

Санкт-Петербургский государственный университет

А. К. Щёкин, Ф. М. Куни

ОСНОВЫ
ТЕРМОДИНАМИКИ НУКЛЕАЦИИ
НА РАСТВОРИМЫХ ЯДРАХ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2002

ББК 31.211
Щ37

Р е ц е н з е н т ы :

проф. А. П. Гринин (С.-Петербур. гос. ун-т),
проф. Б. А. Носков (С.-Петербур. гос. ун-т)

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
С.-Петербургского государственного университета*

Щёкин А. К., Куни Ф. М.
Щ37 Основы термодинамики нуклеации на растворимых ядрах:
Учеб. пособие. — СПб., 2002. — 48 с.

Настоящее пособие содержит материал 12 лекций специального курса "Термодинамика гетерогенного зародышеобразования", читаемого на кафедре статистической физики СПбГУ для магистрантов физического факультета. Эти лекции объединены тем, что в них рассматриваются общие закономерности нуклеации на растворимых макроскопических ядрах различных типов, как с низкой, так и с высокой растворимостью, как поверхностно-инактивных, так и поверхностно-активных.

Пособие опирается на цикл оригинальных работ авторов и включает много новых результатов, ранее опубликованных только в журнальном виде и поэтому мало доступных для студентов. Пособие позволяет студентам контролировать понимание изучаемого в курсе лекций материала и может быть полезным для всех специалистов по вопросам фазовых превращений первого рода.

ББК 31.211

© А. К. Щёкин,
Ф. М. Куни, 2002
© С.-Петербургский
государственный
университет, 2002

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие посвящено выводу основных термодинамических соотношений теории нуклеации паров на присутствующих в этих парах посторонних частицах, растворимых в конденсирующейся из пара влаге. Иницирующая роль гетерогенных центров в фазовых превращениях первого рода уже давно привлекает внимание исследователей. То, что некоторые такие центры способны резко снижать порог устойчивости метастабильного состояния фазы и вызывать интенсивное фазовое превращение, является ответственным за многие природные явления и находит широкое применение в различных технологиях. Характерным и наиболее распространенным в атмосфере Земли примером иницирующих гетерогенных центров конденсации паров воды как раз и являются частицы, растворимые в зарождающихся на них из пара каплях. Как правило, эти частицы имеют макроскопический размер ($10^{-6} \div 10^{-4}$ см) и при растворении в воде образуют молекулярный или ионный раствор. Будет ли растворение ядра в каплях полным или не полным, зависит от размера ядра и растворимости его вещества. Если вещество ядра является поверхностно-активным, то процесс растворения ядра в капле сопровождается формированием адсорбционного монослоя поверхностно-активного вещества (ПАВ) на поверхности капли и образованием молекулярных агрегатов (мицелл) в объеме капли. Установление в явном виде связей между параметрами и характерными особенностями различных растворимых ядер, с одной стороны, и интенсивностью процесса зарождения капель, с другой, и будет нашей задачей.

§ 1. НУКЛЕАЦИЯ НА РАСТВОРИМЫХ ЯДРАХ В ПРЕНЕБРЕЖЕНИИ АДСОРБЦИЕЙ ВЕЩЕСТВА ЯДРА

Рассмотрим каплю, которая находится в паре и представляет собой раствор вещества ядра в конденсате (жидкости, конденсирующейся из пара). В качестве переменной описания капли выберем число молекул v конденсата в капле. Общее число молекул растворенного в капле вещества ядра (или общее число ионов этого вещества, если оно является электролитом и при растворении диссоциирует) обозначим через v_n . Будем пока предполагать, что вещество ядра конденсации является поверхностно-инактивным и адсорбцией растворенного вещества ядра на поверхности зарождающейся капли можно пренебречь.

Как убедимся далее, при полном растворении макроскопического ядра конденсации в капле во всей важной для термодинамики нуклеации области переменной v соблюдается неравенство

$$v/v_n \gg 1. \quad (1.1)$$

При выполнении этого неравенства раствор в капле будет разбавленным по отношению к веществу ядра: относительная концентрация x раствора равна малой величине v_n/v . При этом поверхностное натяжение капли и удельный молекулярный объем конденсата можно считать такими же, как и в отсутствие растворенного вещества.

Обозначим через b_v зависящий от переменной описания капли v химический потенциал конденсата в капле. Выражаем b_v в единицах $k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана и T – температура, и отсчитываем от значения, соответствующего равновесию чистого конденсата с паром при плоской поверхности их соприкосновения. Химический потенциал конденсата, играющего роль растворителя для вещества ядра, определяется вкладами от капиллярного и осмотического давлений в капле, но от пересыщения пара практически не зависит, так как капля является плотным по сравнению с паром образованием. Вклад от капиллярного давления дается известным соотношением Гиббса–Кельвина (таким же, как для химического потенциала конденсата в гомогенной капле), а вклад от осмотического давления в случае разбавленного раствора находится по формуле Вант-Гоффа. Записывая эти вклады в переменной v , находим

$$b_v = (2/3)\bar{a}v^{-1/3} - v_n/v, \quad (1.2)$$

где

$$\bar{a} = (4\pi\bar{\gamma}/k_B T)(3v_\alpha/4\pi)^{2/3}, \quad (1.3)$$

$\bar{\gamma}$ – поверхностное натяжение капли из чистого конденсата, v_α – молекулярный объем конденсата (здесь и в дальнейшем индексами α и β будем отмечать величины, относящиеся соответственно к жидкой и газовой фазам). Величину \bar{a} в дальнейшем будем называть безразмерным поверхностным натяжением конденсата.

В частности, из (1.2) видим, что при $v = v_0$, где

$$v_0 = (9v_n/2\bar{a})^{3/2}, \quad (1.4)$$

достигается максимум b_v как функции v , равный

$$(b_v)_{\max} = 4\bar{a}/9v_0^{1/3}. \quad (1.5)$$

Даже при относительно малых значениях v , при которых раствор в капле может быть не разбавленным, а соотношение (1.2) может не соблюдаться, химический потенциал должен все же монотонно убывать с уменьшением v вследствие термодинамической устойчивости раствора. Поэтому найденный максимум у b_v единствен в области полного растворения ядра в капле.

Обозначим через b химический потенциал пара. Как и b_v , выражаем b в единицах $k_B T$ и отсчитываем от значения, соответствующего равновесию пара с конденсирующейся жидкостью при плоской поверхности их соприкосновения. При равновесии капли и пара должно соблюдаться равенство $b = b_v$. Согласно (1.2) и (1.5) это равенство может иметь место только при $b < (b_v)_{\max}$. При $0 < b < (b_v)_{\max}$ уравнение $b = b_v$ имеет два корня v_e и v_c :

$$(b_v)_e = b, \quad (b_v)_c = b. \quad (1.6)$$

Так как справедливо общее термодинамическое соотношение

$$\partial F/\partial v = b_v - b, \quad (1.7)$$

связывающее выраженную в единицах $k_B T$ работу F образования капли с разностью химических потенциалов молекулы конденсата в капле и паре, то корни v_e и v_c являются точками экстремумов работы F , а именно, при $v = v_e$ достигается минимум, а при $v = v_c$ – максимум работы образования капли. Поэтому корни v_e и v_c отвечают каплям, находящимся в устойчивом и соответственно в неустойчивом равновесии с паром. В дальнейшем будем называть для краткости эти капли соответственно устойчивой и критической.

С ростом химического потенциала пара b корни v_e и v_c сближаются и при $b = (b_v)_{\max}$ сливаются в точке v_0 . Так как разность мак-

сумма и минимума работы образования капли задает высоту ΔF активационного барьера нуклеации (энергию активации нуклеации):

$$\Delta F = F_c - F_e = \int_{v_e}^{v_c} (b_v - b) dv, \quad (1.8)$$

то при $b = (b_v)_{\max}$ достигается порог безбарьерной нуклеации. Соответственно максимум $(b_v)_{\max}$ химического потенциала конденсата определяет пороговое значение b_{th} химического потенциала пара при конденсации на растворимых ядрах. При $b \geq b_{th}$ процесс нуклеации не требует энергии активации, т.е. каждое ядро сразу становится центром устойчиво растущей капли. Из (1.5) с учетом (1.4) имеем

$$b_{th} = 2(2\bar{a})^{3/2} / 27v_n^{1/2}, \quad (1.9)$$

что выражает b_{th} непосредственно через число молекул или ионов ядра конденсации.

Согласно (1.4) неравенство (1.1) будет иметь место в окрестности точки $v = v_0$ и правее этой окрестности при выполнении условия

$$v_n^{1/3} \gg 1, \quad (1.10)$$

которое имеет смысл условия макроскопичности растворимых ядер. Ввиду (1.10) находим из (1.9) $b_{th} \ll 1$. Считая пар при предполагаемых его малых плотностях идеальным газом, определяя пересыщение ζ пара соотношением $\zeta = (n/n_\infty) - 1$, где n – объемная плотность числа молекул пара, n_∞ – объемная плотность числа молекул насыщенного пара, имеем

$$b = \ln(1 + \zeta). \quad (1.11)$$

Обозначая пороговое пересыщение пара как ζ_{th} , принимая во внимание (1.11), (1.9) и учитывая, что ввиду (1.10) $\zeta_{th} \ll 1$, получаем

$$\zeta_{th} = 2(2\bar{a})^{3/2} / 27v_n^{1/2}. \quad (1.12)$$

Соотношение (1.12) называется формулой Кёлера [1].

§ 2. ДОПОРОГОВАЯ И ПРЕДПОРОГОВАЯ ОБЛАСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ПАРА

Проведенное в § 1 исследование химического потенциала конденсата при нуклеации на полностью растворимых ядрах поверхностно-инактивного вещества выявляет ряд общих закономерностей нуклеации на макроскопических растворимых ядрах. Главным из них является существование малого по сравнению с единицей порогового значения b_{th} химического потенциала пара, определяемого наибольшим из максимумов химического потенциала конденсата.

Характерная зависимость b_v от числа молекул конденсата в капле v и вытекающая из нее по термодинамическому соотношению (1.7) зависимость работы F_v

от v качественно изображена на рис. 1 в случае, когда b_v обладает тремя экстремумами (двумя максимумами и расположенным между ними минимумом).

Представим в общем случае химический потенциал пара b как

$$b \equiv b_{th}(1 - \varepsilon), \quad (2.1)$$

где ε — его относительное отклонение от порогового значения b_{th} . Ввиду (1.11) при $\zeta_{th} \ll 1$ величина ε имеет смысл и относительного отклонения от порогового пересыщения пара.

Для описания кинетики нуклеации в допороговой области метастабильности пара при $0 < \zeta < \zeta_{th}$ (т.е. при $0 < \varepsilon < 1$) нужно знать в

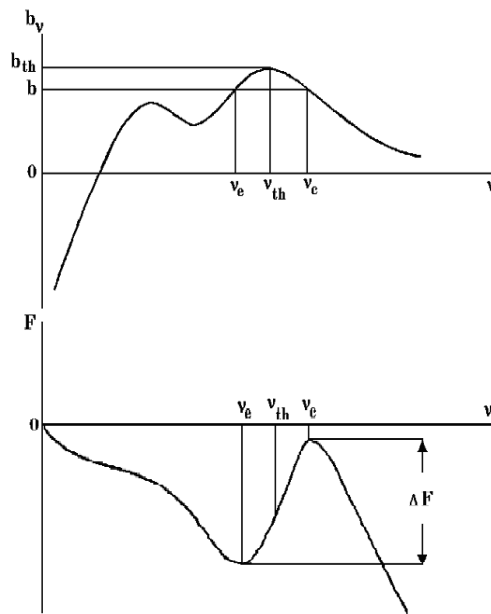


Рис. 1. Зависимость химического потенциала конденсата в капле и работы образования капли от числа молекул конденсата в капле.

зависимости от пересыщения пара величину ΔF энергии активации нуклеации, а также положения v_e и v_c и полуширины

$$\Delta v_e = \left[2 / \left(\partial^2 F / \partial v^2 \right)_{v=v_e} \right]^{1/2}, \quad \Delta v_c = \left| 2 / \left(\partial^2 F / \partial v^2 \right)_{v=v_c} \right|^{1/2} \quad (2.2)$$

минимума и максимума на оси переменной v работы F образования капли, которые определяют соответственно околоравновесную область $|v - v_e| \leq \Delta v_e$ и околоравновесную область $|v - v_c| \leq \Delta v_c$ размеров капель. Найдем эти термодинамические характеристики нуклеации как функции ε в допороговой области метастабильности пара.

Разлагая b_v в ряд Тэйлора в окрестности точки $v = v_{th}$ наибольшего из максимумов химического потенциала конденсата, напишем параболическую аппроксимацию

$$b_v = b_{th} + \frac{1}{2} \left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_{th} (v - v_{th})^2 \quad (2.3)$$

(индекс th отмечает значения величин при $v = v_{th}$). Условием малости отброшенного члена с третьей производной от b_v по v в точке $v = v_{th}$ относительно удержанного члена со второй производной от b_v по v в этой точке служит

$$\frac{1}{3} \left| (v - v_{th}) \left(\partial^3 b_v / \partial v^3 \right)_{th} / \left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_{th} \right| \ll 1, \quad (2.4)$$

что и определяет область справедливости аппроксимации (2.3).

Используя (1.6), (2.1), (2.3), имеем

$$v_e = v_{th} - \left(2\varepsilon b_{th} / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th} \right)^{1/2}, \quad v_c = v_{th} + \left(2\varepsilon b_{th} / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th} \right)^{1/2}. \quad (2.5)$$

Далее, используя (1.7), (2.3) и (2.5) в (2.2), находим

$$\Delta v_e = \Delta v_c = \left(2 / \varepsilon b_{th} \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th} \right)^{1/4}. \quad (2.6)$$

Наконец, подставляя (2.1) и (2.3) в (1.8), учитывая (2.5), получим

$$\Delta F = \frac{4}{3} \varepsilon^{3/2} b_{th}^{3/2} \left(2 / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th} \right)^{1/2}. \quad (2.7)$$

Из (2.5)–(2.7) следует, что величины ΔF , v_e , v_c , Δv_e и Δv_c связаны простыми соотношениями:

$$(v_c - v_e)^2 / \Delta v_e^2 = (v_c - v_e)^2 / \Delta v_c^2 = 3\Delta F. \quad (2.8)$$

Очевидно, что для соблюдения условия (2.4) во всем интервале $v_e \leq v \leq v_c$ ввиду (2.5) требуется, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{1}{3} (2\varepsilon b_{th})^{1/2} \left| \partial^3 b_v / \partial v^3 \right|_{th} / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th}^{3/2} \ll 1, \quad (2.9)$$

согласно которому отклонение ε от порогового значения химического потенциала пара в формулах (2.5)–(2.7) должно быть достаточно мало. Кроме (2.9), важно еще и условие

$$\varepsilon < \left(b_{th} - (b_v)_{v=v_0} \right) / b_{th} \quad \left((b_v)_{v=v_0} < b_{th} \right), \quad (2.10)$$

обеспечивающее требуемое для применимости (2.7) предположение, что интересующая нас область метастабильности пара лежит выше всех остальных, помимо наибольшего (равного b_{th}), экстремумов химического потенциала конденсата.

Проиллюстрируем эти формулы на примере полностью растворимых ядер из поверхностно-инактивных веществ. Согласно (1.2) и (1.4) при $v_{th} = v_0$ имеем

$$\left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_{th} = -2^{11/2} \bar{a}^{-9/2} / 3^{10} v_n^{7/2}. \quad (2.11)$$

Соответственно из (2.5)–(2.7) с помощью (1.4) при $v_{th} = v_0$, (1.9) и (2.11) находим

$$v_e = (9v_n / 2\bar{a})^{3/2} \left[1 - (6\varepsilon)^{1/2} \right], \quad v_c = (9v_n / 2\bar{a})^{3/2} \left[1 + (6\varepsilon)^{1/2} \right], \quad (2.12)$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = 27(3/2)^{1/4} (2\bar{a})^{-3/2} v_n \varepsilon^{-1/4}, \quad (2.13)$$

$$\Delta F = (16/6^{1/2}) v_n \varepsilon^{3/2}. \quad (2.14)$$

Как ясно из (1.2), (1.4) и (2.11), для соблюдения условия (2.9) в случае полностью растворимых ядер поверхностно-инактивных веществ требуется, чтобы выполнялось неравенство

$$(13/9)(6\epsilon)^{1/2} \ll 1, \quad (2.15)$$

которое фактически сводится к условию $\epsilon^{1/2} \ll 1$. В силу единственности максимума химического потенциала конденсата в случае полностью растворимых ядер поверхностно-инактивных веществ, что уже отмечалось в §1, условие (2.10) может быть снято с контроля.

Будем предполагать, что околоравновесная и околोकритическая области размеров капель не пересекаются на оси v , однако сильное неравенство $(v_c - v_e)/\Delta v_c \gg 1$ или $(v_c - v_e)/\Delta v_e \gg 1$ может и не выполняться. Ввиду (2.8) это означает, что $\Delta F \approx 2$ допускаем как нижний предел значений энергии активации. Учтем далее, что интенсивность зарождения закритических капель (скорость нуклеации) пропорциональна $\eta \exp(-\Delta F)$, где η – концентрация ядер конденсации.

Ввиду весьма острой зависимости экспоненты $\exp(-\Delta F)$ от ΔF , а также того, что η обычно не превышает на практике значений порядка 10^5 см^{-3} , скорость преодоления активационного барьера нуклеации на макроскопических растворимых ядрах будет практически заметной лишь при $\Delta F \leq 15$. Таким образом, интересной для целей нашего исследования будет лишь область метастабильности пара, в которой соблюдается приближенное двойное неравенство

$$2 \lesssim \Delta F \lesssim 15. \quad (2.16)$$

Эту область будем называть *предпороговой областью* метастабильности пара. Соответствующие неравенству (2.16) ввиду (2.7) нижний и верхний пределы изменения величины ϵ задают границы предпороговой области. В частности, из (2.7), (2.6) и (2.16) следует, что в предпороговой области имеет место

$$\epsilon^{1/4} \sim \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th}^{1/12} / b_{th}^{1/4} \quad (2.17)$$

и

$$\Delta v_e = \Delta v_c \sim 1 / \left| \partial^2 b_v / \partial v^2 \right|_{th}^{1/3}. \quad (2.18)$$

При интересующих нас макроскопических размерах ядер конденсации верхняя граница значений ϵ в предпороговой области оказывается, как правило, очень малой ($\epsilon \ll 1$). Обычно она с запасом совместима с условием (2.9) и исключает из рассмотрения по условию

(2.10) лишь незначительную область внешних данных задачи о конденсации, в которой ближайший к наибольшему из экстремумов химического потенциала b_v лежит почти вплотную к нему. Оценка $\epsilon \ll 1$ говорит о чрезвычайной узости предпороговой области метастабильности пара. При макроскопических размерах ядер конденсации вместе с тем и нижний предел изменения величины ϵ в предпороговой области метастабильности пара оказывается равным по порядку значения верхнему пределу ее изменения в этой области.

Проиллюстрируем сказанное снова на примере нуклеации на полностью растворимых ядрах поверхностно-инактивного вещества. Согласно (2.17), (1.9) и (2.11) имеем

$$\epsilon^{1/2} \approx v_n^{-1/3}. \quad (2.19)$$

Совместно с условием макроскопичности ядер (1.10) соотношение (2.19) действительно обеспечивает соблюдение неравенства (2.15), выражающего собой условие (2.9).

§ 3. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИ АДСОРБЦИИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА ЯДРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРОЖДАЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ

Сделанное в § 1 пренебрежение абсолютной величиной адсорбции растворенного вещества ядра на поверхности околоравновесных и околосверхкритических капель вполне приемлемо для достаточно крупных поверхностно-инактивных ядер, состоящих из солей неорганических кислот. Такие ядра всегда присутствуют в атмосфере, и их роль как центров конденсации неоднократно обсуждалась в литературе [2–5].

Наряду с ядрами из солей неорганических кислот широко распространены и ядра из растворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6, 7], адсорбция которых на поверхности зарождающихся капель заметна уже и при весьма низких концентрациях раствора. Ниже будет представлено обобщение термодинамической теории для полностью растворимых ядрах, учитывающее адсорбцию вещества ядер на поверхности капель. В первую очередь будем иметь в виду ядра из растворимых ПАВ, однако, как будет видно далее, развиваемый подход позволяет и уточнить теорию для ядер из поверхностно-инактивного вещества. Будем опираться при этом на результаты работ [8–14].

С учетом адсорбции вещества ядра на поверхности капли выражение (1.2) для химического потенциала конденсата в капле записывается как

$$b_v = (2/3)av^{-1/3} - x, \quad (3.1)$$

где относительная концентрация x растворенного вещества ядра определяется соотношением баланса этого вещества в объеме и на поверхности капли:

$$x = v_n v^{-1} - sv^{-1/3}, \quad (3.2)$$

$s \equiv (36\pi v_\alpha^2)^{1/3} \Gamma_n$ – безразмерная адсорбция, Γ_n – гиббсовская адсорбция растворенного вещества ядра на поверхности капли, $a = a(s)$ – зависящее от адсорбции s поверхностное натяжение раствора в капле. Заметим, что величина $sv^{2/3}$ по модулю дает полное число молекул или ионов вещества ядра, адсорбированных на поверхности капли.

Учитывая существование двумерных фазовых переходов в адсорбированных слоях растворимых ПАВ, можно утверждать, что адсорбция s не является в общем случае однозначной функцией концентрации x . В то же время концентрация x всегда является однозначной функцией адсорбции s . Поэтому выберем адсорбцию s в качестве переменной описания состояния капли.

Из уравнения адсорбции Гиббса при фиксированной температуре и малости концентрации x следует

$$\partial a / \partial s = - \partial \ln x / \partial \ln s, \quad (3.3)$$

что определяет $a(s)$ как однозначную функцию s при заданной изо-терме адсорбции $x(s)$ и, наоборот, определяет x как однозначную функцию s при заданном уравнении $a(s)$ состояния поверхностного слоя капли.

Дифференцируя (3.1) по v , используя (3.3), находим

$$\partial b_v / \partial v = (\partial a / \partial s)(\partial s / \partial v) \left((2/3)v^{-1/3} + x/s \right) - (2/9)av^{-4/3}, \quad (3.4)$$

где производная $\partial s / \partial v$ определяется дифференцированием (3.2) по v с учетом (3.3) как

$$\frac{\partial s}{\partial v} = -\frac{v_n v^{-2} - (1/3)sv^{-4/3}}{v^{-1/3} - (x/s)\partial a/\partial s}. \quad (3.5)$$

Нам понадобится и выражение для второй производной от b_v по v . Дифференцируя (3.4) по v , используя (3.3), находим

$$\begin{aligned} \partial^2 b_v / \partial v^2 = & \left[(2/3)v^{-1/3} + (x/s) \right] \left[(\partial s / \partial v)^2 \partial^2 a / \partial s^2 + (\partial a / \partial s) \partial^2 s / \partial v^2 \right] - \\ & - (\partial a / \partial s) (\partial s / \partial v) \left[(4/9)v^{-4/3} + (x/s^2)(1 + \partial a / \partial s)(\partial s / \partial v) \right] + (8/27)av^{-7/3}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где производная $\partial^2 s / \partial v^2$ определяется дифференцированием (3.5) по v с учетом (3.3) как

$$\begin{aligned} \partial^2 s / \partial v^2 = & \frac{1}{v^{-1/3} - (x/s)\partial a/\partial s} \left\{ \frac{2}{3}v_n v^{-3} - \frac{2}{3}v^{-4/3} \left(1 - 2\frac{x}{s} \frac{\partial a}{\partial s} v^{1/3} \right) \frac{\partial s}{\partial v} + \right. \\ & \left. + (x/s) \left[\partial^2 a / \partial s^2 - (1/s)(1 + \partial a / \partial s) \partial a / \partial s \right] (\partial s / \partial v)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Для отыскания порогового значения b_{th} химического потенциала пара необходимо исследовать экстремумы b_v . Наибольший из этих экстремумов и будет давать пороговое значение b_{th} . Для последующего нахождения величин v_e , v_c , Δv_e , Δv_c и ΔF в определяемой по (2.16) предпороговой области метастабильности пара достаточно, как видно из (2.5)–(2.7), знать только производную $\partial^2 b_v / \partial v^2$ при значении v , отвечающем наибольшему из экстремумов у b_v .

Интересуясь состоянием капли при экстремуме химического потенциала конденсата, т.е. при $v = v_0$, введем величину

$$z \equiv sv_0^{2/3} / v_n, \quad (3.8)$$

модуль которой представляет собой долю адсорбированного вещества ядра конденсации от общего его количества при экстремуме химического потенциала конденсата. Для простоты не указываем индексом нуль, что адсорбция s , а также используемые ниже поверхностное натяжение, его производные по s и концентрация x тоже относятся к экстремумам химического потенциала конденсата.

Уравнение на экстремумы химического потенциала конденсата может быть с учетом (3.4), (3.5), (3.2) и (3.8) записано в виде

$$\left[2z(1-z)a/s - (3-z)^2 \right] \partial a / \partial s = 2z^2 a/s. \quad (3.9)$$

Непосредственно из (3.1), (3.2) и (3.8) следует

$$(b_v)_{v=v_0} = (s/z)^{3/2} v_n^{-1/2} (2z a/3s + z - 1), \quad (3.10)$$

$$v_0 = (s/z)^3 (1-z)^3 / x^3, \quad (3.11)$$

$$v_n^{1/2} = (s/z)^{3/2} (1-z)/x. \quad (3.12)$$

Выражая производную $\partial a / \partial s$ через z с помощью (3.9), учитывая (3.2) и (3.8), находим согласно (3.5)–(3.7)

$$\begin{aligned} (\partial^2 b_v / \partial v^2)_{v=v_0} &= (s/z)^{9/2} \left(v_n^{-7/2} / 27(3-z)^3 \right) \left\{ 8(a/s)^3 z^2 (1-z) - \right. \\ &\quad \left. - 4(a/s)^2 z(1-z)(3-z)(6+z) - 6a/s(3-z)^2 (z^2 + 4z - 3) - \right. \\ &\quad \left. - \left[2(a/s)z(1-z) - (3-z)^2 \right]^3 (s/z^2) \partial^2 a / \partial s^2 \right\}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Соотношения (3.8)–(3.13) совместно с (3.3), (2.5)–(2.7) позволяют реализовать следующий алгоритм нахождения величин b_{th} , v_{th} , $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{th}$, v_e , v_c , Δv_e , Δv_c и ΔF при учете адсорбции вещества ядер конденсации. По заданной изотерме адсорбции $x(s)$ или по заданному уравнению состояния $a(s)$ находим интегрированием уравнения (3.3) функцию $a(s)$ или соответственно функцию $x(s)$. Подставляя затем функцию $a(s)$ в уравнение (3.9), решая это уравнение относительно z как квадратное, находим

$$z = \frac{(a+3s) \partial a / \partial s \pm \sqrt{a^2 (\partial a / \partial s)^2 - 12as (\partial a / \partial s)^2 - 18as \partial a / \partial s}}{2a + 2a \partial a / \partial s + s \partial a / \partial s}, \quad (3.14)$$

что определяет две ветви зависимости z от s . Далее, используя функции $x(s)$ и $z(s)$ в уравнении (3.12), приходим к уравнению, связывающему v_n с s . Решая его относительно s , находим (также неодно-

значно) функцию $s(v_n)$. Наконец, используя функции $a(s)$, $x(s)$, $z(s)$, $s(v_n)$ в строгих термодинамических соотношениях (3.10), (3.11), (3.13), выделяя всякий раз наибольшее из значений $\max(b_v)_0 = b_{th}$ и отождествляя соответствующие ему v_0 и $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{v=v_0}$ с v_{th} и $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{th}$, подставляя результаты в (2.5)–(2.7), находим все названные выше термодинамические характеристики в их зависимости от внешних данных задачи о конденсации.

§ 4. НУКЛЕАЦИЯ ПРИ НЕЗНАЧИТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ВЕЩЕСТВА ЯДРА НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ

Найдем асимптотические выражения для термодинамических характеристик нуклеации в предельной ситуации $z \ll 1$, когда адсорбция растворенного вещества на поверхности капли при $v = v_0$ незначительна. В этом случае адсорбция вещества ядра на поверхности капли и его концентрация в объемной фазе капли связаны законом Генри

$$s = Hx, \quad (4.1)$$

где H – безразмерная константа Генри для данного раствора. Заметим, что закон Генри может и не выполняться для сильных электролитов при очень низких концентрациях раствора. В остальных случаях для разбавленных растворов он является довольно типичным.

Для уравнения адсорбции Гиббса при законе Генри из (3.3) имеем

$$\partial a / \partial s = -1. \quad (4.2)$$

При $z \ll 1$ адсорбция s существенно меньше поверхностного натяжения \bar{a} чистого конденсата. Поэтому можно считать, что выполнено неравенство

$$s / \bar{a} \ll 1. \quad (4.3)$$

Интегрируя уравнение (4.2), находим с точностью до поправки первого порядка по малому параметру s / \bar{a} :

$$a = \bar{a}(1 - s / \bar{a}). \quad (4.4)$$

Подставляя затем (4.2) и (4.4) в уравнение (3.9), учитывая неравенство (4.3) и $z \ll 1$, решая уравнение относительно z методом возмущений, находим

$$z = (9s/2\bar{a})(1 - 2s/\bar{a}) \quad (4.5)$$

с той же, что и в (4.4), точностью. Согласно (4.5) величина z имеет такой же порядок малости, что и величина s/\bar{a} , что и показывает эквивалентность сильных неравенств $z \ll 1$ и (4.3).

Далее, используя (4.1) и (4.5) в (3.12), приходим к уравнению, связывающему v_n и s . Решая его относительно s с учетом (4.3) и $z \ll 1$ методом возмущений, находим в главном порядке по малому параметру s/\bar{a}

$$s = (2\bar{a}/9)^{3/2} H / v_n^{1/2}. \quad (4.6)$$

Перепишем тождественно (3.13) с учетом (3.9) как

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_0 = & -\frac{4}{27}(s/z)^{7/2} \left(a v_n^{-7/2} / (3-z)^2 \right) \left\{ (3-z)(3+2z) - 2(a/s)z^2 - \right. \\ & \left. - 2(a/s)^2 \frac{z^3}{(3-z)(\partial a/\partial s)^2} \left(1 + \frac{\partial a}{\partial s} \right) + 2(a/s)^2 \frac{z^3 s}{(3-z)(\partial a/\partial s)^3} \frac{\partial^2 a}{\partial s^2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подставляя (4.4) и (4.5) в (3.10), (3.11) и (4.7), находим главный и поправочный члены разложения термодинамических характеристик $(b_v)_{v=v_0}$, v_0 , $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{v=v_0}$ по малому параметру s/\bar{a} . Учтем, что даваемые выражениями (4.5) и (4.6) решения уравнений (3.9) и (3.12) однозначны и отвечают максимуму химического потенциала конденсата. Поэтому в случае незначительной адсорбции характеристики $(b_v)_{v=v_0}$, v_0 , $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{v=v_0}$ непосредственно совпадают с b_{th} , v_{th} , $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{th}$ соответственно. Переходя затем с помощью (4.6) к зависимости от числа v_n , получаем

$$b_{th} = 2(2\bar{a})^{3/2} / 27 v_n^{1/2} \left[1 + (2\bar{a})^{1/2} H / 18 v_n^{1/2} \right], \quad (4.8)$$

$$v_{th} = (9v_n / 2\bar{a})^{3/2} \left[1 - 2(2\bar{a})^{1/2} H / 9 v_n^{1/2} \right], \quad (4.9)$$

$$\left(\partial^2 b_v / \partial v^2\right)_{th} = -(2/3)(2\bar{a}/9)^{9/2} v_n^{-7/2} \left[1 + 4(2\bar{a}/9)^{1/2} H/3v_n^{1/2}\right]. \quad (4.10)$$

Подставляя соотношения (4.8)–(4.10) в общие формулы (2.5)–(2.7), с такой же точностью находим

$$\begin{aligned} v_e &= (9v_n/2\bar{a})^{3/2} \left[1 - 2(2\bar{a})^{1/2} H/9v_n^{1/2} - (6\epsilon)^{1/2} \left(1 - 7(2\bar{a})^{1/2} H/36v_n^{1/2}\right)\right], \\ v_c &= (9v_n/2\bar{a})^{3/2} \left[1 - 2(2\bar{a})^{1/2} H/9v_n^{1/2} + (6\epsilon)^{1/2} \left(1 - 7(2\bar{a})^{1/2} H/36v_n^{1/2}\right)\right], \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = 27(3/2)^{1/4} (2\bar{a})^{-3/2} v_n \epsilon^{-1/4} \left[1 - (2\bar{a})^{1/2} H/8v_n^{1/2}\right], \quad (4.12)$$

$$\Delta F = (16/6^{1/2}) v_n \epsilon^{3/2} \left[1 - 5(2\bar{a})^{1/2} H/36v_n^{1/2}\right]. \quad (4.13)$$

Выражения (4.8)–(4.13) и дают искомые асимптотики термодинамических характеристик кинетики нуклеации в их зависимости от внешних данных задачи о конденсации в случае незначительной адсорбции вещества ядра на поверхности капли. Эти асимптотики – строгие, хотя выражение (4.6) получено только в главном порядке по малому параметру s/\bar{a} , поскольку величины s и z входят в выражения (3.8), (3.10), (3.11), (3.12), (4.7) только в виде отношения s/z . Именно для того чтобы это было легче увидеть, выражение (3.13) для второй производной $\left(\partial^2 b_v / \partial v^2\right)_0$ было переписано в виде (4.7).

В случае растворимых ядер из поверхностно-инактивного вещества константа Генри H в асимптотиках (4.8)–(4.13) отрицательна, а в случае ядер из ПАВ – положительна. Заметим, что при полном пренебрежении адсорбцией, что формально достигается, если положить $H = 0$, асимптотики (4.8)–(4.13) переходят в соответствующие выражения для термодинамических характеристик (1.9), (1.4), (2.11)–(2.14), полученные в § 1 и 2. Видим тогда, что при одном и том же значении v_n учет адсорбции снижает пороговое значение химического потенциала пара для ядер поверхностно-инактивного вещества.

Ответим теперь на вопрос о том, когда же практически можно пренебрегать адсорбцией вещества ядра на поверхности окоравновесных и околокритических капель. Из (4.5) и (4.6) следует, что ситуация $z \ll 1$ реализуется при выполнении сильного неравенства

$$(2\bar{a}/9)^{1/2} |H|/v_n^{1/2} \ll 1. \quad (4.14)$$

Удобно переписать неравенство (4.14) в виде ограничения снизу на v_n :

$$v_n^{1/2} \gg (2\bar{a}/9)^{1/2} |H|. \quad (4.15)$$

Очевидно, что если размер ядра конденсации удовлетворяет неравенству (4.15) с большим запасом, то для таких ядер, вне зависимости от поверхностной активности их вещества, можно пренебречь адсорбцией на поверхности околоравновесных и околоритических капель.

§ 5. НУКЛЕАЦИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ПОЧТИ ВСЕГО ВЕЩЕСТВА ЯДРА В МОНОСЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ

Исследуем теперь ситуацию, противоположную рассмотренной в § 4 и имеющую место только в случае ядер из растворимых ПАВ. Пусть теперь доля z адсорбированного вещества ядра от общего его количества при экстремуме химического потенциала конденсата находится вблизи своего верхнего предела, равного единице. Таким образом, в исследуемой ситуации

$$1 - z \ll 1. \quad (5.1)$$

На первый взгляд, ситуация $z = 1$ соответствует случаю, когда все вещество ядра распределено по монослою на поверхности капли, и концентрация x раствора в объемной части капли должна быть равна нулю. Однако из уравнения (3.9) имеем

$$(\partial a/\partial s)_1 = -a_1/2s_1, \quad (5.2)$$

где индекс 1 характеризует величины при $z = 1$. Решение уравнения (5.2) при известном уравнении состояния монослоя $a(s)$ дает нам значение адсорбции s_1 . Соответственно при известных функциях $a(s)$ и $x(s)$ могут быть найдены значения a_1 и x_1 . В силу присущего ПАВ неравенства $\partial a/\partial s < 0$ в области заполнения монослоя все величины s_1 , a_1 и x_1 определены однозначно, и при этом концентрация x_1 будет отличной от нуля. Кажущееся противоречие снимается тем, что, как видно из (3.11) и (3.12), при $z = 1$ величины v_0 и v_n обращаются

в нуль. Таким образом, при $z \rightarrow 1$ мы имеем типичную для очень малых капель ситуацию, когда количество вещества в поверхностном слое становится заметно преобладающим над количеством вещества в объемной части, однако концентрация раствора в этой малой объемной части остается довольно высокой. При этом предельные значения s_1 , a_1 и x_1 реально в капле могут и не достигаться, но сохраняют смысл опорных для теории значений. В дальнейшем ситуацию, когда выполнено неравенство (5.1), будем называть случаем, когда почти все вещество ядра адсорбировано на поверхности капли.

В рассматриваемом случае соотношение (3.12) в главном порядке по малому параметру $1 - z$ сводится к равенству

$$v_n^{1/2} = (s_1^{3/2}/x_1)(1 - z). \quad (5.3)$$

Из (5.3) следует, что неравенство (5.1) ограничивает сверху допустимые значения v_n :

$$v_n^{1/2} \ll (s_1^{3/2}/x_1). \quad (5.4)$$

С точностью до второго порядка малости по малому параметру $1 - z$, рассматривая s как функцию z , из (3.11) находим

$$v_0 = (v_n/s_1)^{3/2} \left\{ 1 - (3/2)^{1/2} \left[1 - (\partial \ln s / \partial z)_1 \right] (1 - z) \right\}. \quad (5.5)$$

С той же точностью из (3.10), учитывая правило дифференцирования зависящих от s величин в виде $\partial/\partial z = (\partial s/\partial z) \partial/\partial s$ и (5.2), имеем

$$(b_v)_{v=v_0} = (2/3)a_1(s_1/v_n)^{1/2} \left[1 + (1/2)(1 - 3s_1/a_1)(1 - z) \right]. \quad (5.6)$$

Подставляя далее $z = 1$ в (3.13), используя (5.2), в главном порядке по малому параметру $1 - z$ получаем

$$\left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_{v=v_0} = -(2a_1/9)(s_1/v_n)^{7/2} \left[1 - (4s_1^2/3a_1) \left(\partial^2 a / \partial s^2 \right)_1 \right]. \quad (5.7)$$

Поскольку, как правило, $\partial^2 a / \partial s^2 < 0$ в области заполнения монослоя ПАВ (кривая зависимости поверхностного натяжения от адсорбции выпукла), то из (5.7) и положительности адсорбции для ПАВ находим $\left(\partial^2 b_v / \partial v^2 \right)_{v=v_0} < 0$. Таким образом, формулы (5.5) и (5.6) определяют положение и величину максимума химического потенциала

конденсата. Поскольку, как уже выше отмечалось, s_1 , a_1 и x_1 находятся однозначно, то при соблюдении неравенства (5.1) максимум химического потенциала конденсата, задаваемый (5.6), единствен и определяет пороговое значение b_{th} химического потенциала пара.

В итоге при выполнении неравенства (5.4) для величин b_{th} , v_{th} и $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{th}$ окончательно получаем из (5.5)–(5.7) с учетом (5.3):

$$b_{th} = 2s_1^{1/2} a_1 / 3v_n^{1/2} + x_1(a_1 / 3s_1 - 1), \quad (5.8)$$

$$v_{th} = (v_n / s_1)^{3/2}, \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_{th} = -(2a_1/9)(s_1/v_n)^{7/2} \left[1 - \left(4s_1^2/3a_1\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right], \quad (5.10)$$

где, ввиду важности соотношения (5.8) для порогового значения b_{th} , мы записали его с более высокой точностью, чем соотношения (5.9) и (5.10) для v_{th} и $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{th}$. Подставляя соотношения (5.8)–(5.10) в общие формулы (2.5)–(2.7), находим главные члены асимптотик термодинамических характеристик кинетики нуклеации при адсорбции почти всего вещества ядра на поверхности капли:

$$v_e = (v_n / s_1)^{3/2} \left\{1 - (6\varepsilon)^{1/2} \left[1 - \left(4s_1^2/3a_1\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/2}\right\}, \quad (5.11)$$

$$v_c = (v_n / s_1)^{3/2} \left\{1 + (6\varepsilon)^{1/2} \left[1 - \left(4s_1^2/3a_1\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/2}\right\},$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = (27/2\varepsilon)^{1/4} (v_n / a_1^{1/2} s_1) \left[1 - \left(4s_1^2/3a_1\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/4}, \quad (5.12)$$

$$\Delta F = \frac{16\varepsilon^{3/2} v_n a_1}{6^{1/2} 3s_1} \left[1 - \left(4s_1^2/3a_1\right)\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/2}. \quad (5.13)$$

То, что неравенство (5.4) ограничивает число молекул ядра v_n сверху в отличие от неравенства (4.15), ограничивающего v_n при незначительной адсорбции снизу, означает, что для ядер из одного и того же ПАВ асимптотики (5.8)–(5.13) применимы при относительно небольших размерах ядер, а асимптотики (4.8)–(4.13) – при больших размерах ядер.

§ 6. НУКЛЕАЦИЯ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ВЕЛИЧИНЕ АДСОРБЦИИ ВБЛИЗИ НАСЫЩЕНИЯ МОНОСЛОЯ

Как мы убедились в § 5, в области малых размеров ядер ПАВ (с числом молекул от 10^3) возможно построение общих асимптотик для термодинамических характеристик нуклеации независимо от конкретного вида изотермы адсорбции. Область малых размеров ядер растворимых ПАВ наиболее интересна тем, что в ней наиболее сильно влияние на химический потенциал конденсата и работу образования капли плотного адсорбционного монослоя вещества растворимого ядра на поверхности капли. Как видно из (5.4), область применимости асимптотик (5.8)–(5.13) зависит существенно от значений s_1 и x_1 и при определенных значениях параметров, характеризующих поверхностную активность вещества ядер, может резко сужаться или даже исчезнуть вовсе. Чтобы ответить на вопрос о том, существуют ли другие универсальные аналитические асимптотики термодинамических характеристик нуклеации в области малых размеров ядер, получим вначале ряд необходимых дополнительных соотношений.

Обозначим через z_m точку на оси z , в которой достигается максимальное при экстремумах химического потенциала конденсата значение адсорбции s_m . В дальнейшем величины при $s = s_m$ будем помечать индексом m . Для производной $\partial s/\partial z$ в точках экстремума химического потенциала конденсата из (3.9) находим

$$\frac{\partial s}{\partial z} = \frac{2[(a/s + 3)z - 9]}{z \left[(3 - z)^2 (\partial \ln a / \partial s - 1/s) + 2(a/s)z^2 \left[(\partial^2 a / \partial s^2) / (\partial a / \partial s)^2 \right] \right]}, \quad (6.1)$$

и при $s = s_m$ имеем

$$(\partial s / \partial z)_m = 0. \quad (6.2)$$

Из соотношений (3.14), (6.1) и (6.2) получаем, что в точке максимума адсорбции s_m , т.е. в точке, в которой выражение под знаком корня в (3.14) обращается в нуль, справедливо

$$a_m = 12s_m + 18s_m / (\partial a / \partial s)_m, \quad z_m = 9s_m / (a_m + 3s_m). \quad (6.3)$$

Исключая величины a_m и s_m из выражений (6.3), находим

$$(\partial a / \partial s)_m = 6z_m / (3 - 5z_m). \quad (6.4)$$

Соотношения (6.3) и (6.4) показывают, что значения s_m и z_m не связаны с размером ядер конденсации.

При приближении адсорбции s к предельному значению s_∞ при заполнении монослоя производная $\partial a/\partial s$ растет по абсолютной величине. Соответственно если параметры уравнения состояния монослоя таковы, что $s_m \approx s_\infty$, то производная $|\partial a/\partial s|_m$ велика. Из (6.4) и (6.3) имеем

$$|\partial a/\partial s|_m \rightarrow \infty, \quad z_m \rightarrow 3/5, \quad a_m \rightarrow 12 s_m \quad \text{при } s_m \rightarrow s_\infty. \quad (6.5)$$

Дифференцируя (6.1) по z , учитывая (6.2) и (6.3), для второй производной $(\partial^2 s/\partial z^2)$ от адсорбции s по z при $s = s_m$ получаем

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial z^2}\right)_m = \frac{2(a_m/s_m + 3)}{z_m \left\{ (3 - z_m)^2 [(\partial \ln a/\partial s)_m - 1/s_m] + 2 \left[a_m (\partial^2 a/\partial s^2)_m / (\partial a/\partial s)_m^2 s_m \right] z_m^2 \right\}}. \quad (6.6)$$

С учетом (6.5) правая часть (6.6) стремится к нулю при $s_m \rightarrow s_\infty$. Соответственно имеем

$$\left(\partial^2 s/\partial z^2\right)_m \rightarrow 0, \quad (s_m \rightarrow s_\infty). \quad (6.7)$$

Аналогично можно убедиться, что и более высокие производные от s по z при $s = s_m$ и $s_m \rightarrow s_\infty$ стремятся к нулю.

Перейдем теперь непосредственно к нахождению асимптотик термодинамических величин нуклеации при значениях адсорбции s вблизи ее максимального значения s_m . Представим s в виде разложения по z в окрестности $z = z_m$. При выполнении сильного неравенства

$$(1/2) \left| (1/s_m) (\partial^2 s/\partial z^2)_m (z - z_m)^2 \right| \ll 1, \quad (6.8)$$

имеем в этой окрестности

$$s \approx s_m, \quad (6.9)$$

т.е. адсорбция остается практически постоянной в некоторой области изменения переменной z , и эта область тем шире, чем s_m ближе к s_∞ .

Поскольку при $s \approx s_m$ производная $|\partial a / \partial s|$ велика, то соотношение между поверхностным натяжением a и переменной z ввиду (3.9) определяется уравнением

$$2(a/s_m)z(1-z) - (3-z)^2 = 0. \quad (6.10)$$

Нетрудно заметить из (3.9) и (6.10), что для выполнения (6.10) требуется сильное неравенство $z/(1-z) \ll (\partial a / \partial s)_m$.

При $s \approx s_m$ уравнение адсорбции Гиббса (3.3) имеет вид

$$\partial a / \partial x = -s_m / x. \quad (6.11)$$

Дифференциальному уравнению (6.11) удовлетворяет следующее уравнение состояния:

$$a = a_m - s_m \ln(x/x_m). \quad (6.12)$$

Из (6.12) и (6.10) находим

$$x = x_m \exp(a_m/s_m) \exp\left[-(3-z)^2/2z(1-z)\right]. \quad (6.13)$$

Подставляя (6.12) и (6.13) в общие соотношения (3.10)–(3.12), при $s \approx s_m$ находим

$$(b_v)_0 = \frac{2}{3} s_m^{3/2} v_n^{-1/2} (3-z^2) / z^{3/2} (1-z), \quad (6.14)$$

$$v_0^{1/3} = (z/s_m)^{1/2} v_n^{1/2}, \quad (6.15)$$

$$v_n^{1/2} = (s_m^{3/2}/x_m) \exp(-a_m/s_m) \exp\left[(3-z)^2/2z(1-z)\right] (1-z)/z^{3/2}. \quad (6.16)$$

Учитывая (6.9) и (6.10) в выражении (3.13) для второй производной $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_0$ от химического потенциала конденсата по v , получаем

$$(\partial^2 b_v / \partial v^2)_0 = (2/27)(s_m/z)^{9/2} v_n^{-7/2} (3-z)(z^2 + 4z - 3)/(1-z)^2. \quad (6.17)$$

Согласно (6.17) вторая производная $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_0$ равна нулю при $z_* = -2 + \sqrt{7}$ ($z_* > z_m$). Соответственно при $z < z_*$ вторая производная

$(\partial^2 b_v / \partial v^2)_0$ отрицательна, и асимптотики (6.13)–(6.16) относятся к максимуму химического потенциала конденсата. При $z > z_*$ имеем $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_0 > 0$, и асимптотики (6.13)–(6.16) описывают минимум химического потенциала конденсата.

Отождествляя максимум химического потенциала конденсата с пороговым значением химического потенциала пара, подставляя (6.14) и (6.17) при $z < z_*$ в выражения (2.5)–(2.7), находим

$$v_e = \left(\frac{z v_n}{s_m} \right)^{3/2} \left\{ 1 - 3 \left[2\varepsilon \frac{(3 - z^2)(1 - z)}{(3 - z)|z^2 + 4z - 3|} \right]^{1/2} \right\} \quad z < z_*, \quad (6.18)$$

$$v_c = \left(\frac{z v_n}{s_m} \right)^{3/2} \left\{ 1 + 3 \left[2\varepsilon \frac{(3 - z^2)(1 - z)}{(3 - z)|z^2 + 4z - 3|} \right]^{1/2} \right\} \quad z < z_*,$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = \frac{3}{2^{1/4}} \varepsilon^{-1/4} \left(\frac{z}{s_m} \right)^{3/2} \frac{(1 - z)^{3/4}}{(3 - z)^{1/4} (3 - z)^{1/4} |z^2 + 4z - 3|^{1/4}} v_n, \quad z < z_*, \quad (6.19)$$

$$\Delta F = \frac{4}{3} \varepsilon^{3/2} \frac{2^{3/2} (3 - z^2)^{3/2}}{(1 - z)^{1/2} (3 - z)^{1/2} |z^2 + 4z - 3|^{1/2}} v_n, \quad z < z_*. \quad (6.20)$$

Полученные выражения (6.14)–(6.20) и дают асимптотики термодинамических характеристик нуклеации при постоянной адсорбции вблизи насыщения монослоя. В отличие от асимптотик (4.8)–(4.13) при незначительной адсорбции и асимптотик (5.8)–(5.13) при адсорбции почти всего вещества ядра на поверхности капли, асимптотики (6.14)–(6.20) определяют зависимость термодинамических характеристик от числа молекул ПАВ в ядре параметрически через переменную z при $z < z_*$.

Можно ожидать, что при малых значениях v_n есть область, где реализуются только асимптотики (5.8)–(5.13) при адсорбции почти всего вещества ядра на поверхности капли, и при выполнении неравенства (6.8) есть область, где одновременно существуют максимумы химического потенциала, рассчитанные по (5.8) и (6.14). Приравняем асимптотики химического потенциала $(b_v)_0$, даваемые соотношением (5.6) в главном порядке по малому параметру $1 - z \ll 1$ и соотноше-

нием (6.14). Обозначим через z_a точку, в которой эти асимптотики равны. Имеем

$$\frac{a_1 \left(\frac{s_1}{s_m} \right)^{3/2}}{s_1 \left(\frac{s_1}{s_m} \right)} = \frac{3 - z_a^2}{z_a^{3/2} (1 - z_a)}. \quad (6.21)$$

Уравнение (6.21) имеет два корня при $0 < z < 1$. Нам будет интересно меньший из этих корней, так как больший соответствует минимуму химического потенциала конденсата в (6.14). Подставляя меньшее значение z_a в выражение (6.16), находим соответствующее значение $v_n^{(a)}$: $v_n^{(a)} = v_n|_{z=z_a}$. Учтем теперь, что рассматриваемые нами ядра макроскопичны при $v_n > 10^3$. Тогда если $v_n^{(a)} > 10^3$, то могут иметь место обе асимптотики: при $10^3 < v_n < v_n^{(a)}$ максимум химического потенциала конденсата, даваемый формулой (5.6), оказывается больше максимума, даваемого формулой (6.14), и соответственно применимы асимптотики (5.8)–(5.13) при адсорбции почти всего вещества ядра, а при $v_n > v_n^{(a)}$ химический потенциал, даваемый (6.14), становится больше, чем даваемый (5.6), и тогда применимы асимптотики (6.14)–(6.20) при постоянной величине адсорбции. Если же оказывается, что при заданных значениях внешних параметров $v_n^{(a)} < 10^3$, то при $v_n > 10^3$ реализуются только асимптотики (6.14)–(6.20). Как видно из (6.21), значение $v_n^{(a)}$ сильно зависит от величины $(a_1/s_1)(s_1/s_m)^{3/2}$, определяемой параметрами изотермы адсорбции вещества ядра на поверхности капли.

§ 7. АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ НУКЛЕАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ МОДЕЛЬНЫХ ИЗОТЕРМАХ АДСОРБЦИИ ВЕЩЕСТВА ЯДРА НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ

Представительной в теории адсорбционных монослоев растворимых ПАВ является модельная изотерма адсорбции Фрумкина [15], учитывающая латеральные взаимодействия в монослоях (т.е. боковые взаимодействия между молекулами ПАВ в монослоях). В наших обозначениях эта изотерма имеет вид

$$x = \left[x_\alpha s / (s_\infty - s) \right] \exp(-2\kappa s / s_\infty), \quad (7.1)$$

где x_α и s_∞ – характерные параметры изотермы, имеющие смысл концентрации и предельной адсорбции, κ – параметр латеральных взаимодействий в монослое. Соответствующее уравнение состояния адсорбционного слоя ПАВ получается подстановкой (7.1) в уравнение адсорбции Гиббса (3.3) и последующим интегрированием:

$$a = \bar{a} + s_\infty \left[\ln(1 - s/s_\infty) + \kappa (s/s_\infty)^2 \right]. \quad (7.2)$$

При $\kappa = 0$ изотерма адсорбции Фрумкина переходит в изотерму адсорбции Ленгмюра, а уравнение состояния (7.2) – в уравнение Ван-

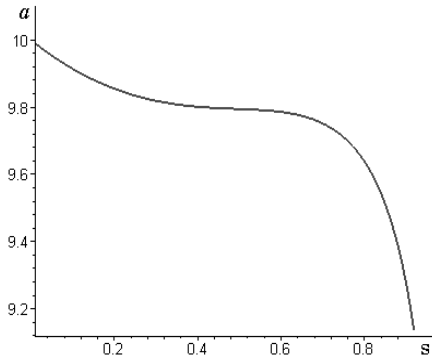


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения a от адсорбции s при $\bar{a} = 10$, $s_\infty = 1$, $\kappa = 1.95$.

Лаара (это же уравнение при выборе в качестве аргумента концентрации x называют уравнением Шишковского).

Соответствующая (7.2) зависимость поверхностного натяжения a от адсорбции s изображена на рис. 2. Положено $\bar{a} = 10$ (что соответствует воде как конденсату при $T = 273K$), $s_\infty = 1$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$. Значение $\kappa = 1.95$ позволяет вскрыть в полной мере роль латеральных взаимодействий (хотя и лежит ниже

значения $\kappa = 2$, при котором изотерма адсорбции Фрумкина демонстрирует фазовый переход в монослое).

Влияние адсорбции вещества ядра, растворимого в капле, на термодинамические характеристики нуклеации удобно выразить посредством величин

$$f^{(b)} \equiv (b_v)_0 / (\bar{b}_v), \quad f^{(v)} \equiv v_0 / \bar{v}_0, \quad (7.3)$$

$$f^{(\Delta F)} \equiv \Delta F / \Delta \bar{F}, \quad f^{(\Delta v_c)} \equiv \Delta v_c / \Delta \bar{v}_c, \quad (7.4)$$

где чертой сверху помечаются соответствующие величины в отсутствие адсорбции вещества ядра (при одинаковых внешних параметрах при наличии адсорбции и в ее отсутствие). Задаваемые выражениями (7.3) и (7.4) величины $f^{(b)}$, $f^{(v)}$, $f^{(\Delta F)}$ и $f^{(\Delta v_c)}$ будем называть перенормировочными адсорбционными множителями.

Результаты численных расчетов основных термодинамических характеристик в случае изотермы адсорбции Фрумкина (7.1) и соответствующем уравнении состояния (7.2) представим в виде графической зависимости перенормировочных адсорбционных множителей $f^{(b)}$, $f^{(v)}$, $f^{(\Delta F)}$ и $f^{(\Delta v_c)}$ от $\lg v_n$ при заданных значениях остальных внешних параметров \bar{a} , s_∞ , x_α и κ .

Положим далее в расчетах $\bar{a} = 15$, $s_\infty = 1$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$. Выбранные значения параметров вполне реалистичны, и при этом позволяют проиллюстрировать наиболее сложную ситуацию, когда адсорбция s и перенормировочные множители $f^{(b)}$ и $f^{(v)}$ имеют на оси переменной $\lg v_n$ две области неоднозначности, в которых химический потенциал конденсата при одном и том же v_n обладает тремя экстремумами – двумя максимумами и одним минимумом.

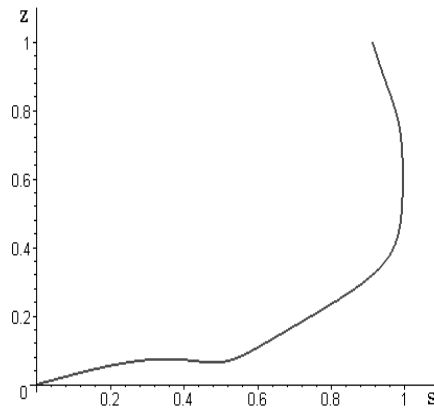


Рис. 3. Зависимость z от s для изотермы адсорбции Фрумкина при $\bar{a} = 15$, $s_\infty = 1$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$.

На рис. 3 приведена зависимость величины z от адсорбции s . Две ветви зависимости функции $z(s)$ сливаются в одной точке при максимальном значении адсорбции s_m , которое находится с помощью первого из уравнений (6.3). Нижняя ветвь зависимости $z(s)$ (отвечающая знаку плюс перед корнем в выражении (3.14) для z) соответствует изменению адсорбции s от нуля до значения s_m , верхняя ветвь

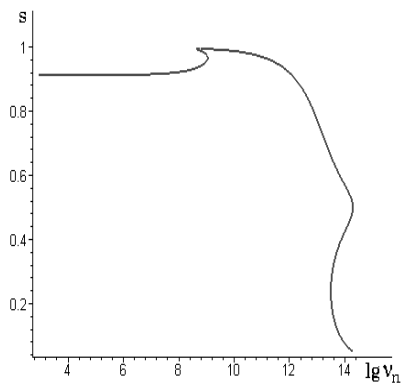


Рис. 4. Зависимость адсорбции s от $\lg v_n$ для изотермы адсорбции Фрумкина при $\bar{a} = 15$, $s_\infty = 1$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$.

одному значению параметра v_n соответствуют три значения адсорбции s . Это $8.7 \leq \lg v_n \leq 9.0$ и $13.5 \leq \lg v_n \leq 14.3$. В указанных областях существуют одновременно два максимума и один минимум

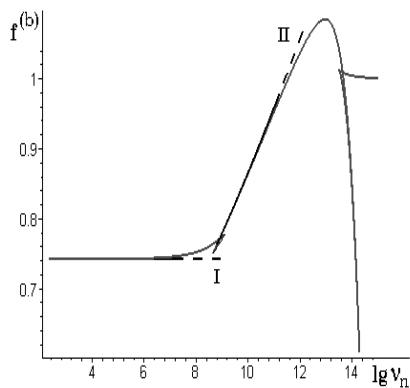


Рис. 5. Зависимость множителя $f^{(b)}$ от $\lg v_n$.

Сплошными линиями на рис. 5 и 6 изображено поведение адсорбции

зависимости $z(s)$ (даваемая выражением (3.14) со знаком минус перед корнем) соответствует изменению адсорбции от значения s_m до значения s_1 ($s_1 < s_m$), которое находится численным решением уравнения (5.2) при $z = 1$. При принятых выше значениях внешних параметров имеем $s_m = 0.9939$, $s_1 = 0.9118$.

На рис. 4 изображена зависимость адсорбции s от $\lg v_n$. Видим, что на графике зависимости существуют две области неоднозначности, в которых одному значению параметра v_n соответствуют три значения адсорбции s . Это $8.7 \leq \lg v_n \leq 9.0$ и $13.5 \leq \lg v_n \leq 14.3$. В указанных областях существуют одновременно два максимума и один минимум химического потенциала конденсата. Внутри этих областей на оси переменной $\lg v_n$ имеются точки, в которых происходит смена абсолютных максимумов химического потенциала конденсата, определяющих пороговое значение b_{th} химического потенциала пара. Смена этих максимумов видна на рис. 5 для зависимости перенормировочного множителя $f^{(b)}$ от $\lg v_n$. На рис. 6 представлен перенормировочный адсорбционный множитель $f^{(v)}$ в зависимости от $\lg v_n$.

s и перенормировочных множителей $f^{(b)}$, $f^{(v)}$, которое отвечает экстремумам химического потенциала конденсата, а штриховыми линиями — поведение асимптотик соответствующих величин при адсорбции почти всего вещества ядра (кривые I), рассчитанных по (7.1)–(7.3) при учете (5.8), (5.9) и (1.4), (1.9), и при постоянной адсорбции (кривые II), рассчитанных по формулам (7.1)–(7.3) при учете (6.14)–(6.16) и (1.4), (1.9). Асимптотики при незначительной адсорбции вещества ядра на поверхности капли не приведены на рис. 5 и 6, поскольку в большинстве случаев они практически сливаются с кривыми численного расчета во всей области их применимости (для больших размеров ядер) вплоть до точки смены абсолютного максимума химического потенциала конденсата. Точки изломов на графике зависимости $f^{(b)}$ от $\lg v_n$ соответствуют точкам, в которых вторая производная $(\partial^2 b_v / \partial v^2)_{v=v_0}$ обращается в нуль (при этом максимум химического потенциала конденсата переходит в минимум, и наоборот).

На рис. 7 и 8 изображены зависимости перенормировочных множителей $f^{(\Delta F)}$ и $f^{(\Delta v_c)}$ от $\lg v_n$. Разрывы перенормировочных множителей происходят в тех же точках смены абсолютных максимумов химического потенциала конденсата, как и на

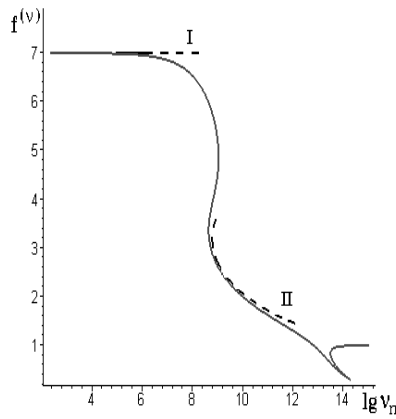


Рис. 6. Зависимость множителя $f^{(v)}$ от $\lg v_n$.

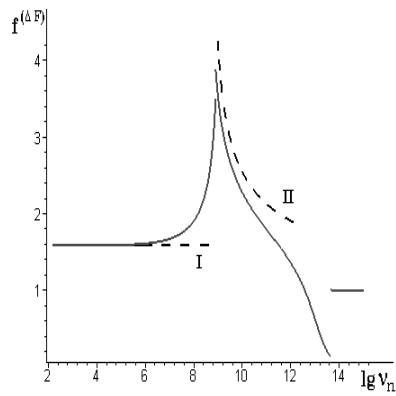


Рис. 7. Зависимость множителя $f^{(\Delta F)}$ от $\lg v_n$.

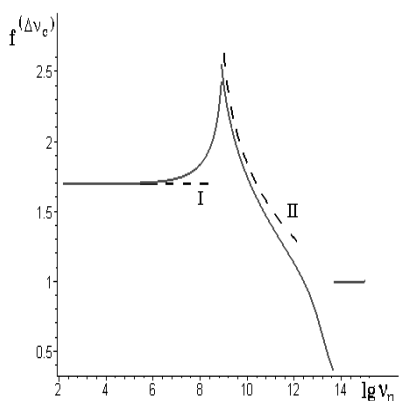


Рис. 8. Зависимость множителя $f^{(\Delta v_e)}$ от $\lg v_n$.

почти всего вещества ядра (кривые I), рассчитанные по формулам (7.1), (7.2) и (7.4) при учете (5.13) и (5.12), (2.14) и (2.13), и при постоянной адсорбции (кривые II), рассчитанные по формулам (7.6) и (7.7) при учете (6.20), (6.19), (6.16), (2.14) и (2.13). Асимптотики при незначительной адсорбции вещества ядра на поверхности капли не приведены на рис. 7 и 8 по той же причине, что и для графиков величин $f^{(b)}$, $f^{(v)}$.

Особого внимания заслуживает показываемая на рис. 5 немонотонность поведения перенормировочного множителя $f^{(b)}$ с изменением $\lg v_n$. Видим, что в области малых размеров ядер $f^{(b)} < 1$, т. е. $b_{th} < \bar{b}_{th}$, и, таким образом, для малых ядер термодинамическое влияние ПАВ оказывается стимулирующим, поскольку существенно понижает пороговое значение химического потенциала пара по сравнению с конденсацией на ядрах такого же размера из растворимых поверхностно-инактивных веществ. Для больших размеров ядер имеем $f^{(b)} > 1$, т. е. $b_{th} > \bar{b}_{th}$, и в этом случае поверхностная активность вещества ядра снижает его конденсационную активность. Для наибольших встречающихся на практике ядер ПАВ ($\lg v_n \geq 14$) термодинамическое влияние ПАВ становится практически неощутимым.

рис. 5 и 6. В окрестностях этих точек на оси переменной $\lg v_n$ условие (2.10) того, что предпороговая область метастабильности пара лежит выше всех остальных, помимо наибольшего, максимумов химического потенциала конденсата, не соблюдается. Соответственно в этих окрестностях выражение (2.7) для энергии активации ΔF и выражение (2.6) для полуширин Δv_e и Δv_e уже неприменимы. Штриховыми линиями на рис. 7 и 8 изображены асимптотики перенормировочных множителей $f^{(\Delta F)}$ и $f^{(\Delta v_e)}$ при адсорбции

Наиболее распространенным и поэтому наиболее интересным на практике конденсатом является вода с безразмерным поверхностным натяжением $\bar{a} = 10$ (при $T = 273K$). В случае воды при $\kappa = 1.95$ имеется одна область неоднозначности на оси v_n при $\bar{a}/s_\infty < 13.9$, и две области неоднозначности при $\bar{a}/s_\infty > 13.9$. Для $\kappa = 0$ на оси v_n нет ни одной области неоднозначности при $\bar{a}/s_\infty < 15.2$, и одна область неоднозначности при $\bar{a}/s_\infty > 15.2$.

Как видно из данного в § 3 определения безразмерной адсорбции s , параметр s_∞ имеет смысл отношение полной площади поверхности молекулы конденсата к посадочной площади (площади поперечного сечения молекулы ПАВ в случае максимально упакованного монослоя) молекулы ядра в адсорбционном монослое. Значение $s_\infty = 1$, для которого проводились расчеты термодинамических характеристик нуклеации в этом параграфе, соответствует ситуации, когда посадочная площадь молекул ядра совпадает с полной площадью поверхности молекулы конденсата. Однако наряду с ситуацией $s_\infty \approx 1$ большой интерес представляет и ситуация, когда посадочная площадь молекулы ядра существенно превосходит площадь поверхности молекулы конденсата. Рассмотрим ниже значение $s_\infty = 0.5$, при котором посадочная площадь молекулы ПАВ в монослое на поверхности капли в два раза превышает площадь поверхности молекулы конденсата.

На рис. 9 представлена зависимость z от адсорбции s при $\bar{a} = 10$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$, $s_\infty = 0.5$. Видим, что зависимость $z(s)$, изображенная на рис. 9, характеризуется более широким диапазоном изменения переменной z при практически постоянной адсорбции вблизи ее насыщения, чем соот-

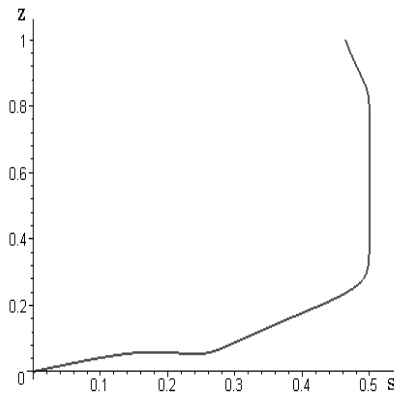


Рис. 9. Зависимость z от s для изотермы адсорбции Фрумкина при $\bar{a} = 10$, $s_\infty = 0.5$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$.

ветствующая зависимость на рис. 3 (построенная при $\bar{a} = 15$, $s_\infty = 1$). Поэтому можно ожидать, что область применимости асимптотик (6.13)–(6.20) при постоянной величине адсорбции будет шире в случае $s_\infty = 0.5$, чем при $s_\infty = 1$. Зависимость $z(s)$ в случае $s_\infty = 0.1$ имеет еще более протяженный участок по оси z , на котором адсорбция $s \approx s_m$.

Заметим, что при уменьшении параметра s_∞ величина предельной адсорбции s_m , которая находится решением первого из уравнений (6.3), все больше приближается к значению s_∞ . Например, при $s_\infty = 0.5$ получаем

$$s_m = 0.49998.$$

На рис. 10 изображена зависимость $\lg v_n$ от z при $s_\infty = 0.5$. Сплошная линия соответствует величине $\lg v_n$, рассчитанной по изотерме Фрумкина. Пунктирные линии представляют собой асимптотики при адсорбции почти всего вещества ядра (кривая I) и при постоянной адсорбции (кривая II). Видим, что при $s_\infty = 0.5$ области на осях $\lg v_n$ и z , в которых справедлива асимптотика при постоянной адсорбции, действительно являются широкими.

Рис. 10. Зависимость $\lg v_n$ от z для изотермы адсорбции Фрумкина при $\bar{a} = 10$, $s_\infty = 0.5$, $x_\alpha = 10^{-5}$, $\kappa = 1.95$.

§ 8. ЭФФЕКТ МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА ЯДРА ВНУТРИ КАПЛИ

Специфическим свойством растворимых коллоидных ПАВ является их способность к формированию в объеме раствора устойчивых агрегатов из молекул ПАВ, называемых мицеллами, по достижении концентрацией раствора x значений, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования x_{cmc} . При $x > x_{cmc}$ раствор таких ПАВ называют мицеллярным, а сам процесс формирования мицелл –

мицеллообразованием. Ограничимся ниже случаем неионных мицелл. Соответствующее обобщение для ионных мицелл можно найти в [16].

Для неионных ПАВ мицеллярный раствор содержит три компонента: растворитель, ПАВ в виде мицелл и в виде отдельных молекул. Соответственно концентрация раствора x может быть записана как

$$x = x_{cmc} + n_M x_M. \quad (8.1)$$

Здесь n_M – число агрегации в мицелле, т.е. число молекул ПАВ в отдельной мицелле, x_M – относительная концентрация мицелл. Первое слагаемое в (8.1) представляет приходящееся на одну молекулу растворителя число одиночных молекул ПАВ, а второе слагаемое дает приходящееся на одну молекулу растворителя число молекул ПАВ в мицеллах. То, что при $x > x_{cmc}$ относительная концентрация одиночных молекул ПАВ практически совпадает с самой критической концентрацией мицеллообразования, является следствием закона действующих масс и объясняется энергетической выгодностью перехода одиночных молекул ПАВ в мицеллы. Постоянство концентрации и химического потенциала одиночных молекул ПАВ в растворе при $x > x_{cmc}$ будет обеспечивать стабилизацию поверхностного натяжения и адсорбции при значениях, соответствующих $x = x_{cmc}$.

Перейдем непосредственно к обсуждению термодинамики гетерогенной нуклеации с образованием мицелл вещества ядра в объеме зарождающейся капли. В соответствии со сказанным выше считаем, что при концентрации раствора в капле $x > x_{cmc}$ для адсорбции s и поверхностного натяжения капли a справедливы равенства

$$s = s_{cmc}, \quad a = a_{cmc}, \quad (8.2)$$

где нижний индекс cmc характеризует величины при $x = x_{cmc}$. Учитывая (8.1) и (8.2) в (3.2), находим

$$x_{cmc} + n_M x_M = v_n v^{-1} - s_{cmc} v^{-1/3}. \quad (8.3)$$

Решая это уравнение баланса относительно x_M , получаем

$$x_M = v_n n_M^{-1} v^{-1} - s_{cmc} n_M^{-1} v^{-1/3} - x_{cmc} n_M^{-1}, \quad (8.4)$$

что задает концентрацию мицелл x_M как функцию числа молекул v конденсата в капле.

На химический потенциал конденсата b_v в капле влияет теперь осмотическое давление, которое обусловлено суммой концентраций одиночных молекул и мицелл. Соответственно вместо (3.1) с учетом (8.2) имеем

$$b_v = (2/3)a_{cmc}v^{-1/3} - x_{cmc} - x_M. \quad (8.5)$$

Подставляя (8.4) в (8.5), находим

$$b_v = \frac{2}{3} \left(a_{cmc} + \frac{3}{2} s_{cmc} n_M^{-1} \right) v^{-1/3} - v_n n_M^{-1} v^{-1} - x_{cmc} (1 - n_M^{-1}). \quad (8.6)$$

Заметим теперь, что характер зависимости выражения в (8.6) от переменной v аналогичен зависимости выражения (1.2) для химического потенциала конденсата при нуклеации на полностью растворимых поверхностно-инактивных ядрах. Разработанный в § 1 подход позволяет поэтому легко учесть влияние присутствия неионных мицелл в капле на максимум химического потенциала конденсата. Следует лишь в (1.4) и (1.5) заменить параметр v_n на $v_n n_M^{-1}$ и заменить \bar{a} на $a_{cmc} + (3/2)s_{cmc}n_M^{-1}$. В выражение (1.5) следует еще добавить слагаемое $-x_{cmc}(1 - n_M^{-1})$.

Учитывая сказанное, имеем в итоге

$$v_0 = \left[9v_n / (2n_M a_{cmc} + 3s_{cmc}) \right]^{3/2}, \quad (8.7)$$

$$(b_v)_{\max} = 2(2n_M a_{cmc} + 3s_{cmc})^{3/2} / 27n_M v_n^{1/2} - x_{cmc} (1 - n_M^{-1}). \quad (8.8)$$

Подставляя (8.7) в (8.4), получим

$$x_{M0} = (2/27)(n_M/v_n)^{1/2} (2n_M a_{cmc} + 3s_{cmc})^{1/2} (a_{cmc} - 3s_{cmc}n_M^{-1}) - x_{cmc}n_M^{-1}, \quad (8.9)$$

что определяет концентрацию x_{M0} мицелл в растворе внутри капли, обладающей максимумом химического потенциала конденсата.

Как ясно из (8.1) полная концентрация растворенного вещества ядра при максимуме химического потенциала конденсата в растворе больше, чем x_{cmc} , т.е. раствор в капле является мицеллярным, если $x_{M0} > 0$. Ввиду (8.9) это выполнено при

$$n_M a_{cmc} / 3s_{cmc} > 1, \quad (8.10)$$

$$v_n^{1/2} < (2/27)(n_M/x_{cmc})(2n_M a_{cmc} + 3s_{cmc})^{1/2}(a_{cmc} - 3s_{cmc} n_M^{-1}). \quad (8.11)$$

Наряду с ограничением на размер ядра сверху, налагаемым условием (8.11), имеется также ограничения на размер снизу. Одно из них обусловлено требованием разбавленности раствора мицелл: $x_{M0} \ll 1$. Согласно (8.9) это требование сводится к

$$v_n^{1/2} \gg (2/27)(2n_M a_{cmc} + 3s_{cmc})^{1/2}(a_{cmc} - 3s_{cmc} n_M^{-1}). \quad (8.12)$$

Условия (8.12), однако, недостаточно для того, чтобы радиус капли в области полного растворения ядра можно было считать пропорциональным $v_n^{1/3}$, что предполагалось в (8.5) и (8.8). Для этого нужно, чтобы выполнялось сильное неравенство $v_n/v_0 \ll 1$, которое, как ясно из (8.7), сводится к

$$v_n^{1/2} \gg (1/27)(2n_M a_{cmc} + 3s_{cmc})^{3/2}. \quad (8.13)$$

§ 9. ДОСТАТОЧНОЕ УСЛОВИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ ПРИ ПОЛНОМ РАСТВОРЕНИИ ЯДРА В КАПЛЕ

Сформулируем, следуя [17,18], достаточное условие применимости рассмотренных в предыдущих параграфах соотношений при полном растворении ядра в капле. Рассмотрим случай однокомпонентного ядра, которое способно растворяться в конденсирующейся из пара жидкости, но имеет конечную растворимость. Независимо от того, какой режим обмена веществом (свободномолекулярный, диффузионный или промежуточный) осуществляется между каплей и паром, для скорости \dot{v} изменения во времени числа молекул конденсата в капле справедливо $\dot{v} \geq 0$ при $b_v \geq b$. Пусть b_{th} есть пороговое значение химического потенциала пара при полном растворении ядер в каплях. Чтобы это значение гарантировало при всех значениях химического потенциала пара $b > b_{th}$ соблюдение неравенства $\dot{v} > 0$ также и при неполном растворении ядра, нужно, чтобы при всех значениях v , при которых ядро в капле растворено не полностью, было

$$b_v < b_{th}. \quad (9.1)$$

Отвод вещества ядра по мере его растворения в капле с увеличением числа молекул v конденсата приводит к неоднородности неравновесной концентрации вещества ядра в жидкой пленке между не успевшим еще раствориться остатком ядра и окружающей каплю парогазовой средой. Вместе с концентрацией неоднородным в жидкой пленке будет и химический потенциал конденсата b_v . При этом материальный обмен капли с ее окружением будет определяться, естественно, значением b_v на поверхности капли.

Допустим, что в результате поглощения каплей молекул пара произойдет увеличение химического потенциала b_v на поверхности капли. Это вызовет увеличение испускания каплей молекул пара в окружающую ее среду, а значит, и ослабление неравенства $\dot{v} > 0$, т.е. замедление процесса конденсации. Это, в свою очередь, будет способствовать установлению внутреннего равновесия растворенного вещества ядра в капле и установлению адсорбционного равновесия на поверхности капли и равновесия с остатком ядра, размер которого, как показано в [19], будет подстраиваться к обоим равновесиям. Нарушению неравенства $\dot{v} > 0$ должна, таким образом, предшествовать почти равновесная ситуация, в которой концентрация x растворенного вещества ядра в капле практически однородна и совпадает с растворимостью остатка ядра. К этой растворимости и можно относить химический потенциал конденсата b_v в условии (9.1). Если при этом условие (9.1) будет выполняться, то нарушение неравенства $\dot{v} > 0$ не произойдет.

Пусть x_n – растворимость ядра радиуса R_n . Она связана с равновесной концентрацией x_∞ вещества ядра в растворе на плоской подложке формулой Оствальда–Фрейндлиха

$$x_n = x_\infty \exp(2\gamma_n v_n / R_n k_B T), \quad (9.2)$$

где γ_n – механическое поверхностное натяжение ядра, v_n – молекулярный объем вещества в ядре. Поскольку кривизна поверхности остатка ядра больше первоначальной кривизны поверхности ядра, то при неполном растворении ядра

$$x > x_n. \quad (9.3)$$

В области изменения переменной v , в которой растворение ядра не полное, а концентрация раствора x может и не удовлетворять не-

равенству $x \ll 1$, уже нельзя считать, что радиус капли R пропорционален $v^{1/3}$, как это делалось в случае полного растворения ядра. Достаточным для дальнейшего в этом разделе послужит неравенство

$$R > R_n. \quad (9.4)$$

Неравенства (9.3) и (9.4) позволяют установить требуемое для выполнения условия (9.1) ограничение снизу на растворимость x_n , которое может рассматриваться как достаточное условие применимости термодинамики нуклеации при полном растворении ядра в капле. При выводе этого условия ограничимся ядрами из поверхностно-инактивного вещества.

В области неполного растворения ядра вклад в химический потенциал b_v в капле дают не только капиллярное и осмотическое давления, но и расклинивающее давление. Принимая во внимание, что вклад от расклинивающего давления отрицателен, предполагая приближение разбавленного раствора, в котором вклад в b_v от осмотического давления равен $-x$, учитывая неравенство (9.3) в оценке этого вклада и неравенство (9.4) в оценке вклада в b_v от капиллярного давления, имеем в области неполного растворения ядра неравенство

$$b_v < -x_n + 2\bar{\gamma}v_\alpha/R_n k_B T. \quad (9.5)$$

Согласно (1.9), (9.5) и (1.3) при

$$v_n = 4\pi R_n^3/3v_n \quad (9.6)$$

достаточным для выполнения условия (9.1) будет неравенство

$$x_\infty > (2\bar{\gamma}v_\alpha/R_n k_B T) \exp(-2\gamma_n v_n/R_n k_B T) \left[1 - (2/9)(6\bar{\gamma}v_n/R_n k_B T)^{1/2} \right], \quad (9.7)$$

что и налагает на растворимость x_∞ искомое ограничение снизу. Существенно, чтобы использованное при выводе (9.7) предположение о разбавленности раствора соблюдалось при концентрации раствора, задающей нижний предел ограничения на x_∞ в (9.7). Действительно, если это имеет место, то выполнение условия (9.1) гарантировано при концентрации раствора, задающей нижний предел ограничения на x_∞ . Но тогда будет гарантировано выполнение условия (9.1) и при более высоких концентрациях раствора, при которых предположение о разбавленности уже и не справедливы. Это является термодинамическим

следствием устойчивости раствора, согласно которому химический потенциал растворителя убывает с ростом концентрации раствора. Ограничение (9.7) не связано, таким образом, с тем, соблюдается или не соблюдается ли при всех концентрациях x_∞ , удовлетворяющих (9.7), предположение о разбавленности раствора.

Чем больше размер ядра конденсации, тем меньше правая часть (9.7), задающая нижний предел ограничения на x_∞ . При достаточно большом ядре конденсации предположение о разбавленности раствора в капле неизбежно вступят в силу на нижнем пределе ограничения. И тогда вступит в силу само это ограничение. То, что (9.7) не учитывает расклинивающее давление жидкой пленки, хотя и принимает во внимание сам факт его ослабляющего влияния на ограничение на растворимость, обеспечивает универсальный характер ограничения, не связанный с конкретными представлениями об изотермах расклинивающего давления и механизмах смачивания ядра конденсации.

Как следует из (1.4), (1.3) и (9.6), для того, чтобы концентрация раствора в капле при максимуме химического потенциала конденсата была мала, требуется

$$R_n \geq (v_n/v_\alpha)^{1/3} 2\bar{\gamma}v_\alpha/k_B T. \quad (9.8)$$

Выполнение неравенства (9.8), конкретизирующего условие (1.10) макроскопичности растворимых ядер, не обеспечивает однако применимости ограничения (9.7). Требуется, в соответствии со сказанным выше, чтобы концентрация, задающая нижний предел ограничения (9.7), была много меньше единицы. Как ясно из (9.7), для этого нужно

$$R_n \gg 2\bar{\gamma}v_\alpha/k_B T. \quad (9.9)$$

Неравенство (9.9) определяет диапазон размеров ядер, для которых справедливо ограничение на растворимость (9.7), выражающее достаточное условие применимости теории при полном растворении ядра в капле.

§ 10. МАКСИМУМ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОНДЕНСАТА В КАПЛЕ ПРИ НЕПОЛНОМ РАСТВОРЕНИИ ЯДРА

Рассмотрим теперь ситуацию, когда растворимость ядра мала и ограничение (9.7) может нарушаться при некоторых размерах ядер, удовлетворяющих (9.9).

Пусть v'_n есть число молекул или ионов в нерастворившемся сферическом остатке ядра в капле, и пусть R'_n – радиус этого остатка. Имеем

$$v'_n = 4\pi R_n'^3 / 3v_n . \quad (10.1)$$

Соответственно число v молекул конденсата в капле может быть представлено как

$$v = 4\pi(R^3 - R_n'^3) / 3v_\alpha . \quad (10.2)$$

Из-за малой растворимости ядра раствор вещества ядра является, как и ранее, разбавленным, и поэтому можем считать величину v_α , поверхностное натяжение, а также и параметры расклинивающего давления в образующейся вокруг ядра жидкой пленке такими же, как для чистого конденсата.

Ввиду (9.6), (10.1) и (10.2) относительная концентрация раствора в капле может быть записана как

$$x = (v_\alpha / v_n) \left[(R_n^3 - R_n'^3) / (R^3 - R_n'^3) \right] . \quad (10.3)$$

В предыдущем параграфе было показано, что по крайней мере при выяснении того, когда конденсация начинает протекать безбарьерно при неполном растворении ядра, концентрацию раствора в капле можно считать одинаковой с равновесной концентрацией у поверхности остатка ядра. Записывая формулу Оствальда–Фрейндлиха (9.2) для остатка ядра и учитывая (10.3), получаем

$$\left[(R_n^3 - R_n'^3) / (R^3 - R_n'^3) \right] = (v_n / v_\alpha) x_\infty \exp(2\gamma_n v_n / R_n' k_B T) . \quad (10.4)$$

Это соотношение устанавливает связь радиуса R'_n остатка ядра с радиусом R капли. Величину R удобно в дальнейшем взять вместо v за переменную описания капли.

На начальной стадии растворения ядра химический потенциал конденсата в капле складывается из трех вкладов: вклада капиллярного давления, вклада осмотического давления и вклада расклинивающего давления Π . При разбавленности раствора в капле запишем аналогично (1.2)

$$b_R = -x + 2\bar{\gamma} v_\alpha / R k_B T - v_\alpha \Pi / k_B T . \quad (10.5)$$

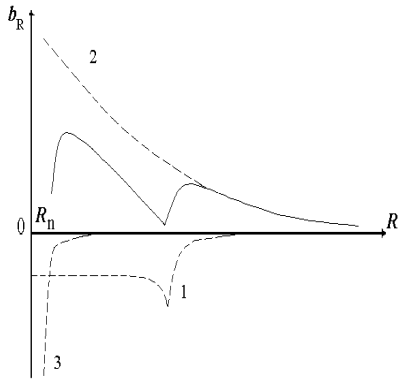


Рис.11. Зависимость от радиуса капли R для химического потенциала конденсата b_R (сплошная линия) и вкладов в него от осмотического давления (кривая 1), капиллярного давления (кривая 2) и расклинивающего давления (кривая 3).

Имея в виду прежде всего водные растворы, будем использовать для расклинивающего давления пленки раствора экспоненциальную аппроксимацию по толщине пленки $h = R - R'_n$ [12]. Ниже убедимся, что в важном для теории интервале изменения радиуса капли R будет соблюдаться неравенство

$$R \gg h \quad (10.6)$$

– пленку раствора можно считать плоской. Экспоненциальная аппроксимация расклинивающего давления имеет тогда вид

$$\Pi = K \exp(-h/l), \quad (10.7)$$

где параметры K и l можно рассматривать как эмпирические.

Качественная зависимость от R химического потенциала конденсата в капле b_R и вкладов в него от осмотического, капиллярного и расклинивающего давлений изображена на рис. 11 соответственно сплошной линией и пунктирными линиями 1, 2 и 3. Точка излома на сплошной линии и на пунктирной линии 1 разделяет области неполного и полного растворения ядра в капле (в области полного растворения ядра вклад в b_R от расклинивающего давления отсутствует). Какой из двух изображенных условно на рис. 11 максимумов химического потенциала конденсата b_R окажется в действительности наибольшим, и составляет предмет обсуждения в этом разделе.

Раскрывая уравнение

$$\left(\frac{\partial b_R}{\partial R}\right)_{R=R_0} = 0 \quad (10.8)$$

на положение максимума химического потенциала на оси переменной на оси R с учетом (10.5), (10.3), (10.4) и (10.7), находим

$$\left\{ \left[\left(2x_{\infty} \gamma_n v_n / R_n'^2 \right) \exp(2\gamma_n v_n / R_n' k_B T) - (v_{\alpha} K / l) \exp(-h/l) \right] \partial R_n' / \partial R - \right. \\ \left. - 2\bar{\gamma} v_{\alpha} / R^2 + v_{\alpha} K / l \exp(-h/l) \right\} \Big|_{R=R_0} = 0 . \quad (10.9)$$

Условие $x_n \ll 1$ малой растворимости ядра ввиду (9.2) может быть записано как

$$x_{\infty} \exp(2\gamma_n v_n / R_n' k_B T) \ll 1 . \quad (10.10)$$

Дифференцируя (10.4) по R и учитывая (10.10), получаем

$$\partial R_n' / \partial R = -x_{\infty} \left(v_n R^2 / v_{\alpha} R_n'^2 \right) \exp(2\gamma_n v_n / R_n' k_B T) . \quad (10.11)$$

Принимая во внимание вытекающее из (10.6) приближенное равенство $R_n' \approx R$, приходим к

$$|\partial R_n' / \partial R| \ll 1 . \quad (10.12)$$

Непосредственно из (10.4) и (10.10) видим, что с гораздо большей точностью, чем приближенное равенство $R_n' \approx R$, соблюдается приближенное равенство $R_n' \approx R_n$. Физической причиной этому служит то, что при малой концентрации раствора толщина пленки и соответственно радиус капли определяются в основном поступлением в пленку вещества из пара, а не из ядра. Указанная причина позволяет понять и то, что влияние растворения ядра на изменение концентрации раствора будет проявляться весьма слабо.

Ввиду (10.12) слагаемое с производной $\partial R_n' / \partial R$ не играет сколько-нибудь заметной роли в уравнении (10.9). Пренебрегая этим слагаемым и учитывая $R_n' \approx R_n$, видим, что толщина пленки h_0 при максимуме химического потенциала конденсата в области неполного растворения ядра в капле определяется как

$$h_0 = l \ln \left(K R_n^2 / 2l\bar{\gamma} \right) . \quad (10.13)$$

Соотношение (10.13) показывает, что при $R_n \gg l$, т. е. для макроскопических ядер конденсации, конденсация на которых возможна при низких пересыщениях пара, имеем $R_n \gg h_0$. Это неравенство оправдывает неравенство (10.6) в точке максимума химического потенциала конденсата, а значит, и в важной для теории окрестности этой точки. Кроме того, это неравенство оправдывает и использование формулы

(9.2) Оствальда–Фрейндлиха, которая не применима для очень малых ядер.

Для максимального значения b_{R_0} химического потенциала конденсата в области неполного растворения ядра в капле согласно (10.5), (10.13), (10.7), (10.3), (10.4), $R'_n \approx R$ и $R'_n \approx R_n$ находим

$$b_{R_0} = -x_\infty \exp(2\gamma_n v_n / R_n k_B T) + 2\bar{\gamma} v_\alpha / R_n k_B T - 2\bar{\gamma} v_\alpha l / R_n^2 k_B T. \quad (10.14)$$

Итак, приходим к следующему заключению. Если растворимость x_∞ вещества макроскопического ядра настолько мала, что неравенство (9.7) не выполняется, то наибольший максимум химического потенциала конденсата имеет на оси размеров каплей R координату $R_n + h_0$ (см. (10.13)) в области неполного растворения ядра и определяется формулой (10.14). Соответственно и пороговое значение химического потенциала пара для безбарьерной нуклеации определяется правой частью (10.14). Барьерное зародышеобразование происходит в этом случае в предпороговой области метастабильности пара вблизи порогового значения $b_{th} = b_{R_0}$.

§ 11. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ, МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И АДСОРБЦИИ ПРИ НЕПОЛНОМ РАСТВОРЕНИИ ЯДРА

Присутствие на кривой зависимости химического потенциала конденсата от размера капли нескольких максимумов, соответствующих различным стадиям растворения ядра внутри капли, оказывается довольно типичным. Рассмотрим, как пороговое значение химического потенциала пара для ядер коллоидных ПАВ сдвигается при малом начальном размере ядра, когда необходимо совместно учитывать стадии неполного и полного растворения ядра и мицеллообразования. Удобно, как и в § 7, использовать для анализа величину $f \equiv \max(b_v) / \bar{b}_{th}$, где $\max(b_v)$ – максимум химического потенциала конденсата на конкретной стадии растворения малого ядра и \bar{b}_{th} – пороговое значение химического потенциала пара при нуклеации на полностью растворимых ядрах в пренебрежении адсорбцией.

Если раствор внутри капли – молекулярный и растворение ядра ПАВ – полное, то $f \equiv f_m$, где f_m определяется по (5.8) и (1.9) как

$$f_m = (1/2)s_1^{1/2} 9a_1 / (2\bar{a})^{3/2} + 27x_1 v_n^{1/2} (a_1/3s_1 - 1) / 2(2\bar{a})^{3/2}. \quad (11.1)$$

Если концентрация раствора x больше, чем x_{cmc} , то на кривой зависимости химического потенциала конденсата от размера капли возникает дополнительный максимум, обеспечиваемый мицеллообразованием. В случае разбавленного раствора неионных мицелл $f \equiv f_M$, где f_M определяется по (8.8) и (1.9) как

$$f_M = (a_{cmc} n_M / \bar{a} + 3s_{cmc} / 2\bar{a})^{3/2} / n_M - (27/2)x_{cmc} (1 - n_M^{-1}) (2\bar{a})^{3/2} v_n^{1/2}. \quad (11.2)$$

Примем теперь во внимание самую раннюю стадию гетерогенного образования капли, когда ядро конденсации еще не полностью растворено в капле. Наиболее важная часть этой стадии связана с образованием тонкой жидкой пленки раствора вокруг ядра, которое практически сохраняет свой первоначальный размер. Благодаря расклинивающему давлению пленки химический потенциал конденсата приобретает внутри очень узкого диапазона размеров капель дополнительный максимум. Соответствующая величина f_D может быть записана как

$$f_D = 9a_{cmc} v_n^{1/6} / (2\bar{a})^{3/2} - 27v_n^{1/2} (x_D + x_{cmc}(n_M - 1)) / 2(2\bar{a})^{3/2} n_M. \quad (11.3)$$

Здесь x_D – растворимость ПАВ и учтено (8.1) и (8.5).

Аналитический вид и подобие соотношений (11.1)–(11.3) обусловлены тем, что концентрация вещества ядра в растворе внутри капли не зависит от v_n в ситуациях, описываемых этими соотношениями. В частности, эта концентрация равна x_1 при адсорбции почти всего вещества ядра на поверхности капли. При мицеллообразовании в капле концентрация вещества ядра в растворе будет равна критической концентрации мицеллообразования x_{cmc} . Наконец, при неполном растворении ядра эта концентрация будет равна растворимости x_D .

Из (11.2) видим, что благодаря мицеллообразованию в конденсирующихся каплях существует область на оси $\lg v_n$, где пороговое значение химического потенциала пара может быть больше, чем оно было бы в случае ядер того же размера из поверхностно-инактивного вещества. Аналогичное утверждение верно и для стадии частичного растворения в окрестности точки

$$(v_n)_D = (2a_{cmc} n_M)^3 / 3^6 [x_D + (n_M - 1)x_{cmc}]^3, \quad (11.4)$$

которая является координатой максимума f_D как функции v_n . Слева от этой точки на оси $\lg v_n$ значение f_D может быть меньше чем f_M и даже меньше чем f_m .

В целом поведение порогового значения химического потенциала пара, определяемое наибольшей из величин f_m , f_M и f_D , выглядит следующим образом. Пороговое значение возрастает с уменьшением $\lg v_n$ при больших значениях $\lg v_n$, попадающих в область молекулярного раствора вещества ядра в капле. При меньших $\lg v_n$ возрастание сменяется уменьшением до тех пор, пока не достигается точка, где $f_m = f_M$ или $f_m = f_D$. Если точка, где $f_m = f_M$, достигается первой, то пороговое значение будет расти, пока точка, где $f_M = f_D$, и даже точка $\lg(v_n)_D$ не будет пройдена. За точкой $\lg(v_n)_D$ пороговое значение уменьшается до тех пор, пока мы не доходим до точки, где $f_D = f_M$, или, для ядер неколлоидных ПАВ, где $f_D = f_m$. Слева от точки $f_D = f_M$ или $f_D = f_m$ пороговое значение растет, или соответственно остается фиксированным. Область частичного растворения не определяет пороговое значение химического потенциала пара в этой области на оси $\lg v_n$. В случае ядер коллоидных ПАВ в этой области снова становится важным мицеллообразование, а в случае ядер неколлоидных ПАВ – формирование молекулярного раствора. Если точка, где $f_m = f_D$, достигается прежде точки, где $f_m = f_M$, то имеем рост порогового значения вплоть до точки $\lg(v_n)_D$. За точкой $\lg(v_n)_D$ картина будет прежней с тем отличием, что мицеллообразование начинает играть роль в первый раз.

§ 12. УЧЕТ НЕРАСТВОРИМОГО КОМПОНЕНТА ЯДРА

В условиях земной атмосферы ядра конденсации наряду с растворимым компонентом часто содержат и нерастворимую часть. Учетом теперь роль, которую может играть в нуклеации нерастворимый компонент ядра.

Будем предполагать, что нерастворимый остаток ядра радиуса R_{nn} формируют v_{nn} молекул вещества с практически нулевой растворимостью в конденсате:

$$v_{nn} = (4\pi/3v_{nn})R_{nn}^3, \quad (12.1)$$

где v_{nn} – молекулярный объем в нерастворимом остатке ядра. Число молекул растворимого компонента ядра обозначим как v_{ns} . Если $v_{ns} \gg v_{nn}$, то, очевидно, можем полностью использовать результаты предыдущих разделов. Более интересен случай, когда $v_{ns} \lesssim v_{nn}$.

При разбавленности раствора в капле в области полного растворения растворимого компонента ядра аналогично (1.2) имеем

$$b_v = -v_{ns}/v + 2\bar{\gamma}v_\alpha/Rk_B T, \quad (12.2)$$

где связь между радиусом R капли и числом v молекул конденсата в капле задается соотношением (10.2) при $R'_n = R_{nn}$. Координата R_0 максимума химического потенциала b_v на оси R определится с учетом выражения (12.1) для v_{nn} и (1.3) как решение уравнения

$$R_0(1 - R_{nn}^3/R_0^3) = 3(3v_\alpha/4\pi)^{1/3}(v_{ns}/2\bar{a})^{1/2}. \quad (12.3)$$

При выполнении сильного неравенства

$$(v_\alpha/v_{nn})(9v_{ns}/2\bar{a})^{3/2} \gg v_{nn} \quad (12.4)$$

имеем из (12.3) $R_0 = 3(3v_\alpha/4\pi)^{1/3}(v_{ns}/2\bar{a})^{1/2}$ и $R_0 \gg R_{nn}$. Для v_0 и $(b_v)_{\max}$ получаем при этом соответственно формулы (1.4) и (1.5), в которых, однако, заменяется v_n на v_{ns} . Нетрудно заметить, что сильное неравенство (12.4) совместимо с условием $v_{ns} \lesssim v_{nn}$, если v_{ns} удовлетворяет условию

$$v_{ns}^{1/2} \gg (v_{nn}/v_\alpha)(2\bar{a}/9)^{3/2}. \quad (12.5)$$

При выполнении этого условия концентрация раствора $v_{ns}/v_0 \ll 1$, как то и предполагалось при использовании (12.2) для нахождения максимума b_v .

Используя рассуждения § 9, можно показать, что достаточным условием применимости термодинамики нуклеации при полном растворении растворимого компонента ядра в капле будет

$$x_{ns} > 2\gamma v_\alpha / R_{nn} k_B T, \quad (12.6)$$

где x_{ns} — растворимость растворимого компонента ядра в конденсате. При выполнении условий (12.4)–(12.6) термодинамика и кинетика нуклеации на ядрах, содержащих нерастворимый компонент, будет описываться так же, как и на полностью растворимых ядрах, с тем лишь различием, что во всех соотношениях вместо полного числа молекул в ядре v_n следует подставить число молекул растворимого компонента v_{ns} .

С уменьшением v_{ns} или ростом v_{nn} возникнет ситуация, когда будет выполнено противоположное к (12.5) сильное неравенство

$$(v^\alpha / v_{nn})^{1/3} (v_{ns} / 2a)^{1/2} \ll v_{nn}^{1/3}. \quad (12.7)$$

Как следует из (12.3), имеем при этом $R_0 = R_{nn} + (3v^\alpha / 4\pi)^{1/3} (v_{ns} / 2a)^{1/2}$ и $R_0 \approx R_{nn}$. Для концентрации раствора в капле, соответствующей максимуму химического потенциала конденсата, находим $v_{ns} / v_{R=R_0} = (v^\alpha / v_{nn})^{2/3} (2a/9)^{1/2} v_{ns}^{1/2} / v_{nn}^{2/3} \ll 1$, что оправдывает использование соотношения (12.2). При выполнении (12.7) величину максимума химического потенциала конденсата, а следовательно, и пороговое значение b_{th} можно тогда с хорошей точностью записать как

$$b_{th} = 2\gamma v^\alpha / R_{nn} k_B T. \quad (12.8)$$

Это соотношение будет иметь место и когда поверхность нерастворимого остатка ядра не является вполне смачиваемой. Таким образом, даже при относительно небольшом количестве молекул v_{ns} растворимый компонент может обеспечить эффективную смачиваемость ядер конденсации с нерастворимым остатком и возможность безбарьерной нуклеации на таких ядрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в данном учебном пособии основы термодинамики нуклеации на растворимых ядрах показывают, что при описании многообразия растворимых ядер конденсации можно выделить некоторые общие для растворимых ядер закономерности. Эти закономерности обусловлены макроскопичностью и смачиваемостью растворимых ядер конденсации, ролью капиллярного, осмотического и расклинивающего давлений в каплях, существованием порогового значения пересыщения пара, начиная с которого процесс гетерогенного зарождения капель протекает безбарьерно, достижением универсальных предельных режимов адсорбции пара на поверхности частицы и адсорбции растворимого вещества ядра на поверхности растущих капель. Хотя обсуждение термодинамических соотношений было проведено на примере нуклеации на растворимых ядрах в пересыщенных парах, использованный подход может быть обобщен и на нуклеационные процессы в других средах, и, в частности, на агрегационные процессы в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kohler H.* The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets // *Trans. Faraday Soc.* 1936. Vol. 32. N 8. P. 1152–1161.
2. *Dufour L., Defay R.* Thermodynamics of Clouds. New York; London, 1963.
3. *Лактионов А. Г.* Равновесная гетерогенная конденсация. Л., 1988.
4. *Куни Ф. М., Щекин А. К., Русанов А. И.* Термодинамика конденсации на растворимых ядрах поверхностно-инактивных веществ // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 2. С. 34–44.
5. *Куни Ф. М., Щекин А. К., Русанов А. И.* Кинетика конденсации на растворимых ядрах // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 2. С. 45–54.
6. *Shulman M.I., Jacobson M.C., Charlson L., Synovec R.E., Young T.E.* Dissolution behaviour and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets // *Geophys. Research Lett.* 1996. Vol. 23. N 3. P. 277–280.
7. *Shulman M., Charlson L., Davis R.J., James E.* The effects of atmospheric organics on aqueous droplet evaporation // *J. Aerosol Science.* 1997. Vol. 28. N 5. P. 737–752.
8. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К.* Основы термодинамики конденсации на растворимых ядрах с учетом адсорбции вещества ядра // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 2. С. 55–63.
9. *Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K.* A theory of condensation on soluble surfactant nuclei // *Mendeleev Communications.* 1993. N 5. P. 196–197.
10. *Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И.* Термодинамические основы кинетики конденсации на растворимых ядрах ПАВ // *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57. N 1. С. 105–113.
11. *Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И.* Расчеты и анализ термодинамических характеристик кинетики конденсации на растворимых ядрах ПАВ // *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57. N 2. С. 261–267.
12. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // *УФН.* 2001. Т. 171. N 4. С. 345–385.
13. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* Термодинамика конденсации на растворимых ядрах ПАВ при постоянной величине адсорбции // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 2. С. 64–72.
14. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* Термодинамика конденсации на растворимых ядрах ПАВ при переменной величине адсорбции // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 2. С. 73–90.
15. *Дамаскин Б.Б.* Об изотермах адсорбции на границе раздела раствор/воздух и раствор/ртуть // *Успехи коллоидной химии* / Под. ред. П.А.Ребиндера и Г.Н.Фукса. М., 1973.
16. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* Термодинамика конденсации на растворимых ядрах коллоидных ПАВ // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 2. С. 91–99.
17. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* Конденсация на растворимых ядрах в области неполного их растворения // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 5. С. 80–92.
18. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* Термодинамика конденсации при образовании пленки на растворимом ядре // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. N 5. С. 185–193.
19. *Щекин А.К., Гринин А.П., Куни Ф.М.* Кинетика растворения, адсорбции и релаксации к химическому равновесию вещества ядра конденсации в гетерогенно зарождающейся капле // *Коллоид. журн.* 1998. Т. 60. N 1. С. 118–128.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
§ 1. Нуклеация на растворимых ядрах в пренебрежении адсорбцией вещества ядра.....	3
§ 2. Допороговая и предпороговая область метастабильности пара.....	7
§ 3. Система уравнений термодинамики при адсорбции растворенного вещества ядра на поверхности зарождающихся капель.....	11
§ 4. Нуклеация при незначительной адсорбции вещества ядра на поверхности капель.....	15
§ 5. Нуклеация при адсорбции почти всего вещества ядра в монослой на поверхности капель.....	18
§ 6. Нуклеация при постоянной величине адсорбции вблизи насыщения монослоя.....	21
§ 7. Анализ основных нуклеационных характеристик при модельных изо-термах адсорбции вещества ядра на поверхности капель.....	25
§ 8. Эффект мицеллообразования вещества ядра внутри капли.....	32
§ 9. Достаточное условие применимости теории при полном растворении ядра в капле.....	35
§ 10. Максимум химического потенциала конденсата в капле при неполном растворении ядра.....	38
§ 11. Совместное влияние расклинивающего давления, мицеллообразования и адсорбции при неполном растворении ядра.....	42
§ 12. Учет нерастворимого компонента ядра.....	44
Заключение.....	47
Литература.....	48

Учебное издание

Александр Кимович Щёкин
Федор Максимилианович Куни

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НУКЛЕАЦИИ НА РАСТВОРИМЫХ ЯДРАХ

Учебное пособие

Зав. редакцией Г. И. Чередниченко
Редактор Ф. С. Бастиан
Техн. редактор Л.Н. Иванова

Подписано в печать с оригинала-макета 13.06.2002.
Ф-т 60x84/16. Усл.печ.л. 2,79. Уч.-изд.л. 2,73. Тираж 100 экз. Заказ № .
РОПИ СПбГУ.199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9.
ЦОП типографии Издательства СПбГУ.
199034, С.-Петербург, наб. Макарова, 6.
