

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

А.В.Неймарк

Предложен новый метод расчета поверхностной фрактальной размерности неупорядоченных дисперсных систем по экспериментальной изотерме адсорбции.

Методам определения фрактальной размерности неупорядоченных дисперсных систем уделяется в последнее время большое внимание ¹. Для характеристики пористых материалов (активных углей, ксерогелей, аэрогелей, осадочных структур и пр.) используют поверхностную фрактальную размерность d_{fs} . Теоретически эта величина определяется на основании следующего соотношения пропорциональности ²:

$$S(r) \propto r^{2-d_{fs}}, \quad (1)$$

где $S(r)$ — величина поверхности, измеренная с помощью измерителя размером r . На практике реализовать соответствующий эксперимент чрезвычайно трудно. Безупречным с точки зрения теории является метод адсорбционных зондов, основанный на сопоставлении изотерм адсорбции различных веществ в области монослоя ³. Однако диапазон молекулярных размеров возможных адсорбатов весьма узок (от 0,2 до 1 нм), а при кажущемся перспективным использованием высокомолекулярных зондов возникает проблема учета изменения конформации полимерной цепи при адсорбции ⁴. В этой связи представляет интерес определение d_{fs} по изотерме адсорбции одного вещества, но в широком интервале давлений P вплоть до давления насыщенного пара P_s , то есть в области полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации. В литературе предложено несколько альтернативных методов интерпретации экспериментальной изотермы адсорбции и однозначной трактовки при этом не имеется ³⁻⁷. Все они используют различные модельные представления как о структуре фрактальной поверхности, так и о механизме полимолекулярной адсорбции на ней.

В данном сообщении предлагается новый метод расчета d_{fs} по изотерме адсорбции, не использующий каких-либо модельных представлений. Он основан на термодинамическом интегральном соотношении между поверхностью адсорбционной пленки $S(P)$ и изотермой адсорбции $N(P)$ ⁸:

$$S(P) = (RT/\sigma v_m) \int_N^{N_{max}} \ln(P_s/P) dN, \quad (2)$$

где N_{max} — адсорбция при $P \Rightarrow P_s$, σ и v_m — поверхностное натяжение и мольный объем жидкого адсорбата, R — газовая постоянная, T — температура. Уравнение (2), известное как уравнение Киселева, представляет собой выражение баланса работы адсорбции и работы образования межфазной поверхности. Физически это соответствует представлению о поверхности адсорбата, как поверхности постоянной кривизны. Средний радиус кривизны менисков r_k определяется уравнением Кельвина

$$r_k = 2\sigma v_m / RT \ln(P_s/P). \quad (3)$$

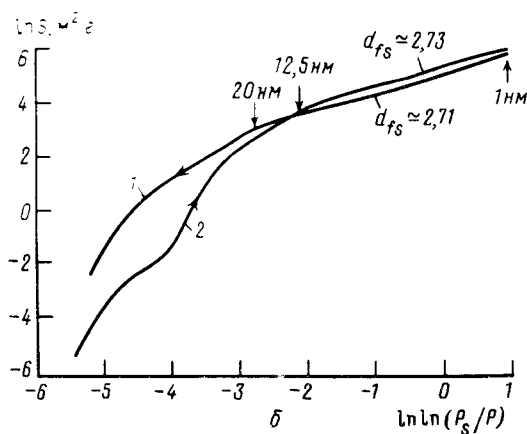
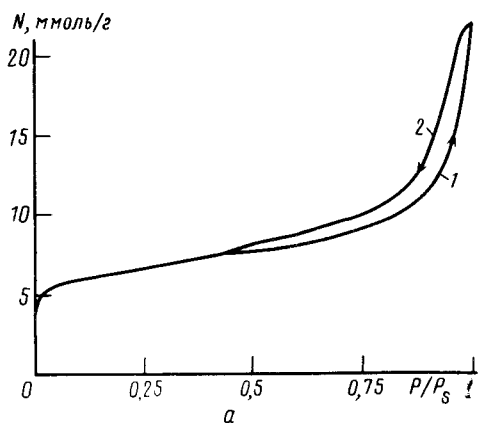
Если оставаться на этих позициях, то величину поверхности адсорбционной пленки (2) можно трактовать, как величину поверхности адсорбента, измеренную сферами радиусом r_k (3). Отсюда следует, что в соответствии с определением фрактальной размерности (1) и термодинамическим уравнением (2) d_{fs} может быть рассчитана согласно уравнению:

$$\begin{aligned} d_{fs} &= 2 - \frac{d [\ln S(P)]}{d [\ln r_k(P)]} = 2 + \frac{d [\ln S(P)]}{d [\ln(-\ln P)]} = \\ &= 2 + d \left[\ln \int_N^{N_{max}} \ln(P_s/P) dN \right] / d [\ln \ln(P_s/P)] \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение (4) не содержит никаких дополнительных параметров, кроме экспериментальной изотермы адсорбции $N(P)$, и в этом мы видим его основное преимущество перед предложенными ранее соотношениями для определения d_{fs} ³⁻⁷.

При использовании термодинамического метода для анализа реальных адсорбентов возникает проблема, связанная с адсорбционным гистерезисом в мезопорах. В области капиллярной конденсации, как правило, изотермы адсорбции и десорбции не совпадают между собой, а образуют гистерезисную петлю. От того, какую ветвь изотермы взять за основу для расчета — адсорбционную или десорбционную, — могут зависеть результаты расчета. Четкого совпадения можно ожидать лишь для идеальных фрактальных поверхностей. В случае отсутствия ярко выраженных кооперативных эффектов предпочтение по-видимому следует отдавать десорбционной ветви, поскольку полимолекулярная адсорбция при десорбции проявляется в меньшей степени, чем при адсорбции ⁹. В общем случае значения поверхностной фрактальной размерности, рассчитанные по изотерме адсорбции и по изотерме десорбции, должны быть сопоставимыми (конечно, для образцов, действительно демонстрирующих фрактальные свойства в достаточно широком диапазоне масштабов).

На рисунке представлены результаты расчета термодинамическим методом поверхностной фрактальной размерности для образца активного угля по экспериментальной изотерме адсорбции азота ¹⁰ (см. рис. а). Для этого образца наблюдается удовлетворительное соответствие значений d_{fs} , рассчитанных по изотерме адсорбции и по изотерме десорбции. Для активного угля обработка изотермы адсорбции методом линейной регрессии в координатах термодинамического метода дает $d_{fs} \approx 2,73$ в интервале масштабов от 1 до 20 нм (см. рис. б), а обработка изотермы десорбции дает $d_{fs} \approx 2,71$ в интервале масштабов от 1 до 12,5 нм (см. рис. в).



Расчет поверхностной фрактальной размерности образца активного угля термодинамическим методом: а – экспериментальная изотерма адсорбции (1) – десорбции (2) азота на активном угле¹⁰; б – зависимость поверхности адсорбционной пленки $S(P)$ (2) от $\ln(P_s/P)$ в логарифмических координатах, рассчитанная по адсорбционной (1) и десорбционной (2) ветвям соответственно. Стрелками указаны границы области фрактальности

Аналогичный термодинамический метод можно предложить для расчета поверхностной фрактальной размерности по данным ртутной порометрии, которая также используется для ее определения¹¹. Аналогом уравнения Киселева для процесса вдавливания несмачивающего флюида служит уравнение Рутейра–Пренцлоу²

$$S(P) = (1/\sigma \cos \theta) \int_0^V PdV, \quad (5)$$

позволяющее рассчитать величину S поверхности раздела твердое – жидкость, как функцию избыточного давления P , по экспериментальной зависимости объема V вдавленной жидкости от P . В уравнении (5) σ – поверхностное натяжение жидкости, θ – угол смачивания. Давление P в соответствии с уравнением Лапласа определяет равновесный средний радиус кривизны менисков жидкости $r_l = 2\sigma \cos \theta / P$. Следовательно, уравнение (5) дает величину поверхности твердого тела, измеренную сферами радиусом r_l . Аналогично (4) имеем

$$d_{fs} = 2 - \frac{d [\ln S(P)]}{d [\ln r_l(P)]} = 2 + \frac{d [\ln S(P)]}{d \ln P} = 2 + d [\ln \int_0^V PdV] / d \ln P. \quad (6)$$

В уравнение (6) для расчета поверхностной фрактальной размерности d_{fs} входит исключительно экспериментальная кривая вдавливания $V(P)$ без каких-либо иных параметров.

Термодинамический метод по своей сути применим для анализа дисперсных материалов, характеризующихся поверхностной фрактальной размерностью $d_{fs} \geq 2$.

Автор благодарит М.М.Дубинина за предоставление экспериментальных данных в виде таблиц и П.И.Равиковича за помощь в расчетах.

Литература

1. Characterization of Porous Solids. Eds. K.K. Unger et al. Amsterdam; Elsevier, 1988, 645 p.
2. Mandelbrot B. Fractal geometry of nature. San-Francisco: Freeman, 1982, 468 p.
3. Pfeifer P., Avnir D. J. Chem. Phys., 1983, 79, 4573.
4. Пфейфер П. Фракталы в физике. М.: Мир, 1988, с. 72–81.
5. Cole M.W. et al. Phys. Rev., 1986, 33, 8806.
6. Pfeifer P. et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 1997.
7. Неймарк А.В. ЖЭТФ, 1989, 95, 1386.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 496.
9. Неймарк А.В. Коллоидный журнал, 1984, с. 927, 46, 1158.
10. Дубинин М.М., Жуковская Е.Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1959, 10, 1705.
11. Smith D.M. et al. J. Coll. Interface Sci., 1990, 135, 227.
12. Rootare H.M., Prenzlow C.F. J. Phys. Chem., 1967, 71, 2733.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11 апреля 1990 г.