

УДК 532.6:541.8

ОБ УСЛОВИЯХ УСТОЙЧИВОСТИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Н.Ю. Сдобняков

Кафедра теоретической физики

Проблема устойчивости малых объектов, отвечающих конденсированной материнской фазе, т.е. микрокапель, аморфных и кристаллических частиц, находящихся в термодинамическом равновесии с парогазовой средой, проанализированы на основе рассмотрения второй вариации свободной энергии. Установлено, что при малых эффективных радиусах малого объекта R ($R=1-10$ нм), когда выполняется линейная формула Русанова для поверхностного натяжения $\sigma = KR$ (K - коэффициент пропорциональности), условие устойчивости малых частиц можно представить в виде $K \leq (3/20)\beta^{-1}$, где β - изотермическая сжимаемость массивной материнской фазы, отвечающей малому объекту. Установлено, что это условие выполняется для микрокапель воды, а также микрочастиц, отвечающих жидким и твердым металлам. Для алканов с $n \geq 6$ K отвечает границе устойчивости, а для n - Пентана условие устойчивости уже не выполняется. Термодинамическое равновесие больших частиц, отвечающих $R \gg a$ (a - эффективный радиус), всегда является устойчивым.

Проблема устойчивости аэрозоля, представленного малыми, но макроскопическими каплями или кристаллами анализировалась еще в 1949 г. [1]. Вместе с тем в настоящее время наибольший интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения представляет нанометровый диапазон размеров малых объектов, включая малые капли молекулярных жидкостей и расплавов, а также аморфные и кристаллические твердые частицы.

Свободная энергия F системы «малый объект (отвечающий материнской конденсированной фазе 1) – среда (парогазовая фаза 2)» может быть представлена в виде суммы двух объемных и поверхностного вкладов $F = F_1 + F_2 + \sigma A$, где σ - удельная свободная поверхностная энергия, совпадающая для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением, A - площадь межфазной поверхности. Элементарное изменение свободной энергии каждой из двух массивных фаз определяется соотношением $dF_i = -S_i dT_i - p_i dV_i + \mu_i dN_i$, где T_i , p_i , μ_i - абсолютная температура, давление и химический потенциал в i -той фазе; S_i , V_i , N_i - энтропия, объем и число молекул базового компонента. Полагаем, что присутствие газового компонента, химически инертного и нерастворимого в фазе 1, сводится лишь к созданию некоторого дополнительного давления на малый объект.

Согласно [2-4], при малых радиусах частицы R поверхностное натяжение σ следует линейной зависимости

$$\sigma = KR. \quad (1)$$

Согласно [3] коэффициент пропорциональности K должен зависеть от температуры T и фазового давления в малом объекте p_1 . В дальнейшем полагаем, что исследуемая система является изотермической ($T_1 = T_2 = T = const$), механически и химически изолированной ($V_1 + V_2 = const, N_1 + N_2 = const$). Тогда окончательное выражение для первой вариации свободной энергии системы будет иметь вид

$$\delta F = -(p_1 - p_2 - \frac{2\sigma}{R} - \frac{d\sigma}{dR})\delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2)\delta N_1. \quad (2)$$

В данной работе мы будем исходить из того, что объем малого объекта V_1 может изотермически флуктуировать при сохранении в нем исходного числа молекул N_1 . Очевидно, такого рода флуктуации и могут приводить к потере устойчивости. Имеющиеся зависимости $\sigma(R)$, в частности формула Русанова (1) и соотношение Толмена [5], показывают, что поверхностное натяжение σ может зависеть от R как явно, так и через зависимость фазового давления p_1 от размера малого объекта. Соответственно

$$\frac{d\sigma}{dR} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial R}\right)_{T,p_1,N_1} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{T,N_1} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N_1} \frac{dV}{dR}. \quad (3)$$

Из (2) непосредственно следуют условия равновесия

$$\mu_1(T, p_1) = \mu_2(T, p_2), \quad p_1 = p_2 + \frac{2\sigma}{R} + \frac{d\sigma}{dR}, \quad (4)$$

а условие устойчивости термодинамического равновесия сводится к неотрицательности второй вариации свободной энергии:

$$\delta^2 F = -\frac{\partial p_1}{\partial V_1}(\delta V_1)^2 + \frac{\partial p_2}{\partial V_1}(\delta V_1)^2 - \frac{2\sigma}{R^2} \frac{\partial R}{\partial V_1}(\delta V_1)^2 + \frac{2}{R} \frac{d\sigma}{dR} \frac{\partial R}{\partial V_1}(\delta V_1)^2 + dAd\sigma \geq 0. \quad (5)$$

При записи выражения (5) членом $dAd^2\sigma$, отвечающим второй производной от поверхностного натяжения по радиусу малого объекта, мы пренебрегаем. Этот член может быть существенным лишь на небольшом участке зависимости $\sigma(R)$, отвечающем переходу от линейной зависимости (1) к асимптотическому значению $\sigma = \sigma_\infty$.

Неравенство (5) может быть переписано в виде

$$\delta^2 F = -8\pi\sigma(dR)^2 + 2dAd\sigma - dp_1dV_1 - dp_2dV_2 \geq 0. \quad (6)$$

Последнее выражение отличается от формулы (XV.28) в монографии [2] лишь наличием множителя 2 перед вторым слагаемым. Очевидно, это различие обусловлено тем, что в [2] рассматривалась производная $[\partial\sigma/\partial R]$, характеризующая изменение положения разделяющей поверхности и равная нулю для поверхности натяжения.

Далее, вводя в рассмотрение изотермические сжимаемости объемных фаз $\beta_i = -V_i^{-1} (\partial V_i / \partial p_i)_T$ соотношение (5) можно переписать в виде

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} + \frac{1}{\beta_2 V_2} - \frac{2}{3} \frac{\sigma}{V_1 R} + \frac{4}{3V_1} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R_1} \right)_{N_1, T} + \frac{4}{3V_1} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_{T, N_1} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N_1} \frac{dV}{dR} \right] (\delta V_1)^2 \geq 0. \quad (7)$$

Следует отметить, что в пределах применимости понятия среднего модуля всестороннего сжатия, обратного изотермической сжимаемости β_1 [6], полученная формула применима не только к капле, но и к малому кристаллу. Производная $(\partial \sigma / \partial p_1)_{N_1, T}$, фигурирующая в неравенстве (7), связана с $(\partial \sigma / \partial V_1)_{N_1, T}$ термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V_1} \right)_{N_1, T} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_1} \right)_{N_1, T} \left(\frac{\partial p_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, T} = -\beta_1^{-1} \frac{(\partial \sigma / \partial p_1)_{N_1, T}}{V_1} = -\frac{2\sigma_{eff}}{V_1}. \quad (8)$$

Величину $\sigma_{eff} = (1/2) \cdot \beta^{-1} (\partial \sigma / \partial p_1)_{N_1, T}$, имеющую размерность σ , можно интерпретировать как некоторое эффективное значение поверхностного натяжения (введение множителя $1/2$ станет понятным из дальнейшего). Если дополнительное давление создается химически инертным и малорастворимым в фазе 1 газом, адсорбцией которого можно пренебречь, то $(\partial \sigma_{\infty} / \partial p) > 0$ [7-10], где σ_{∞} отвечает плоской границе раздела, то отсюда следует, что $\sigma_{eff} > 0$.

Производную $(\partial \sigma(R) / \partial V_1)_{N_1, T}$ можно также оценить на основе термодинамической теории возмущений. Согласно [11], избыточная свободная энергия малого объекта может быть рассчитана по формуле

$$\sigma(R) \cdot 4\pi R^2 = -\frac{1}{2} n_1^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \Phi(r) g_0(r), \quad (9)$$

где $g_0(r)$ - радиальная функция распределения невозмущенной фазы 1, r - межмолекулярное расстояние, $V_1 = (4/3)\pi R^3$. Объем $V_2 = V - V_1$ выбирается с учетом радиуса действия парного потенциала $\Phi(r)$. Из (9) находим

$$\left(\frac{\partial \sigma(R)}{\partial V_1} \right)_{N_1, T} = -\frac{2\sigma(R)}{V_1}. \quad (10)$$

Таким образом, термодинамическая теория возмущений приводит к той же зависимости $(\partial \sigma / \partial V_1)_{N_1, T}$ от объема, что и формула (8), а при $\sigma_{eff} = \sigma$ соотношения (8) и (10) совпадают. Видно (табл. 1), что значения $\sigma_{eff}^{(\infty)}$, найденные по экспериментальным данным [8-10] для $(\partial \sigma_{\infty} / \partial p_1)$, в допущении, что $\partial \sigma(R) / \partial p_1$ совпадает с $\partial \sigma_{\infty} / \partial p_1$, удовлетворительно согласуются с σ_{∞} . В соответствии с этим, ввиду скудности данных по зависимости поверхностного натяжения от давления, относящихся, к тому же, лишь к случаю плоской

границы раздела, для оценки производной $(\partial\sigma(R)/\partial V_1)_{N_1,T}$ используется формула (10).

Таблица 1. Сравнение эффективного значения поверхностного натяжения $\sigma_{eff}^{(\infty)}$ с σ

Вещество	$\beta \cdot 10^{11}, \text{Па}^{-1}$ [12]	$\partial\sigma/\partial\rho_1 \cdot 10^{10}, \text{м}$ [8-10]	$\sigma_{eff}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{\infty}, \text{мДж/м}^2$ [12]
CCl ₄	89.5	0.27	15.59	25.71
C ₆ H ₆	85.9	0.31	18.05	27.49
H ₂ O	45	0.45	50	71.78

Окончательное соотношение для второй вариации F имеет вид

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} + \frac{1}{\beta_2 V_2} - \frac{26}{3} \frac{\sigma}{V_1 R} + \frac{4}{3V_1} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial R} \right) \right] (\delta V_1)^2 \geq 0. \quad (11)$$

Если концентрация частиц диспергированной фазы невелика, то можно положить $V_2 \rightarrow \infty$. Для нанометровых мирочастиц условие устойчивости (11) переписывается в виде

$$K \leq K_{ch} = \frac{3}{22} \frac{1}{\beta_1}, \quad (12)$$

где K_{ch} - характерное значение параметра K , отвечающее границе устойчивости. Область применимости линейной формулы Русанова и соответственно критерия (12) отвечает 2 - 5 эффективным молекулярным или ионным диаметрам. В табл. 2 значения K_{ch} сопоставляются с экспериментальными и расчетными значениями параметра K для микрокапель молекулярных жидкостей и металлических мирочастиц.

Видно, что для воды и металлов $K < K_{ch}$. Вытекающий отсюда вывод об устойчивости металлических мирочастиц косвенно подтверждается тем, что лишь для них имеются отдельные экспериментальные значения параметра K . Для органических жидкостей что соответствует границе устойчивости. Единственный случай, когда $K > K_{ch}$ отвечает *n*-Пентану. Последнее наиболее адекватно соответствует модели простого леннард-джонсовского флюида, неустойчивость микрокапель которого при $R/a < 3$ (a - эффективный диаметр молекулы) согласуется с нашими молекулярно-динамическими результатами [11].

При больших радиусах капли R ($R \gg a$) формула (11) принимает вид

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} - \frac{26}{3} \frac{\sigma_{\infty}}{V_1 R} \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (13)$$

откуда непосредственно следует критериальное соотношение

$$f(R) = \frac{\sigma_{\infty} \beta_1}{R} \leq \frac{3}{26} = 0.115. \quad (14)$$

В соответствии с результатами работы [14], $-f(a)$ имеет смысл приведенной автоадсорбции на плоской граничной поверхности. Значения критерия $f(a)$ для различных классов веществ, представленные в табл. 3, позволяют сделать

следующие выводы: 1) критерий $f(a) = (3,3 \div 6,8) \cdot 10^{-2}$, т.е. слабо зависит от класса вещества и его агрегатного состояния; 2) $f(a)$ на порядок меньше, чем значение критерия $f(R) = 0,115$, отвечающее границе устойчивости малой капли или микрокристалла.

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений параметра K с его характерным значением K_{ch} , найденным по формуле (12)

Вещество	T, K	$\beta \cdot 10^{11}, Pa^{-1}$	$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$	$K_{ch}, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$
н-Пентан	263	534[12]	5.4 [11]	2.5
н-Гексан	293	159[12]	3.45 [11]	7.6
н-Гептан	293	134[12]	6.1 [11]	10.2
Вода	300	45[12]	14.2 [11]	30.3
Натрий (ж.)	372	17.5[6]	3.4 [11]	78.2
Золото (тв.)	1241	0.58[6]	40 [13]	2351
Серебро (тв.)	1108	0.99[6]	33 [13]	1377
Медь (тв.)	853	0.73[6]	50 [13]	1868
Алюминий (тв.)	932	1.26[6]	25 [13]	1082

Таким образом, при $R \gg a$ условие (14) всегда выполняется, а соответствующие малые объекты, удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия (5), должны быть устойчивыми.

Таблица 3. Значения функции $f(a)$ для различных классов веществ

Классы веществ	$f(a) \cdot 10^2$ [14]
Молекулярные жидкости	3.3 ÷ 6.8
Твердые металлы	3.6 ÷ 5.9
Галогениды щелочных металлов	3.4 ÷ 4.7

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 04-03-32214-а.

Литература

1. Щербаков Л.М. // Учен. зап. Кншинев. гос. ун-та. Кншинев, 1949. Т. 1, вып. 2. С. 11-21.
2. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд.-во ЛГУ, 1960.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Байдаков В.Г., Болташев Г.Ш. // Журн. физ.хим. 1995. Т. 69, № 3. С. 515-520.
5. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17, № 2. P. 333-337.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, М.: Наука, 1978.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
8. Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н. // Колл. журн. 1975. Т. 37. С. 92-98.
9. Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н. // Колл. журн. 1975. Т. 37. С. 407-410.
10. Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н. // Колл. журн. 1976. Т. 38. С. 120-125.
11. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. // ЖФХ. 2000. Т. 74. С. 1971-1976.
12. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1971. Т. 1. С. 558-563; 1006-1023.
13. Витоль Э. Н. // Колл. журн. 1992. Т. 54, № 3. С. 21-22.
14. Самсонов В.М. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Изд.-во Калининского ун-та, 1981. С. 98-107.