

УДК 541.183.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. БЕЙМ, Т. М. БУРКАТ, Д. П. ДОБЫЧИН

**О СОСТОЯНИИ СОРБАТА В МЕЗОПОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ
НИЖЕ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 IX 1973)

Понижение температуры плавления вещества в сорбированном состоянии следует считать установленным фактом (1). Температура плавления сорбированного вещества может быть определена как непосредственно из калориметрических измерений (2-4), так и из рассчитываемой величины понижения температуры плавления сорбата в зависимости от радиуса пор сорбента (5): $\Delta T = 2\sigma MT_0/r_0\Delta H_t$, где T_0 — температура плавления объемного жидкого сорбата, σ , r и ΔH_t — поверхностное натяжение, плотность и теплота плавления сорбированного вещества при температуре T и M — молекулярная масса сорбата. Гистерезис десорбционной ветви был обнаружен при измерении сорбции таких сорбатов, как бензол, иод, углекислота и *n*-гексан в некотором интервале температур ниже точки плавления (6-9). Этот гистерезис интерпретируется как капиллярно-конденсационный. Результаты изучения термодинамики адсорбции (2, 4, 9, 10) свидетельствовали о возможности существования бензола, углекислоты и *n*-гексана в жидкокапельном состоянии на тех же сорбентах и в той же области температур.

Для дальнейшего исследования этого вопроса, учитывая специфическую ценность измерений низкотемпературной адсорбции криптона для исследований структуры микрообъектов, труднодоступных для изучения другими методами, нами было предпринято исследование состояния криптона, сорбированного на однороднозернистых сорбентах при 77,4 и 90,2°К (тройная точка криптона лежит при 115,78°К (11)).

В качестве модельного сорбента были избраны пористые стекла (п.с.) с монодисперсной пористой структурой. Радиусы пор образцов п.с. предварительно определялись из изотерм сорбции паров воды по уравнению Кельвина. Опыты производились на десорбционной вакуумной установке объемного типа с использованием спектрально чистого криптона.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции криптона на образцах п.с. с величиной преобладающего радиуса пор от 15 Å, т. е. от нижней границы мезопор, до 1000 Å. Поскольку предельно достижимые в эксперименте значения относительного давления p/p_0 ограничиваются величиной p_s/p_0 (12) (p_0 и p_s — давления насыщенного пара криптона над переохлажденным жидким и твердым криптоном соответственно (11)), по оси абсцисс отложены значения p/p_0 от 0 до 0,505 при 77,4°К и до 0,604 при 90,2°К.

Наличие петель гистерезиса на изотермах рис. 1 свидетельствует о том, что сорбция криптона в порах происходит также и за счет капиллярной конденсации. Гистерезис десорбционной петли наблюдается на изотермах образцов п.с. с радиусами пор r от ~ 15 Å вплоть до ~ 70 Å. На изотерме образца широкопористого стекла с радиусом пор 1000 Å (рис. 1к) предельная сорбция соответствует покрытию поверхности толщиной не более двух монослоев. На изотермах, измеренных при 77,4°К, относительное заполнение θ заметно уменьшается при увеличении радиуса пор, начиная с образца с $r=36$ Å, и достигает 0,17 на образце с $r=72$ Å. При 90,2°К существенное уменьшение θ обнаружено на изотерме образца с

радиусом пор 41 Å. Уменьшение степени заполнения θ связано с тем, что при сорбции ниже температуры плавления адсорбционная ветвь изотермы в области капиллярной конденсации ограничена прямой $p/p_0 = p_s/p_0$. Увеличение размера пор сорбента при постоянной температуре, как и понижение температуры при сорбции на одном и том же сорбенте, вызывает уменьшение относительного заполнения пор, поскольку увеличение r смещает петлю гистерезиса в сторону больших значений p/p_0 при неизменном p_s/p_0 , а понижение температуры смещает p_s/p_0 в сторону меньших

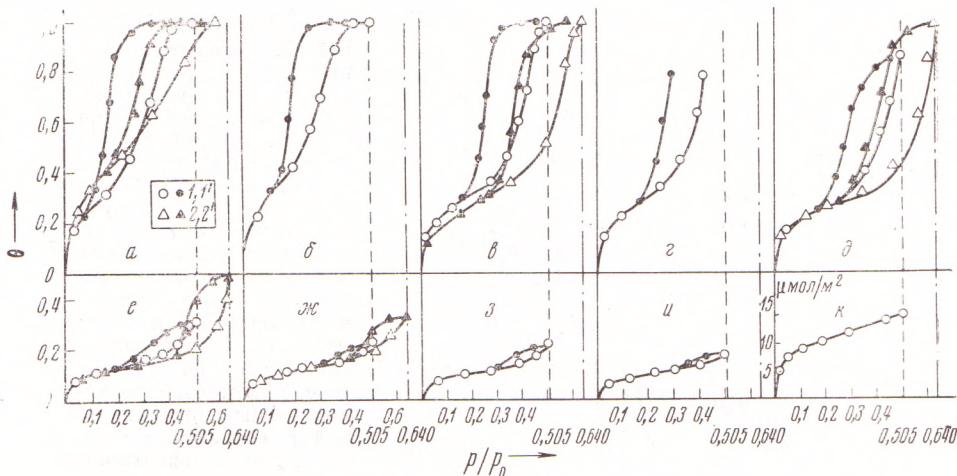


Рис. 1. Изотермы сорбции криптона на образцах пористых стекол с величиной преобладающего радиуса пор (Å): $a - 15$, $b - 17$, $c - 20$, $g - 27$, $\partial - 32$, $e - 36$, $ж - 41$, $z - 48$, $u - 72$, $к - 1000$, α – удельная адсорбция в μmol . на 1 m^2 поверхности образца (по БЭТ). θ – относительное заполнение объема пор, равное отношению предельных сорбционных объемов криптона и воды на том же образце. 1 , $1'$ – соответственно адсорбция и десорбция при $77,4^\circ\text{K}$, 2 , $2'$ – при $90,2^\circ\text{K}$

значений при неизменных координатах петли гистерезиса, и, таким образом, точка пересечения адсорбционной ветви изотермы с прямой $p/p_0 = p_s/p_0$ соответствует меньшим величинам адсорбции.

Экспериментально определенным верхним пределом радиуса пор, в которых при $77,4^\circ\text{K}$ еще образуется жидкостный криптон, очевидно, является $r = 72$ Å, поскольку на соответствующей изотерме адсорбции криптона еще заметен капиллярно-конденсационный гистерезис.

По изотермам сорбции криптона были построены дифференциальные структурные кривые в координатах $dw/d\lg(p_0/p) - \frac{1}{\lg(p_0/p)}$, где w –

объем пор, занятый криптоном (рис. 2 A, B). Для сравнения рядом (рис. 2 B) помещены дифференциальные структурные кривые в обычных координатах $dw/dr - r$, построенные по изотермам сорбции паров воды. Увеличение радиуса пор приводит к систематическому сдвигу абсцисс максимумов дифференциальных кривых для криптона в сторону больших значений $\frac{1}{\lg(p_0/p)}$.

Симбатность изменения r и $\frac{1}{\lg(p_0/p)}$ дает возможность

определить характеристические параметры жидкости (жидкостного криптона) по уравнению Кельвина. По этому уравнению были вычислены значения поверхностного натяжения криптона $\sigma_{\text{к.}}$ при $77,4$ и $90,2^\circ\text{K}$, конденсированного в порах различных радиусов (рис. 2 Г). Значения мольного объема криптона при этих температурах, равные соответственно $31,04$ и $32,0 \text{ см}^3/\text{моль}$, вычислены по значениям плотности жидкого криптона.

на, экстраполированным до соответствующих температур (11). Величина $\cos \vartheta$ была принята равной 1. Необходимые для расчета σ_{kr} значения $\frac{1}{\lg(p_0/p)}$ взяты из абсцисс максимумов дифференциальных структурных кривых. Значения кельвиновских радиусов пор, использованные в расчете, определены с учетом поправки на разницу толщин адсорбционных слоев, которая по абсолютной величине не превышала 0,8 Å.

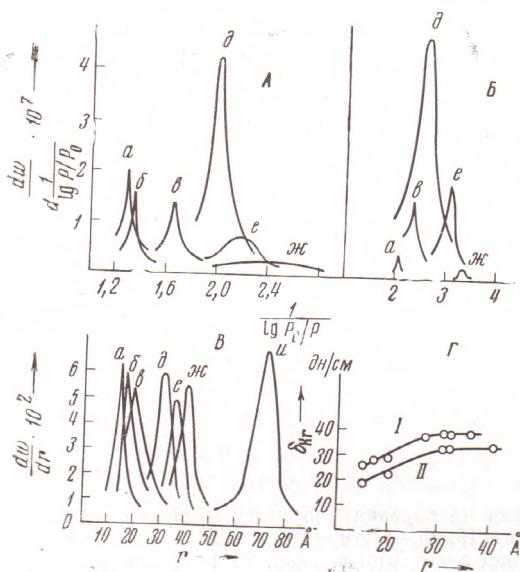


Рис. 2. Дифференциальные кривые, рассчитанные по изотермам сорбции криптона (*A* – при 77,4° К, *B* – при 90,2° К) и паров воды при 20° С с разной величиной преобладающего радиуса пор (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *ж* – то же, что на рис. 1). На рис. *A* и *B* *w* – объем сорбированного криптона, отнесенный к 1 см² истинной поверхности (по БЭТ), на рис. *B* *w* – объем сорбированной воды, отнесенный к 1 г сорбента. *Г* – зависимость поверхностного натяжения криптона от радиуса пор (по H_2O) при 77,4° (*I*) и 90,2° К (*II*)

В тех случаях, когда заполнение адсорбционного объема криптоном $\theta < 1$, экспериментально определяемая десорбционная ветвь, по существу, является линией сканирования, так как десорбция начинается при недозаполненных порах. В большинстве случаев максимальное значение производной интегральной кривой распределения находится на начальном ее участке, что связано со свойствами этой полулогарифмической зависимости. Поэтому координаты максимумов дифференциальных кривых, полученных по истинным десорбционным ветвям и по линиям сканирования, не должны существенно различаться между собой.

Согласно данным, рассчитанным по уравнению Кельвина, значения поверхностного натяжения криптона при температурах 77,4 и 90,2° К при увеличении радиусов пор свыше 27 Å постоянны и равны 39 и 33 дн/см соответственно. Уменьшение радиуса пор от 27 до 15 Å приводит к снижению величины σ_{kr} до 26 и 19 дн/см (рис. 2Г).

Понижение поверхностного натяжения в результате уменьшения радиуса пор, как известно, имеет термодинамическое обоснование (14). Расчитанные величины σ_{kr} находятся в разумном соответствии со значениями 25,1 и 22,2 дн/см, полученными экстраполяцией σ_{kr} для объемного жидкого криптона до 77,4 и 90,2° К (13).

Следует отметить, что обнаруженное уменьшение величины σ_{kr} в порах малых размеров, строго говоря, может означать уменьшение величины $(\sigma \cos \vartheta)_{kr}$, причем более быстрое, чем в случае воды. Мольный объем сорбата по мере уменьшения размеров пор может изменяться лишь в сторону увеличения, что связано с возрастающей вероятностью растяжения сорбата в мелких порах. Что касается величины $\cos \vartheta$, то жидкокапельный криптон должен смачивать пористое стекло, во всяком случае, не хуже воды, так как $\sigma_{kr} < \sigma_{H_2O}$ при соответствующих температурах опыта. Очевидно, что в

видно, уменьшается лишь величина σ_{Kr} , причем $(d\sigma/dr)_{Kr} > (d\sigma/dr)_{H_2O}$, что можно объяснить возрастанием роли большего размера атома Kr по сравнению с размером поперечника молекулы воды при сорбции в достаточно мелких порах.

Вычисленные значения σ_{Kr} позволяют рассчитать значения радиусов пор (5), в которых криpton при указанных температурах еще может существовать в жидкокапельном состоянии. Эти значения составляют 67 и 76 Å при 77,4 и 90,2° К соответственно.

Таким образом, понижение температуры плавления сорбированных паров ниже тройной точки представляет собой явление не исключительное, но распространенное и общее, подчиняющееся общим и специфическим термодинамическим закономерностям, вплоть до уменьшения величины поверхностного натяжения в мелких порах (14).

Изложенные результаты существенны и для практики сорбционных исследований. Метод низкотемпературной адсорбции криптона используется для определений малых величин поверхностей (15), что связано с малой величиной упругости пара криптона при температурах ниже тройной точки. Существование криптона при температурах 77,4 и 90,2° К в жидкокапельном состоянии позволяет определять структурные характеристики сорбентов в диапазоне радиусов пор от ~15 до ~35 Å при 77,4° К и до ~40 Å при 90,2° К.

В заключение авторы выражают признательность В. В. Серпинскому и Б. П. Берингу за плодотворное обсуждение результатов работы.

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
11 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948, стр. 599. ² W. A. Patrick, W. A. Kettner, J. Phys. Chem., v. 42, 369 (1938). ³ J. Higuti, J. Iwagami, J. Phys. Chem., v. 56, 921 (1952). ⁴ Г. И. Березин, А. А. Козлов, Л. В. Кузнецова, Сборник. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», 1972, стр. 202. ⁵ J. Higuti, M. Shimizu, J. Phys. Chem., v. 56, 198 (1952). ⁶ A. S. Coddridge, J. Am. Chem. Soc., v. 46, 596 (1924). ⁷ W. A. Patrick, W. E. Land, J. Phys. Chem., v. 38, 1204 (1934). ⁸ А. В. Киселев, В. В. Куличенко, ЖФХ, т. 29, 4, 663 (1955). ⁹ Б. Н. Васильев, В. П. Беринг и др., ДАН, т. 114, 131 (1957). ¹⁰ Г. И. Березин, А. В. Киселев и др., ЖФХ, т. 16, 7, 1757 (1967). ¹¹ В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский, Инертные газы, М., 1972. ¹² M. M. Dubinin, B. P. Bering et al., In: Surface Phenomena Chem. Biol., 1958, p. 172. ¹³ Ю. П. Благой, В. А. Киреев и др., Укр. физ. журн., т. 15, 3, 427 (1970). ¹⁴ А. И. Русанов, Термодинамика поверхностных явлений, Л., 1960. ¹⁵ R. A. Beebe, J. B. Beckwith, J. M. Honig, J. Am. Chem. Soc., v. 67, 1554 (1945).