

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ЗОЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ НУКЛЕАЦИОННОГО ВЗРЫВА

© 2004 г. С. В. Восель*, П. А. Пуртов**

Российская академия наук, Сибирское отделение,

**Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

***Институт химической кинетики и горения, Новосибирск*

E-mail: purtov@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.01.2003 г.

Рассмотрен случай сильно пересыщенных коллоидных растворов с относительно низкими значениями поверхностного натяжения на границе раздела твердая фаза – раствор. В рамках модели нуклеационного взрыва с использованием формализма термодинамики малых систем проведен анализ процессов, происходящих в ходе распада пересыщенного раствора с начальным пересыщением, превышающем критическое. Сформулирована система уравнений, совместное решение которых приводит к формуле для расчета величины критического пересыщения. Конкретные расчеты проведены на примере водного раствора аморфного кремнезема. Сделан вывод, что величину критического пересыщения в такого типа системах можно истолковывать также и как такое пересыщение, выше которого возможно образование высокодисперсных метастабильных золей; поэтому в данном случае ее можно называть также и критическим пересыщением золеобразования.

Выпадение осадков из пересыщенных гомогенных растворов это широко распространенный в природе и достаточно сложный и многостадийный процесс. На практике этот процесс чаще всего останавливается на какой-либо из этих промежуточных стадий. Например, даже на стадии первичной нуклеации, то есть в условиях, далеких от равновесия, вместо осадка могут образовываться достаточно стабильные золи первичных частиц гидроксидов металлов, в которых далее может идти процесс гелеобразования [1]. В настоящее время достаточно хорошо изучен процесс образования золей и гелей аморфного кремнезема. В то же время причины стабильности золей первичных частиц до сих пор были не достаточно ясны.

Согласно классическим представлениям, сформулированным Оствальдом, при любом исходном пересыщении раствора, превышающем некоторое критическое пересыщение x_c , раствор должен находиться в лабильном (по отношению к процессу образования осадка макроскопического размера частиц) состоянии. Процессы образования стабильных золей не укладываются в рамки этих представлений. В то же время известно, что в той же самой системе, в которой происходит образование, например, стабильных золей первичных частиц аморфного кремнезема, при других исходных концентрациях реагентов может наблюдаться образование осадков частиц макроскопического размера [2]. Это вполне соответствует классическим представлениям о процессах, которые долж-

ны идти в лабильных системах. Логично предположить, что системы типа раствора аморфного кремнезема обладают свойством лабильности лишь в некотором диапазоне пересыщений вблизи критического пересыщения, а при более высоких пересыщениях теряют лабильность, переходя в силу определенных причин (например, достаточно низкого значения поверхностного натяжения аморфного кремнезема) в высокодисперсное метастабильное состояние. Можно ожидать, что стабильность таких систем связана с особенностями их термодинамического потенциала в области больших пересыщений (т.е. с тем, что он имеет в этой области те или иные особые точки).

В рамках модели нуклеационного взрыва [3, 4] на основе формализма термодинамики малых систем [5, 6] проведен анализ процессов, происходящих при распаде пересыщенного разбавленного раствора, в котором исходное пересыщение (x_i) превышает критическое. Анализ проведен на примере бинарного раствора кремнезема в воде. Как следует из этого анализа при больших пересыщениях образующийся коллоидный раствор при определенной его дисперсности должен проходить через локальный минимум термодинамического потенциала. Этот минимум тесно связан с условием достижения максимума числа частиц в системе в процессе нуклеационного взрыва, в ходе которого между дисперсной фазой и раствором все время имеет место фазовое равновесие. Наличие такого минимума может приводить к образо-

ванию устойчивого коллоидно-дисперсного состояния системы (золя). Вероятность перехода в это устойчивое состояние зависит от величины исходного пересыщения. Проведенная в рамках модели оценка [4] среднего диаметра частиц (d) дает для этого состояния системы вода – кремнезем значение $d \approx 2$ нм, что соответствует размерам частиц кремнезема в его гелях [7]. Расчетная величина критического пересыщения для этой системы $x_c \approx 3$.

Причиной появления локального минимума термодинамического потенциала являются нелинейные члены, связанные с учетом вклада в энтропию дисперсной системы поправок на броуновское вращательное и поступательное движение коллоидных частиц. Строго говоря, его наличие можно рассматривать лишь как необходимое условие устойчивости дисперсной системы по отношению к процессу роста размера образовавшихся частиц по механизму коалесценции. При этом их коагуляция может вести к образованию цепочечных структур. Оценка времени жизни системы в этом состоянии локального равновесия – это достаточно сложная проблема. Пока ее решение найдено только при описании распада пересыщенных твердых растворов типа сплавов Cu–Al, Fe–Be, Pd–W и других подобных систем [8]. Причина нелинейности, приводящая к особенностям термодинамического потенциала в таких системах, это упругие деформации вокруг образующихся микроскопических выделений новой фазы [8]. Время релаксации упругих напряжений определяется скоростью генерации вакансий в кристаллической решетке сплава, и оно может быть очень большим при достаточно низкой температуре процесса распада. Таким образом, коллоидное равновесие [8–10] здесь может затягиваться на неопределенно долгое время [8]. Такой механизм стабилизации не может реализовываться в случае зольей, так как в жидкой дисперсионной среде упругие деформации не возникают. В свою очередь, предложенный в [4] механизм возникновения нелинейности термодинамического потенциала не может объяснить стабилизацию дисперсной системы в случае твердых растворов, поскольку здесь заморожены вращательные и поступательные степени свободы коллоидных частиц.

Механизм нуклеационного взрыва, предложенный в [11–13], предполагает короткий взрыв нуклеации, за которым следует диффузионный рост образовавшихся критических ядер. Этот механизм хорошо работает для частиц с размерами вплоть до нескольких нанометров в диаметре, хотя образующийся пик распределения частиц по размерам не очень узкий; его ширина сравнима со средним размером частиц [14]. В модели взрыва нуклеации [12, 13] предполагается, что при поздних временах образуется небольшое количество ядер, в то время как уже существующие растут в

избытке оставшегося растворенного вещества и подкритических ядер. Образование и последующий рост критических ядер вызывает заметное уменьшение концентрации растворенного вещества, т.е. заметное увеличение критического радиуса. Как следствие при анализе процесса распада пересыщенного раствора нами предполагалось [3, 4], что функция распределения частиц по их размерам в ходе этого процесса все время имеет максимум, соответствующий радиусу частиц не слишком превышающему критический радиус.

Обсуждаемый подход может быть применим лишь для систем с исходным пересыщением $x_1 > x_c$. В то же время классическая теория нуклеации Гиббса – Фольмера [15] применяется для расчетов скорости флуктуационного образования критических зародышей в системах с относительно малыми пересыщениями $x_1 < x_c$. Можно ожидать, что в области пересыщений $x_1 \approx x_c$ оба эти подхода должны давать аналогичные результаты. В частности, приблизительно к одному результату должен приводить расчет самой величины критического пересыщения x_c , (данная работа посвящена рассмотрению этого вопроса). Цель работы – вывод формулы для расчета критического пересыщения. При этом мы считаем, что это пересыщение должно соответствовать лабильному (по терминологии Оствальда [15]) состоянию раствора и рассматриваем случай образования только твердых, а не жидких (или газообразных) частиц, т.е. образование зольей.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим замкнутую гомогенную пересыщенную двухкомпонентную систему при температуре T и давлении p , состоящую из N_s молекул растворителя и N_1 молекул растворенного вещества. Для определенности будем говорить о пересыщенном растворе и предполагать раствор разбавленным, т.е. таким, в котором $N_s \gg N_1$ (что означает, что вещество малорастворимо). Учитывая это неравенство, будем считать объем системы V равным объему растворителя. Такая система, являясь метастабильной, со временем переходит в гетерогенное состояние золя твердых коллоидных частиц. В рамках термодинамики малых систем изменение потенциала Гиббса дисперсной системы в процессе при постоянных p , T и N_s имеют вид [6]:

$$dG = \mu' dN + \mu_p dN_p + \mu N_p d\bar{n}, \quad (1)$$

где $N \leq N_1$ – число молекул в растворе, N_p – суммарное число коллоидных частиц, \bar{n} – среднее число молекул в них. Величину \bar{n} будем называть далее средним размером частицы. Выражение для расчета химического потенциала частиц (μ_p) в случае невзаимодействующих частиц запишем как [6]

$$\mu_p(p, T, X_p, \bar{n}) = kT \ln X_p + \psi_p(p, T, \bar{n}), \quad (2)$$

где $X_p = N_p/N_s \ll 1$. Химический потенциал растворенных молекул –

$$\mu'(p, T, X) = kT \ln x + \mu_0(p, T), \quad (3)$$

где $X = N/N_s \ll 1$, $x = X/X_0$ – пересыщение раствора, $X_0 = N_0/N_s$ – концентрация, а N_0 – число растворенных молекул в насыщенном растворе, μ_0 – их химический потенциал, равный таковому в массивной фазе. В (1) также введен химический потенциал (μ) молекул, входящих в дисперсную фазу [6]

$$\mu(p, T, \bar{n}) = \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial \bar{n}} \right)_{N_p, p, T} = \left(\frac{\partial \psi_p}{\partial \bar{n}} \right)_{p, T}. \quad (4)$$

Поскольку в замкнутой системе выполняется условие сохранения числа молекул

$$\bar{n}N_p + N = N_s, \quad (5)$$

то

$$dG = (\mu_p - \bar{n}\mu')dN_p + (\mu - \mu')N_p d\bar{n}. \quad (6)$$

Таким образом, термодинамический потенциал системы $G(\bar{n}, N_p)$ можно рассматривать как функцию двух переменных, в качестве которых в (6) выбраны N_p и \bar{n} .

Ниже мы будем считать, что не известная нам и изменяющаяся по ходу процесса нуклеационного взрыва функция распределения частиц по их размерам $P_n = N_{pn}/N_p$, где N_{pn} – число частиц в системе, состоящих из n молекул ($n > 1$), все время имеет форму достаточно узкого пика с максимумом при $n = \bar{n}$. В таком приближении, пренебрегая энтропийным вкладом, связанным с разбросом частиц по размерам, и считая, что все частицы имеют размер $n = \bar{n}$, используем для μ_p и μ выражения, полученные для несжимаемого вещества [5] монодисперсной системы (N, p, T -модель). Считая частицы сферами радиуса R и рассматривая их поверхностную энергию (U) в справедливом при $n \gg 1$ приближении $U = 4\pi R^2 \alpha = \alpha s n^{2/3}$, где α – коэффициент поверхностного натяжения, не зависящий от R , $s = 4\pi r^2$, r – радиус молекулы, удовлетворяющий соотношению $R^3 = r^3 n$, в случае твердых частиц имеем [5]:

$$\mu_p(\bar{n}) \cong -kT \ln \frac{aV(kT)^3 \bar{n}^4}{N_p} + \alpha s \bar{n}^{2/3} + \bar{n}\mu_0, \quad (7)$$

$$\mu(\bar{n}) \cong \mu_0 + \frac{2\alpha s}{3\bar{n}^{1/3}} - \frac{4kT}{\bar{n}}, \quad (8)$$

где $a = (0.4)^{3/2} 64\pi^5 (Mr)^3 / \hbar^6$, \hbar – постоянная Планка, M – масса молекулы. Отметим, что формулы (7) и (8) не годятся для случая жидких или газообразных коллоидных частиц [16, 17].

Как было показано Гиббсом, работа образования (A) в неограниченном объеме пересыщенного раствора единственной частицы критического радиуса R_c равна одной трети ее поверхностной энергии: $A = 4\pi R_c^2 \alpha / 3 = \alpha s n_c^{2/3} / 3$. В случае, когда такой процесс происходит при постоянных давлении p и температуре T эта работа равна изменению энергии Гиббса системы (G) при образовании этой единственной частицы: $A = \Delta G$. Поскольку $A > 0$, то ее (или величину ΔG) можно рассматривать как энергетический (свободно энергетический) барьер при образовании частицы радиуса, равного или больше критического радиуса. В слабо пересыщенном растворе критический радиус велик и соответственно велик энергетический барьер образования критического зародыша. Это приводит к малой скорости их образования. С ростом пересыщения энергетический барьер быстро уменьшается, что легко объясняет наблюдающееся в эксперименте экспоненциально быстрое увеличение скорости образования критических зародышей и ускорение выпадения осадка. В то же время при сильном увеличении пересыщения в термодинамический потенциал замкнутой системы дает все больший относительный вклад энтропия броуновского поступательного, а в случае твердых частиц и вращательного движения образующихся в ней зародышевых частиц.

Учет энтропийного вклада приводит к тому, что в выражениях для химических потенциалов (7), (8) появляются отрицательные слагаемые [4, 5]. В результате этого изменение потенциала Гиббса дисперсной системы, состоящей из частиц, средний радиус которых равен критическому ($\bar{n} = n_c$), при образовании в ней еще одной частицы критического радиуса приобретает вид

$$\frac{\Delta G}{kT} = \frac{\mu_p - n_c \mu}{kT} = \frac{bn_c^{2/3}}{2} - \ln \frac{V\tau n_c^4}{N_p}, \quad b = \frac{2\alpha s}{3kT}, \quad (9)$$

где $\tau = a(kT)^3 / e^4$. Здесь учтено, что процесс (6) происходит при условии $\mu' = \mu$.

Число частиц в системе N_p не может превышать [4] некоторого их максимального количества $N_{p \max}$. Поэтому, как видно из (9), при достаточно малых значениях коэффициента поверхностного натяжения и достаточно больших пересыщениях (малых n_c) работа образования критической частицы (образование которых максимально не выгодно) может стать достаточно малой и даже отрицательной величиной. Таким образом образование даже таких частиц может стать энергетически выгодным ($\Delta G < 0$). В последнем случае, наоборот, не выгодным должен стать как раз обратный процесс исчезновения частиц (и поэтому величину $|\Delta G|$ можно называть энергетическим барьером этого процесса). Например, в случае образования золь аморфного кремнезема в воде [4] при пересы-

щениях порядка критического неравенство $\Delta G < 0$ соответствует размеру $n_c < n_s \approx 130$. Физический смысл величины n_s заключается в том, что в рамках приближения (7) при пересыщениях порядка критического потенциал Гиббса системы $G = G(\bar{n}, N_p)$ при $\bar{n} = n_s$ имеет седловую точку [4], положение которой соответствует условию $dG = 0$ и как следует из (6) и (3), (7), (8) определяется равенствами

$$\frac{\mu' - \mu}{kT} = \ln x - \frac{b}{n_s^{1/3}} + \frac{4}{n_s} = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\mu_p - n_s \mu}{kT} = \frac{bn_s^{2/3}}{2} - \ln \frac{V\tau n_s^4}{N_p} = 0. \quad (11)$$

Отметим, что координата n_s этой точки в области $x_t \approx x_c$ слабо изменяется при вариации общего пересыщения x_t [4]. Численное значение величины n_s в основном определяется значением приведенного коэффициента поверхностного натяжения b (10), (11).

Казалось бы, исчезновение энергетического барьера должно вести только, к резкому увеличению скорости образования критических частиц и как следствие к резкому увеличению в системе их числа (N_p). Однако, в замкнутой системе в такой ситуации возникает необходимость учета ограничений, накладываемых на рост N_p законом сохранения количества растворенного вещества. В рамках модели нуклеационного взрыва, который происходит при соблюдении условия $\mu' = \mu$ (для критических частиц по ходу их образования все время выполняется уравнение Гиббса – Томсона (10)), баланс массы описывается уравнением (5) при $\bar{n} = n_c$. Таким образом, из (5) следует, что число критических частиц N_p и критический радиус n_c (т.е. концентрация раствора) связаны между собой соотношением

$$n_c N_p(n_c) = N_t - N_0 \exp\left(\frac{b}{n_c^{1/3}} - \frac{4}{n_c}\right). \quad (12)$$

Отметим, что (12) может быть верным лишь при достаточно большой скорости образования критических частиц. Необходимо принимать во внимание, что частицы, образовавшиеся ранее текущего момента времени, за счет непрерывного неравновесного процесса их роста могут иметь радиус заведомо превышающий текущий критический радиус n_c несмотря на то, что последний в ходе процесса уменьшения концентрации раствора тоже должен непрерывно увеличиваться. В частности, в случае достаточно большой скорости неравновесного процесса средний размер частиц \bar{n} может в какой-то момент времени даже превысить величину n_s (это означает, что система в этот момент фактически преодолет седловую точку).

Функция $N_p(n_c)$, при некотором значении $n_c = m$ имеет максимум $N_p(m) = N_{p \max}$, положение которого определяется уравнением

$$n_c N_p' = -N_p(n_c) + \frac{N_0}{3n_c} \left(\frac{b}{n_c^{1/3}} - \frac{12}{n_c} \right) \exp\left(\frac{b}{n_c^{1/3}} - \frac{4}{n_c}\right) = 0. \quad (13)$$

В отличие от n_s с ростом исходного пересыщения x_t величина $m(x_t)$ быстро уменьшается [4]. Поэтому при пересыщениях x_t выше некоторого значения x_c будет выполняться неравенство $m(x_t) < n_s(x_t)$. Что же касается самой величины x_c , то условием для ее нахождения очевидно является равенство корней уравнений (11) и (13) $m(x_c) = n_s(x_c)$. Иными словами одновременное выполнение этих уравнений, дает возможность найти величину x_c . Отметим, что для золя кремнезема в воде численный расчет [4] дает значение $x_c = 2.625$, что порядка критического пересыщения для данной системы.

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Из вышеизложенного следует, что в области пересыщений $x_t > x_c$ в случае, если процесс протекает так, что число частиц критического размера растет достаточно быстро, дисперсная система таких частиц в ходе этого процесса оказывается в той части седловой поверхности $G(\bar{n}, N_p)$, где $N_p = N_{p \max}$, а $\bar{n} = m < n_s$. В таком случае далее возникают очевидные затруднения с переходом из этой области в область седловой точки, поскольку при таком переходе необходимо уменьшать число частиц в системе [4], а это в данном случае требует преодоления энергетического барьера (ΔG) в расчете на одну исчезающую частицу). Иными словами, дисперсная система при пересыщениях $x_t > x_c$ может оказаться в состоянии относительной стабильности (метастабильности).

Вероятность перехода в это метастабильное состояние достаточно трудно рассчитать, поскольку ее величина определяется соотношением плохо поддающихся расчету скоростей процесса образования критических частиц и происходящего неравновесным образом процесса увеличения их размеров [4]. В то же время, понятно, что в точке $x_t = x_c$ эта вероятность заведомо равна нулю и проблема с ее расчетом снимается. При исходном пересыщении $x_t = x_c$ даже в случае, если предполагать, что в процессе нуклеационного взрыва скорость образования частиц критического радиуса чрезвычайно велика, так что дополнительным увеличением их размеров из-за вклада этого неравновесного процесса можно полностью пренебречь, в тот момент, когда их количество станет равным $N_{p \max}$, дисперсная система окажется в седловой точке (и следовательно без каких-либо затрудне-

ний пройдет через нее), так как в этот момент средний размер частиц $\bar{n} = m$ будет равен n_s ; т.е. в этот момент, наряду с (10), будут выполняться уравнения (11) и (13).

Итак, при пересыщении $x_t = x_c$ рассматриваемая система в любом случае должна быть лабильной относительно ее перехода в конечное состояние макроскопических частиц; т.е. введенная величина x_c имеет смысл критического пересыщения. Отметим, что ввиду неравновесности системы ее непосредственный переход в это конечное состояние может произойти и при пересыщении $x_t > x_c$. Вероятность такого перехода меньше единицы, и чем больше отклонение x_t от x_c тем больше скорость нуклеации и соответственно тем меньше эта вероятность.

В ходе процесса нуклеационного взрыва, т.е. при выполнении условия (10) при любых \bar{n} (а не только при $\bar{n} = n_s$) кроме равенства (5) появляется еще одна связь между независимыми переменными N , N_p и \bar{n} , что уменьшает их число до единицы. Если выбрать в качестве независимой переменной \bar{n} , то в этом процессе (6) приобретает вид

$$dG(\bar{n}) = (\mu_p - \bar{n}\mu) \frac{dN_p}{d\bar{n}} d\bar{n}. \quad (14)$$

Функция $G(\bar{n})$ имеет экстремумы в тех точках, где обращается в нуль хотя бы один из стоящих в правой части (14) сомножителей (т.е. выполняется хотя бы одно из уравнений (11) или (13)) или точку перегиба, если они обращаются в нуль одновременно. Последнее означает, что одновременное выполнение уравнений (11) и (13) соответствует тому, что в процессе нуклеационного взрыва термодинамический потенциал системы $G(\bar{n})$ как функция от \bar{n} имеет точку перегиба.

Величина критического пересыщения x_c соответствует такому исходному пересыщению x_t , при котором (11) и (13) выполняются одновременно. Однако для ее нахождения удобнее рассматривать уравнения (11)–(13) как систему трех уравнений с тремя неизвестными n_s , N_p и $x_t = N_t/N_0$. Обозначим корни этой системы как m , N_{pm} и x_c соответственно. Подставляя величину N_p из (14) в (13) и (12) имеем:

$$x_c = \left(1 + \frac{b}{3m^{1/3}} - \frac{4}{m}\right) \exp\left(\frac{b}{m^{1/3}} - \frac{4}{m}\right), \quad (15)$$

$$\frac{bm^{2/3}}{2} - \ln\left(\frac{3V\tau m^{16/3}}{bN_0} \left(1 - \frac{12}{bm^{2/3}}\right)^{-1}\right) + \frac{b}{m^{1/3}} - \frac{4}{m} = 0. \quad (16)$$

Таким образом, задача сводится к решению уравнения (16).

Учитывая наше исходное приближение ($n \gg 1$) будем искать решение уравнения (16) в приближении

$$m/2 \gg 1 \gg 4/bm^{2/3}, \quad (17)$$

когда в (16) двумя последними членами и малым членом под знаком логарифма можно пренебречь. Тогда вместо (16) имеем

$$vm^{2/3} = \beta \ln(vm^{2/3}), \quad (18)$$

где $v = (3V\tau/bN_0)^{1/8}$, $\beta = 16v/b = 16(3V\tau/N_0)^{1/8}/b^{9/8}$.

Величина a даже для небольших молекул очень велика. Поэтому имеющая размерность частиц концентрация величина τ при $T \approx 300$ К также очень велика (например, при $T = 300$ К для аморфного кремнезема, принимая, что его плотность равна 2400 кг/м^3 , получим $\tau = 7 \times 10^{35} \text{ м}^{-3}$, а для воды $\tau = 1.5 \times 10^{34} \text{ м}^{-3}$). Эта величина должна превосходить насыщенную концентрацию N_0/V примерно на десять порядков (и более для малорастворимых веществ или паров). Поэтому слабо зависящая от своих аргументов функция v велика по сравнению с единицей. Например, для паров воды и водного раствора аморфного кремнезема $v \approx 30$. Отсюда следует, что величина $\beta \gg 1$ даже для достаточно больших значений $b < 50$.

Уравнение (18) при $\beta > e$ имеет два корня. Очевидно, что при $\beta \gg 1$ меньший из них должен быть порядка единицы, т.е. $vm^{2/3} \approx 1$ или $m \approx v^{-3/2} \approx 0.01 \ll 1$, что не имеет физического смысла. Таким образом, уравнение (18), а следовательно и описывающая лабильное состояние система (11)–(13), имеет фактически единственное решение, а именно

$$m^{2/3} = \frac{16}{b}(1 + y(\beta)) \ln \beta, \quad (19)$$

где введены очень медленно меняющаяся ограниченная положительная при $\beta > e$ функция $y(\beta)$, и корень уравнения $\ln \beta + \ln(1 + y(\beta)) = y(\beta) \ln \beta$. Легко показать, что функция $y(\beta) = 0$ при $\beta = e$ и на бесконечности, имеет максимум $y_{\max} = y(\exp(e - 1)) = (e - 1)^{-1}$, а при $\beta \gg 1$ (с хорошей точностью) равна $y(\beta) = (\ln \beta - 1)^{-1} \ln \ln \beta$.

Результаты численного расчета по (16) и для сравнения по (18) для различных значений безразмерного коэффициента поверхностного натяжения b приведены в таблице для значений $b \geq 1$. Таблица составлена для случая образования золя аморфного кремнезема в воде при $T = 300$ К, однако, поскольку величина $\ln \beta$ чрезвычайно слабо зависит от иных (чем b) физических параметров системы (T , a , N_0/V), то практически такие же числа получились бы и для других систем и температур. Например, для случая образования твердых частиц при конденсации в камере Вильсона нахо-

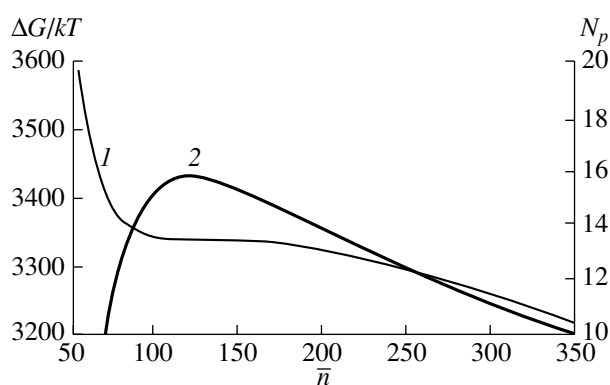
Результаты расчетов по (16) для различных значений безразмерного коэффициента поверхностного натяжения b

b	$\ln\beta$	$y(\beta)$	n_0	$m(16)$	$m(19)$	x_c	$b^{3/2}/\ln x_c$
1	6.23	0.34	570	1544	1544	1.116	9.1
2.718	5.1	0.4	114	265.6	267.6	1.693	8.51
4	4.68	0.43	54	131.3	134.0	2.625	8.29
6	4.22	0.46	30	61.0	64.1	6.20	8.05
10	3.65	0.5	12.5	21.3	24.7	61.67	7.7

дящихся в газе–носителе пересыщенных паров воды при температурах ниже температуры ее замерзания.

Для сравнения на рисунке приведены графики полученные тем же способом, что и в [4], функции $\Delta G(\bar{n}) = G(\bar{n}) - G_0$ для золя кремнезема с использованием приведенного в табл. 1 значения при $b = 4$ значения $x_t = x_c = 2.625$. Здесь G_0 – потенциал Гиббса системы в ее конечном состоянии макроскопических частиц при полностью снятом пересыщении. При таком значении x_t функция $G(\bar{n})$ действительно имеет точку перегиба (рисунок). Ее положение легче всего определить по положению точки максимума приведенной на том же рисунке функции, описывающей число частиц в системе $N_p(\bar{n})$.

Уравнение (18) и полученная на его основе формула (19) справедливы лишь в случае $b \leq 10$ (таблица), поскольку иначе нарушается одно из неравенств (17) (первое), т.е. в случае достаточно малых коэффициентов поверхностного натяжения и размеров молекул ($\alpha s \leq 15kT$), например, паров воды ($b \approx 5.5$) и низкомолекулярной органики или водных суспензий аморфного кремнезема, для которого $s \approx 6 \times 10^{-19} \text{ м}^2$, $\alpha \approx 50 \text{ мДж/м}^2$ [7], $b \approx 4$. В лабильной системе на этапе увеличения в ней



Изменения потенциала Гиббса $(G - G_0)/kT$ (1) небольшой замкнутой подсистемы вода – кремнезем ($N_t = 10\,000$) и числа частиц (N_p) в ней (2) как функций от \bar{n} при $b = 4$ и $x_t = 2.625$.

числа частиц их масса увеличивается незначительно (таблица), примерно в 2–3 раза (от n_0 до m). Кроме того (15) при $1 \leq b \leq 10$ практически сводится к следующей простой зависимости

$$\ln x_c \approx b^{3/2}/8.4 \approx (b/4)^{3/2}. \quad (20)$$

Нетрудно видеть, что это связано с тем, что при малых b входящая в (15) величина $b/3m^{1/3} < 1$ (см. таблицу). Действительно, при выполнении этого условия из (15), (17) и (19) имеем

$$\ln x_c \approx \frac{4b}{3m^{1/3}} = \frac{b^{3/2}}{3((1 + y(\beta))\ln\beta)^{1/2}}. \quad (21)$$

Прямая пропорциональная зависимость между $\ln x_c$ и $b^{3/2}$ связана с тем, что в отличие от числителя знаменатель формулы (21) представляет собой весьма медленно меняющуюся функцию приведенного коэффициента поверхностного натяжения b .

Проведем теперь сравнение величины x_c с аналогичной по смыслу величиной, получаемой в классической теории флуктуационного образования зародышей Фольмера. Эта теория хорошо описывает экспериментальные данные по конденсации в камере Вильсона находящихся в газе–носителе пересыщенных паров воды, спиртов и других органических веществ, имеющих относительно небольшие значения коэффициентов поверхностного натяжения. В ее рамках [15, 18] число жидких или твердых зародышей (Jt), возникающих в одном кубическом сантиметре за время пребывания в состоянии наивысшего пересыщения (t)

$$\begin{aligned} Jt &= A t \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln x)^2}\right) = \\ &= A t \exp\left(-\frac{b^3}{2(\ln x)^2}\right), \end{aligned} \quad (22)$$

где $v = 4\pi r^3/3$, $x = p/p_0$, p_0 – давление насыщенного и пересыщенного пара соответственно. Предполагается, что предэкспоненциальный множитель A слабо зависит от давления и температуры и равен примерно числу двойных соударений молекул пара в кубическом сантиметре за 1 с, $A \approx 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ [15]. Величина Jt резко изменяется с ростом пере-

сыщения пара x , и при его повышении до некоторого критического значения x_c система становится в практическом отношении нестабильной. Характерное время ее жизни в гомогенном состоянии становится сравнимым со временем наблюдения. Считая, что такая нестабильность соответствует величине $J = J_c$ для x_c из (22) получим

$$\ln x_c = b^{3/2} / (2 \ln(A/J_c))^{1/2}. \quad (23)$$

Из теории Фольмера тоже следует прямая пропорциональность между величинами $\ln x_c$ и $b^{3/2}$, т.е. формулы (23) и (21) находятся в качественном соответствии друг с другом. Кроме того, как и знаменатель (21) знаменатель в (23) представляет собой очень медленно изменяющуюся функцию входящих в него параметров. Так, при изменении скорости образования зародышевых частиц J_c в широком диапазоне, например, от 1 до $10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $A = 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ его значение изменяется всего лишь в 2 раза (от 10.7 до 5.7). Из проведенной оценки следует, что коэффициент пропорциональности между величинами $\ln x_c$ и $b^{3/2}$ в (23) равен $\sim 1/8$. Формула (21) дает такой же коэффициент пропорциональности.

Из вышеизложенного следует, что, термодинамический подход к описанию коллоидно-дисперсной системы дает возможность независимого и прямого расчета величины критического пересыщения x_c . В рамках классических представлений всегда предполагается, что x_c это такое пересыщение, выше которого дисперсная система в любом случае является абсолютно лабильной системой. В то же время, рассчитанная нами для случая систем, имеющих относительно небольшую величину приведенного коэффициента поверхностного натяжения $b \leq 10$, величина x_c имеет несколько другой физический смысл. Такие системы обладают свойством лабильности лишь в некотором диапазоне пересыщений вблизи критического, а при более высоких пересыщениях теряют лабильность, переходя в высокодисперсное метастабильное состояние. Величина x_c здесь играет фактически роль границы между двумя (докритической и сверхкритической) областями метастабильности коллоидно-дисперсной системы. Действительно, хотя при пересыщении $x_t > x_c$ ввиду неравновесности системы переход в ее конечное состояние (макроскопическая фаза плюс насыщенный раствор) и может произойти, вероятность непосредственного перехода в это конеч-

ное состояние меньше единицы, поскольку в данном случае существует возможность образования (кинетически) устойчивого промежуточного состояния дисперсной системы [4]. Поэтому величину критического пересыщения в рассматриваемых здесь системах можно истолковывать также и как такое пересыщение, выше которого возможно образование высокодисперсных метастабильных зольей и называть ее критическим пересыщением золеобразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-65315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science. Boston: Academic Press, 1990. 312 p.
2. *Stober W., Fink A., Bohn E.* // J. Coll. Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.
3. *Восель С.В., Пуртов П.А.* // Докл. АН. 2001. Т. 337. № 5. С. 647.
4. *Восель С.В., Пуртов П.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1956.
5. *Hill T.L.* Thermodynamics of small systems. N.Y., Amsterdam: Benjamin, 1963. Part 1. 171 p.
6. *Hill T.L.* Thermodynamics of small systems. N.Y., Amsterdam: Benjamin, 1964. Part 2. 210 p.
7. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1. 416 с.
8. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во. МГУ, 1987. 333 с.
9. *Коновеевский С.Т.* // ЖЭТФ. 1943. Т. 13. Вып. 6. С. 185.
10. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
11. *Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 482.
12. *LaMer V. K., Dinegar R. H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4847.
13. *LaMer V.K.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 1270.
14. *Park J., Privman V., Matijevic E.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11630.
15. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
16. *Reiss H., Katz J. L., Cohen E. R.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553.
17. *Reiss H., Bowles R.K.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 7501.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. М.: Наука, 1964. Т. 5. 567 с.