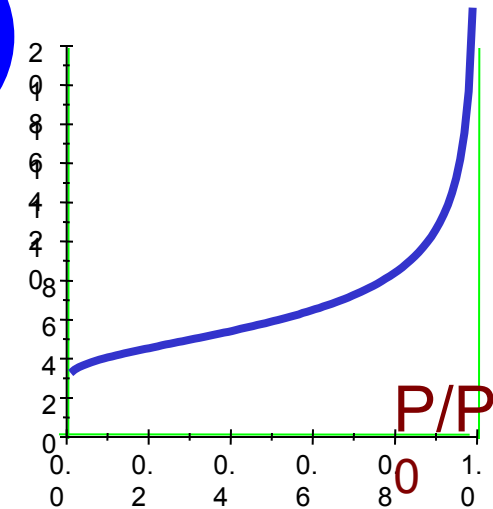
Мениски между *парой* сфер



Пара шаров



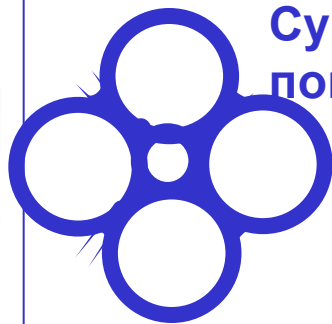
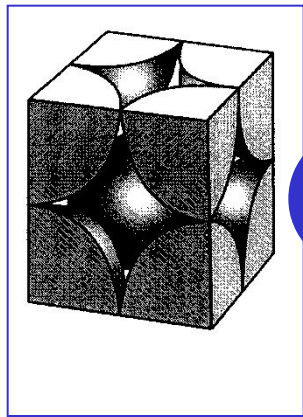
образование седловидных менисков (нодоидов), с ростом P/P_0 увеличение r_m до $r_m = \infty$ (катеноид)



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

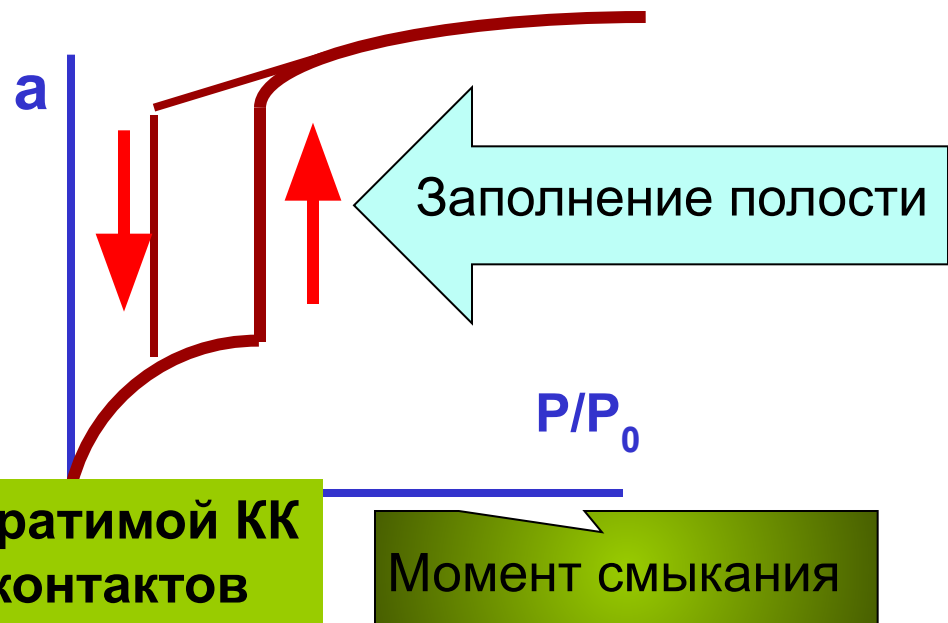
Десорбция из такого заполненного элемента определяется размером мениска в горлах

В результате - гистерезис

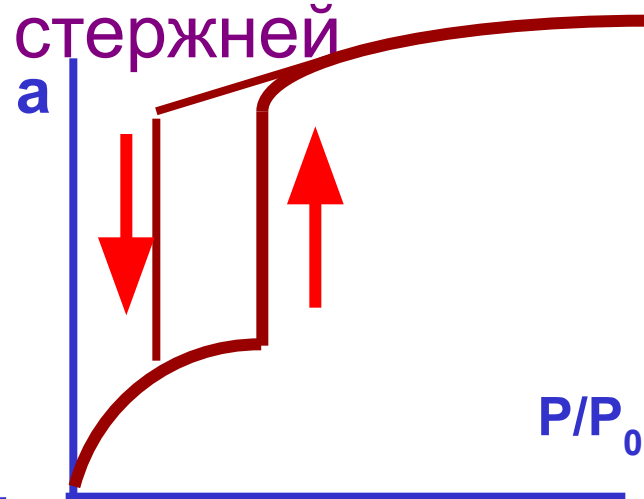
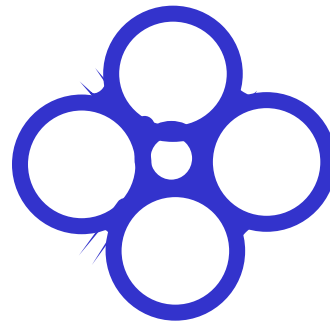
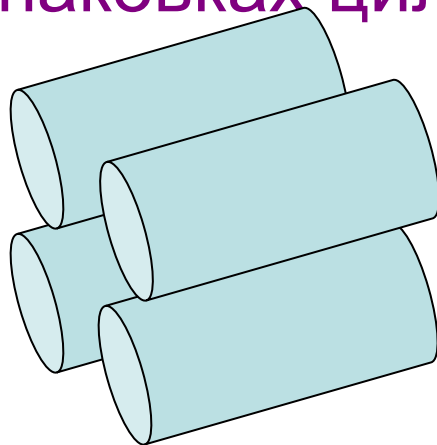
Для кубической упаковки моносфер

«горла» d_r/D 0.414

«полости» d_n/D 0.732



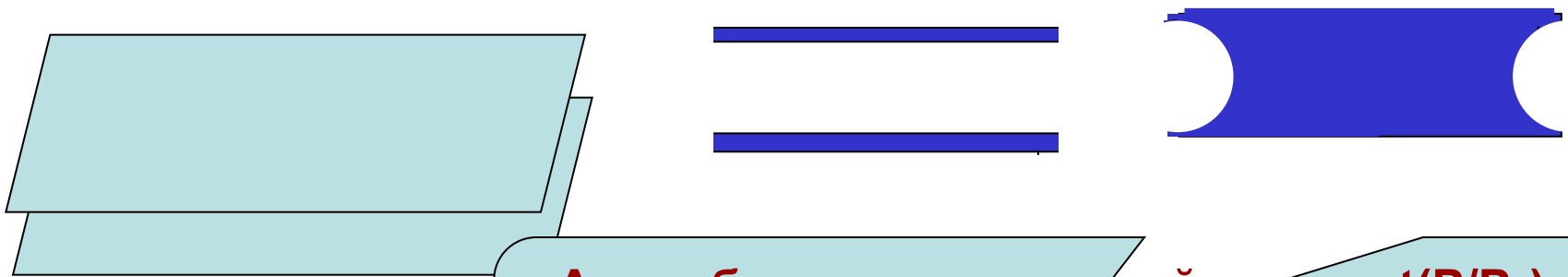
Аналогичная ситуация в параллельных упаковках цилиндрических стержней



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

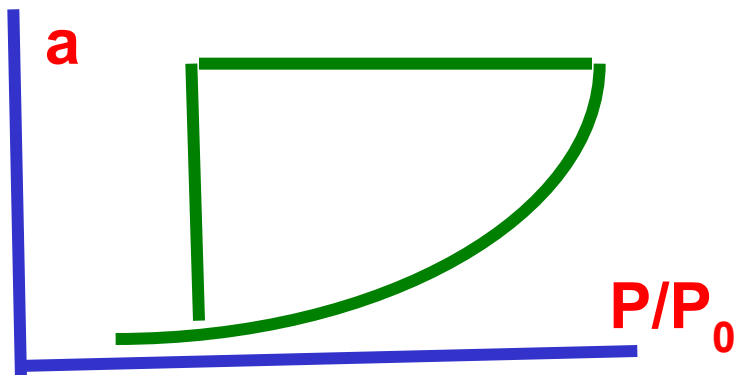
$$R_n > R_r$$

Гистерезис в узких плоскощелевидных порах



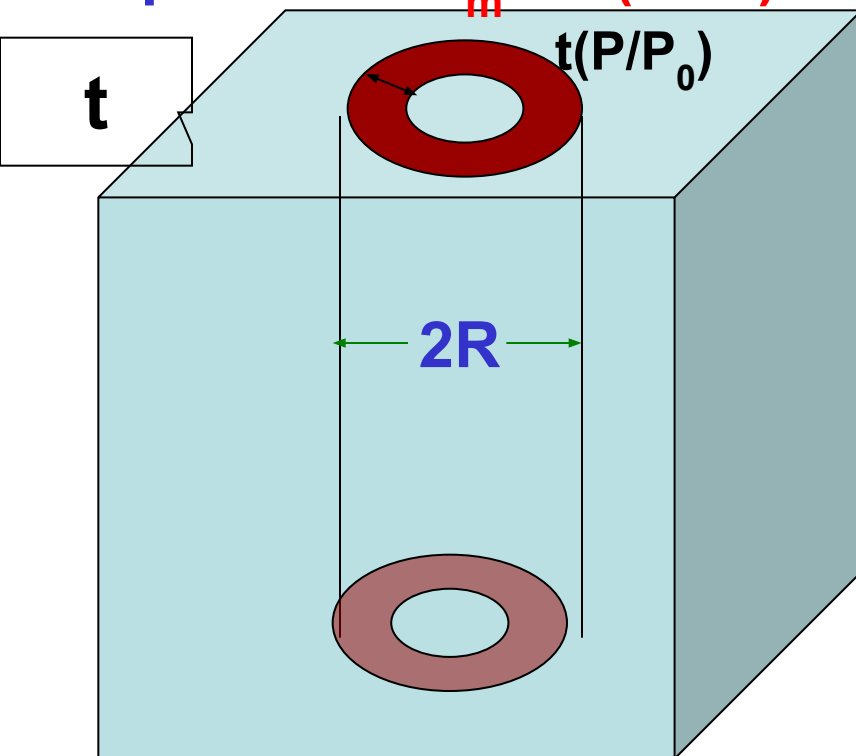
Адсорбция : рост плоской пленки $t(P/P_0)$ до смыкания с образованием на торцах искривленных менисков (параболических или гиперболических)

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

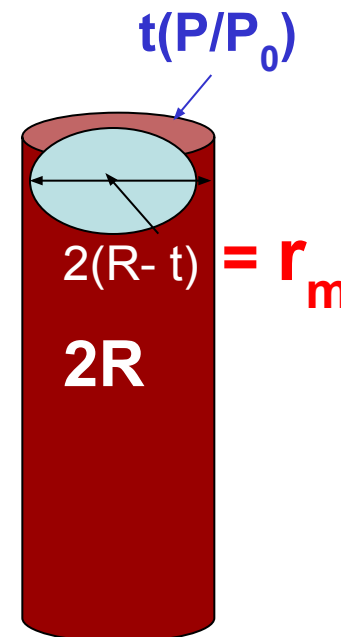


КК в цилиндрических порах

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

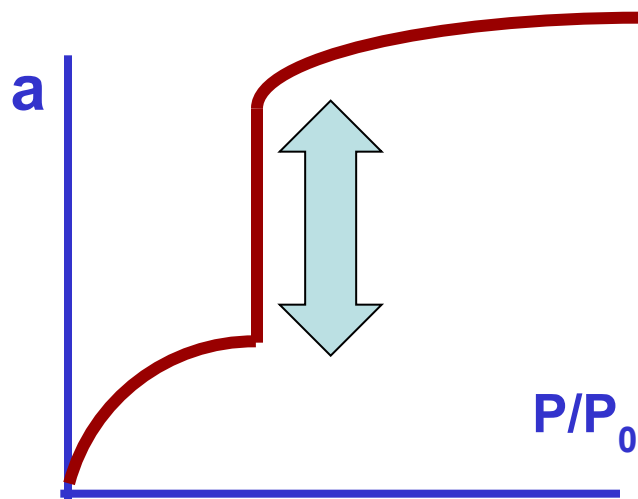
Если этот цилиндр имеет дно, для упрощения – сферическое, то на дне образуется сферический мениск с радиусом кривизны $r_m = R - t$, который **меньше** радиуса кривизны цилиндрического мениска $r_m = 2(R - t)$.

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

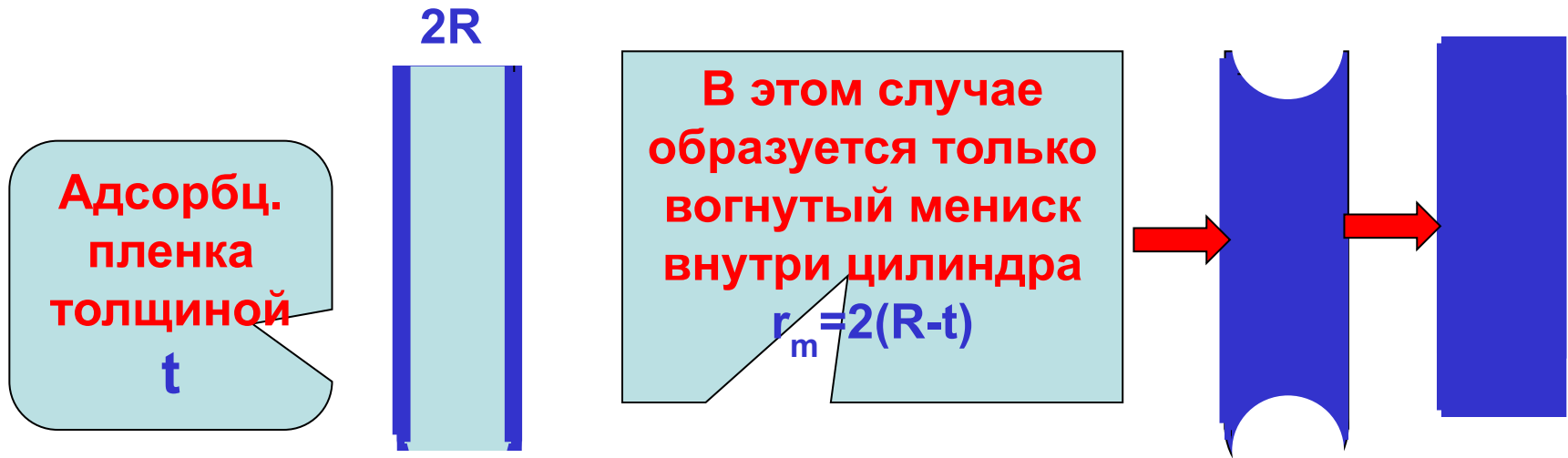


Спонтанное заполнение при $P/P_0 = \exp(-2 \sigma_{пж} V_m / r_{m \text{ сфер}} RT)$



Процессы адсорбции и десорбции обратимы и определяются кривизной сферического мениска

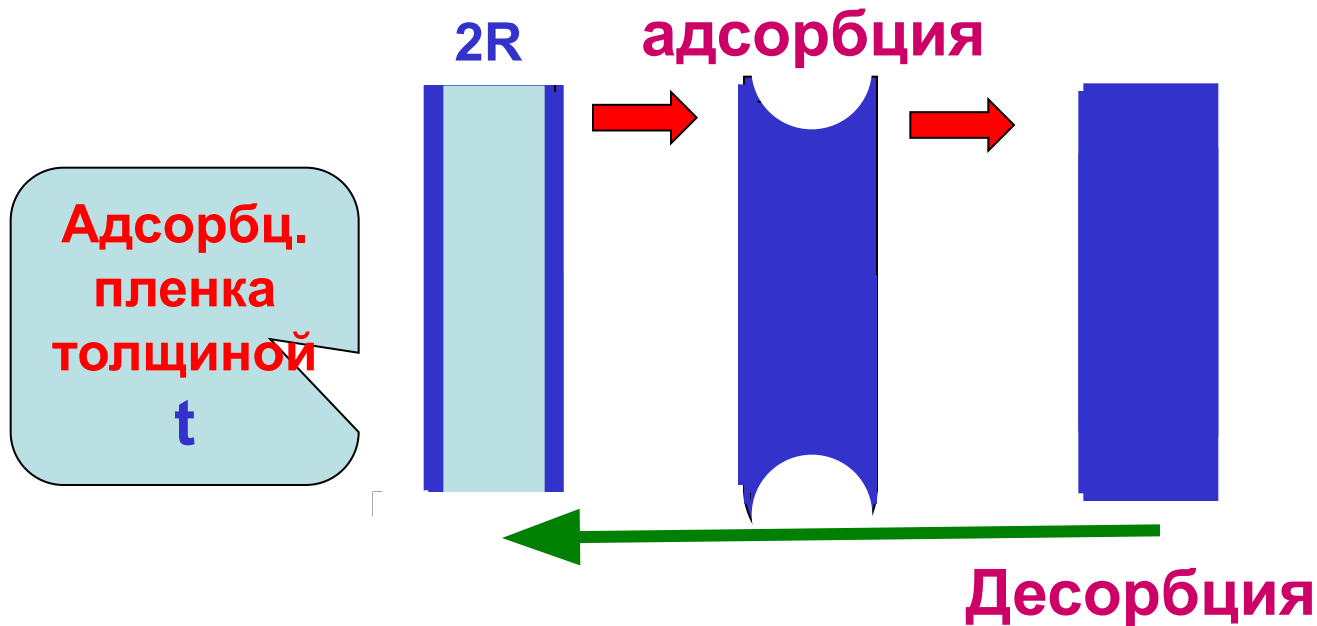
Сохранение формы мениска в прямом и обратном процессах



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)

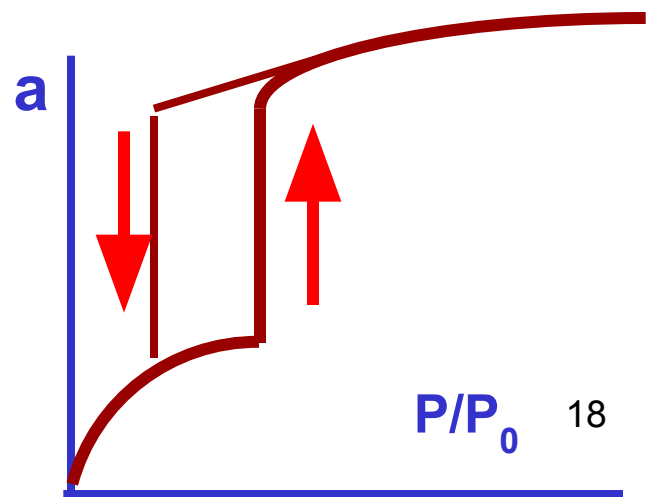
КК в цилиндрическом капилляре без дна



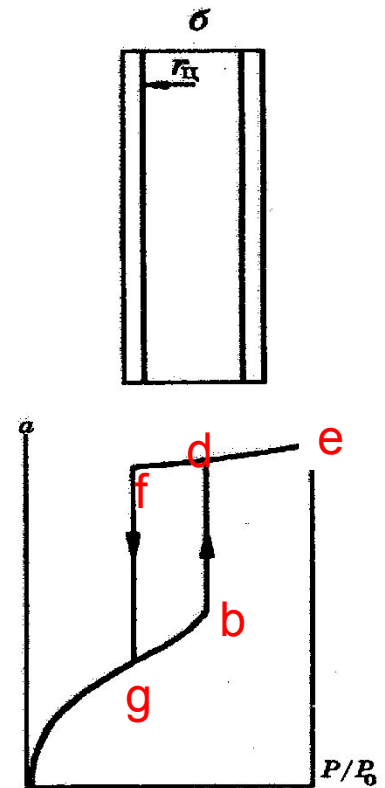
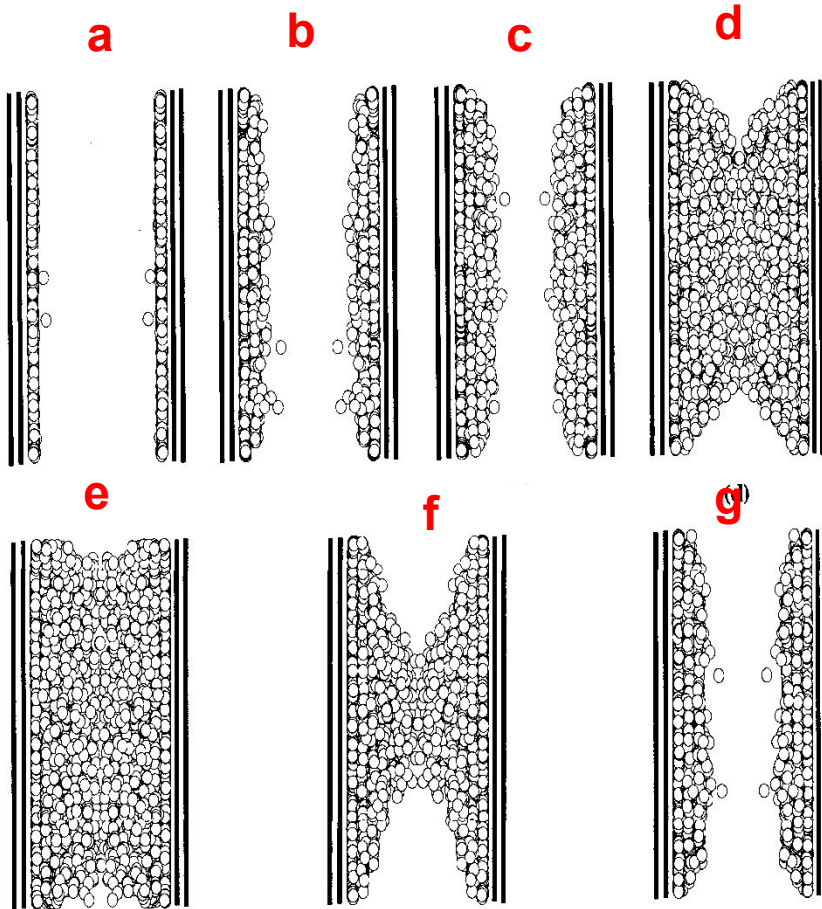
В результате заполнения такой индивидуальной полости определяется радиусом кривизны полого цилиндра, а десорбция – радиусом кривизны сферы

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

Гистерезис при изменении типа кривизны поверхности



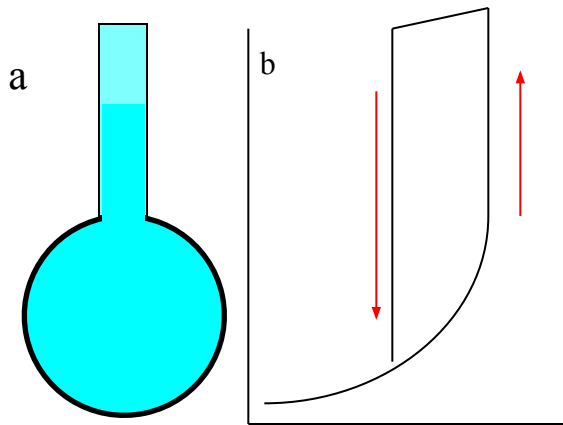
Результаты расчетов $\kappa/\text{конд}$ в поре без дна методом молекулярной динамики



**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**

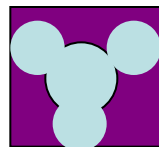
Наиболее популярный пример— “бутылкообразная” пора



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

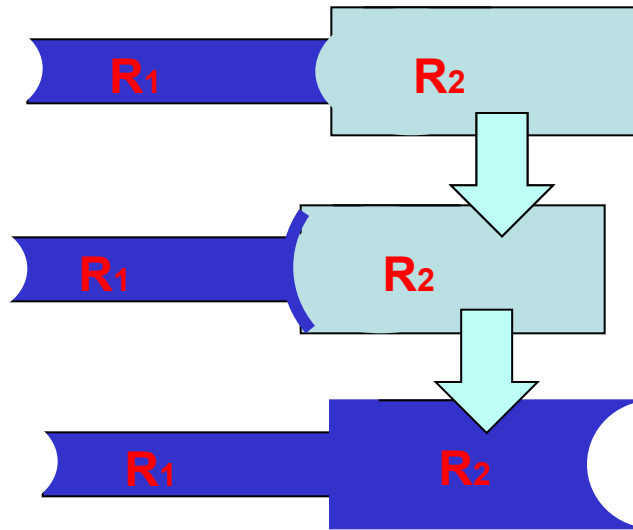
В результате сначала происходит заполнении полости, а затем спонтанно - узкой части («горла»). Десорбция из такого элемента определяется размером горла

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»:



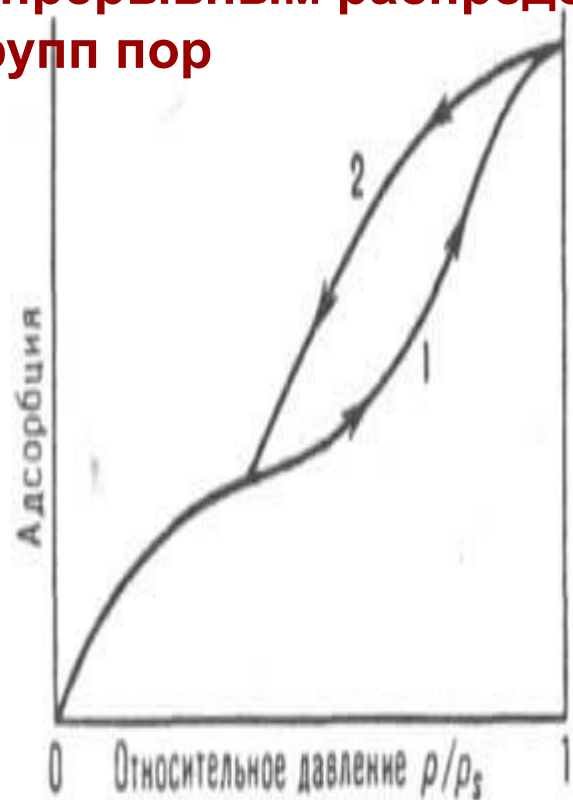
Условие спонтанного
заполнения
соседней крупной полости
 $R_2 \leq 2R_1$

- 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**).