

М.П. Анисимов, А.Г. Насибулин, Л.В. Тимошина

ЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ В ОКРЕСТНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА

Приводятся результаты определения размера и состава критических зародышей на основе экспериментальных данных по скорости нуклеации паров глицерина в среде различных газов, полученных в поточной диффузионной камере. Обнаружено влияние фазового перехода первого рода в конденсате на процесс аэрозольобразования пересыщенных паров и размер критического зародыша новой фазы. При интерпретации экспериментальных результатов выявлено влияние давления (концентрации) газа-носителя на температуру фазового перехода. Установлено, что состав критических зародышей имеет большое отличие от макроскопического состава системы при данных условиях. Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что нуклеацию паров исследуемого вещества в атмосфере газа-носителя необходимо рассматривать как бинарную нуклеацию системы «пар конденсирующегося вещества – газ-носитель».

Введение

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению нуклеации пересыщенных паров, в настоящее время отсутствует ясное понимание процессов, происходящих при аэрозольобразовании. Экспериментальные исследования позволяют определять лишь зависимости скорости нуклеации от активности (пересыщения) паров исследуемого вещества, и интерпретация экспериментальных результатов часто сводится лишь к сравнению полученных данных с результатами предсказаний одной из модификаций классической теории нуклеации. Как правило, такие сравнения заканчиваются признанием экспериментаторами несостоятельности теории нуклеации и неспособности описания эксперимента не только на количественном, но и на качественном уровне. Для более ясного понимания процессов, происходящих при аэрозольобразовании, необходимо получение качественно новых результатов. Достаточно полезную информацию можно получить, попытавшись на молекулярном уровне заглянуть в процессы, протекающие при образовании новой фазы, в окрестности температуры фазового перехода в конденсате.

Целью данной работы является определение состава и размера критического зародыша, образованного в условиях бинарной нуклеации в окрестности температуры плавления исследуемого вещества. Хотелось бы отметить, что атмосферная нуклеация довольно часто происходит вблизи условий замерзания воды или водных растворов, а исследования модельных систем в окрестности фазового перехода первого рода в конденсированном состоянии являются весьма перспективными для уточнения и развития теории гетеромолекулярной, а в частности, и атмосферной нуклеации.

Метод эмпирического определения размера критических зародышей был впервые предложен в работах [1, 2] и нашел свое дальнейшее развитие в [3, 4] при определении состава критических зародышей новой фазы в случае нуклеации многокомпонентных паров, что стимулировалось прежде всего необходимостью количественного описания кинетики образования терموконденсационных аэрозолей, в том числе и для решения атмосферных задач.

Результаты определения размера и состава критических зародышей и их обсуждение

Определение числа молекул исследуемого вещества g_a^* и газа-носителя g_b^* в критическом зародыше в окрестности температуры плавления глицерина проводилось по методике, предложенной в работе [3], согласно которой

$$g_a^* = d \ln J / d \ln A - 2, \quad (1)$$

$$g_b^* = d \ln J / d \ln P - 2, \quad (2)$$

где J – скорость нуклеации; P – давление газа-носителя в системе; A – активность паров исследуемого вещества, которая определялась как отношение парциального давления пара к равновесному давлению при данной температуре.

Экспериментальные исследования нуклеации пересыщенных паров глицерина в среде гелия, аргона и гексафторида серы проводились в поточной диффузионной камере, подробное описание которой и алгоритм расчета экспериментальных результатов в зависимости скорости нуклеации от активности паров исследуемого вещества приводятся в [5]. Результаты экспериментального исследования нуклеации в окрестности температуры плавления глицерина опубликованы в [6].

На рис. 1, 2 представлены полученные на основе экспериментальных данных зависимости числа молекул в критическом зародыше от температуры нуклеации в атмосфере аргона и гексафторида серы при давлениях газа-носителя в системе 1, 2 и 3 бар. Обращает на себя внимание то, что в окрестности температуры фазового перехода наблюдается аномально большое количество молекул в критическом зародыше, причем температура фазового перехода в случае увеличения давления в системе смещается в область более высоких температур в случае нуклеации паров глицерина и в атмосфере аргона, и в атмосфере гексафторида серы. Аналогичная зависимость температуры фазового перехода первого рода в конденсате от давления в системе прослеживается при рассмотрении экспериментальной зависимости активности паров глицерина от температуры нуклеации [7] и при исследовании изобарической нуклеации паров глицерина в окрестности температуры плавления [8]. Судя по экспериментальным данным, сдвиг температуры фазового перехода с увеличением давления газа-носителя в системе не вызывает сомнения, но не поддается объяснению с точки зрения классической теории нуклеации.

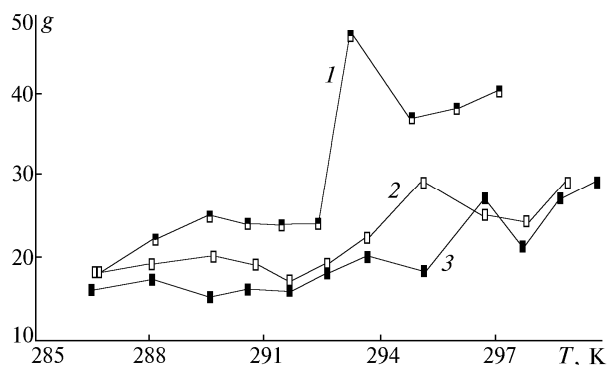


Рис. 1. Зависимость числа молекул в критическом зародыше от температуры нуклеации в системе глицерин–аргон при давлениях: 1 – 1 бар; 2 – 2 бар; 3 – 3 бар

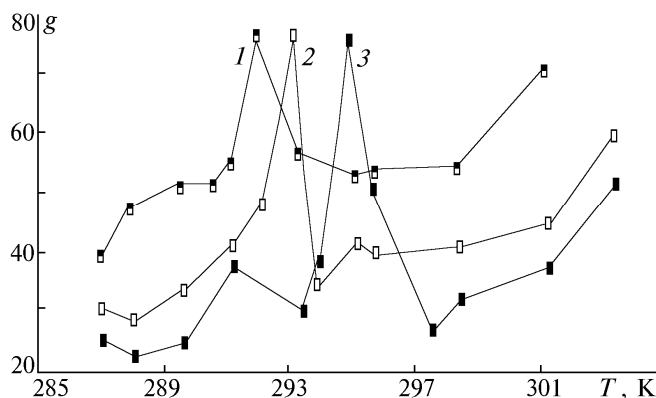


Рис. 2. Зависимость числа молекул в критическом зародыше от температуры нуклеации в системе глицерин–гексафторид серы при давлениях: 1 – 1 бар; 2 – 2 бар; 3 – 3 бар

Подобное влияние давления на изменение температуры плавления находит простое объяснение лишь для макроскопических тел, изменение объема ΔV которых при переходе из кристаллической фазы в жидкую сопровождается его увеличением. Тогда согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса (3) производная $dP/dT > 0$, а следовательно, увеличение давления в системе приведет к повышению температуры плавления:

$$dP/dT = H/(T\Delta V), \quad (3)$$

где T – температура фазового перехода; H – теплота фазового перехода; P – давление. В справочной литературе [9] приведенные данные производных $dT_{пл}/dP$ для широкого ряда органических соединений не превышают $114,6 \cdot 10^{-2}$ К/МПа (уретан), что соответствует повышению температуры плавления на 1 К при увеличении давления в системе более чем на 10 бар. Таким образом, влияние давления на температуру плавления макроскопических тел оказывается очень незначительным.

При рассмотрении влияния давления на температуру фазового перехода в аэрозольных частицах говорить о влиянии внешнего давления, с точки зрения изменения объема, и вовсе не корректно, так как лапласовское давление в критическом зародыше глицерина размером около 30–40 молекул составляет величину порядка 800–1000 бар, а увеличение внешнего давления на 1–2 бар скажется на изменении объема зародыша очень незначительно.

Поэтому сдвиг температуры фазового перехода в сторону его увеличения с увеличением давления (концентрации) газа-носителя в системе мы объясняем прежде всего тем, что нуклеацию исследуемого вещества в атмосфере газа необходимо рассматривать как бинарную нуклеацию системы «пар конденсирующегося вещества – газ-носитель». Температура плавления, установленная при проведении термического анализа [6] чистого глицерина (292,45 К), оказалась ниже, чем температура, которую удалось определить из экспериментальных результатов при введении в систему инертных газов – аргона и гексафторида серы. Причем увеличение содержания этих компонентов в системе привело к сдвигу температуры плавления в сторону ее увеличения (при давлении аргона в системе $P = 1$ бар температура фазового перехода $T = 293,55$ К, при $P = 2$ бар $T = 295,45$ К, $P = 3$ бар $T = 296,05$ К; при давлении в системе гексафторида серы $P = 1$ бар $T = 292,55$ К; $P = 2$ бар $T = 293,75$ К; $P = 3$ бар $T = 295,55$ К). Подобное смещение температуры фазового перехода является характерным признаком поведения бинарных систем.

Для сравнения на рис. 3 приведена зависимость размера критического зародыша от температуры нуклеации в среде различных газов при давлении в системе 1 бар. Из рис. 3 видно, что и размер критического зародыша, и температура фазового перехода имеют неоднозначную зависимость от вида газа, в среде которого происходит нуклеация. Размер критического зародыша, образованного в результате нуклеации паров глицерина в среде SF_6 , гораздо превышает размеры зародышей, образующихся в атмосфере гелия и аргона. Подобная зависимость размера критического зародыша от вида газа-носителя, по всей видимости, является результатом межмолекулярного взаимодействия, которое наиболее существенно для молекул глицерина и гексафторида серы.

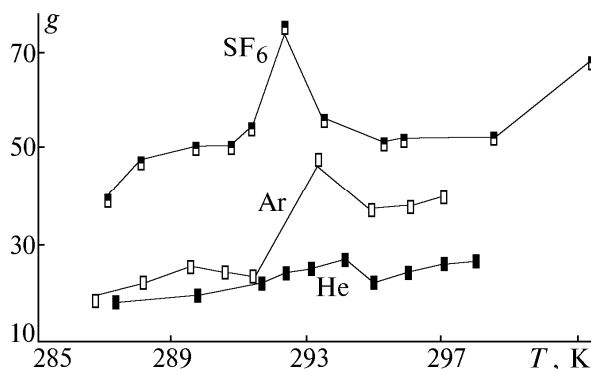


Рис. 3. Зависимость числа молекул в критическом зародыше от температуры нуклеации паров глицерина в среде гелия, аргона и гексафторида серы при давлении в системе 1 бар

В табл. 1–3 приведены экспериментальные результаты состава критических зародышей в окрестности фазового перехода первого рода в среде различных газов и при различных давлениях.

Таблица 1

Состав критических зародышей при нуклеации паров глицерина в атмосфере аргона

Температура нуклеации, К	Давление аргона, бар	Активность паров глицерина, $\lg A$	Количество молекул		Общее количество молекул
			глицерина	аргона	
286,85	1	2,36	14	4	18
288,35	1	2,33	18	4	22
289,75	1	2,31	19	6	25
290,75	1	2,29	17	7	24
291,65	1	2,26	19	5	24
292,65	1	2,22	20	4	24
293,55	1	2,21	40	7	47
295,15	1	2,15	29	8	37
296,35	1	2,13	30	8	38
297,45	1	2,11	31	9	40
286,75	2	2,32	14	4	18
288,25	2	2,30	15	4	19
289,85	2	2,24	15	5	20
290,95	2	2,24	14	5	19
291,85	2	2,19	13	4	17
292,85	2	2,16	14	5	19
293,95	2	2,14	15	7	22
295,25	2	2,09	23	6	29
297,05	2	2,05	18	7	25
298,15	2	2,03	17	7	24
299,25	2	2,04	20	8	28
286,65	3	2,28	12	4	16
288,25	3	2,23	13	4	17
289,75	3	2,18	12	3	15
290,75	3	2,15	14	2	16
291,85	3	2,13	13	3	16
292,85	3	2,10	13	5	18
293,95	3	2,05	13	7	20
295,45	3	2,02	14	4	18
296,05	3	1,97	20	7	27
298,05	3	1,96	16	5	21
299,05	3	1,94	19	8	27
300,05	3	1,92	21	9	30

Таблица 2

Состав критических зародышей при нуклеации паров глицерина в атмосфере гексафторида серы

Температура нуклеации, К	Давление SF ₆ , бар	Активность паров глицерина, $\lg A$	Количество молекул		Общее количество молекул
			глицерина	SF ₆	
1	2	3	4	5	6
287,25	1	2,44	25	14	39
288,25	1	2,38	33	14	47
289,95	1	2,34	36	14	50
290,95	1	2,27	40	10	50
291,55	1	2,23	48	6	54
292,55	1	2,22	66	9	75
293,75	1	2,21	44	11	55
295,55	1	2,18	42	9	51
296,15	1	2,16	40	12	52
298,85	1	2,10	39	13	52
301,75	1	2,07	57	11	68
287,25	2	2,24	24	6	30
288,25	2	2,21	22	6	28
289,95	2	2,21	26	7	33
291,55	2	2,20	31	9	40
292,55	2	2,15	39	8	47
293,75	2	2,12	68	7	75

1	2	3	4	5	6
294,25	2	2,11	25	8	33
295,55	2	2,10	31	9	40
296,15	2	2,04	30	8	38
298,85	2	1,99	32	7	39
301,75	2	1,98	34	8	42
303,95	2	2,08	49	8	57
287,25	3	2,19	24	1	25
288,25	3	2,16	21	1	22
289,95	3	2,13	22	2	24
291,55	3	2,09	27	9	36
293,75	3	2,06	25	4	29
294,35	3	2,05	31	6	37
295,55	3	2,04	65	9	74
296,15	3	2,00	45	4	49
297,25	3	1,98	22	3	25
298,85	3	1,96	28	2	30
301,75	3	1,92	30	5	35
303,95	3	1,89	44	5	49

Таблица 3

Состав критических зародышей при нуклеации паров глицерина в атмосфере гелия

Температура нуклеации, К	Давление гелия, бар	Активность паров глицерина, lg A	Количество молекул		Общее количество молекул
			глицерина	гелия	
287,45	1	2,68	18	1	19
289,95	1	2,57	19	1	20
292,85	1	2,53	22	1	23
293,35	1	2,46	24	2	26
294,35	1	2,43	26	2	28
295,25	1	2,41	21	2	23
296,25	1	2,38	22	3	25
297,35	1	2,40	23	3	26
298,35	1	2,35	25	3	28

Из анализа табличных данных следует, что мольная доля газа-носителя в критических зародышах может достигать значительных величин – до 0,36. На первый взгляд, этот результат кажется необычным, т.к. растворимость газов в жидкостях при отсутствии химического взаимодействия ничтожно мала (от 10^{-3} до 10^{-5} мольных долей). Но свойства макроскопических тел и кластеров такого малого размера, как критический зародыш (20–70 молекул), по всей видимости, сравнивать не совсем корректно.

Из литературы (например, [10]) известны результаты по исследованию взаимной растворимости серебра и меди для частиц размером 0,05–0,13 мкм. В указанной выше работе отмечается, что при уменьшении размера частиц растворимость металлов друг в друге увеличивается в очень широких пределах и намного превышает растворимость для образцов обычного размера. Вполне вероятно, что подобная зависимость взаимной растворимости от размера реагирующих объектов является правилом, которое нам и удалось обнаружить. Данных по зависимости растворимости газов в таких малых объектах, как аэрозольные частицы (тем более в критических зародышах новой фазы), полученных опытным путем, пока не существует, что объясняется прежде всего сложностью постановки эксперимента. Приходится довольствоваться лишь обоснованной в термодинамическом приближении возможностью определения числа различных молекул в критическом зародыше новой фазы и их относительного содержания, полученных из экспериментальных данных по скорости нуклеации. Конечно же, такой подход, как и любая другая теория, имеет ряд недостатков, связанных с различного рода приближениями, но является очень удобным в использовании для определения размера и состава критических зародышей и позволяет определять количественные характеристики зародышей новой фазы, не привлекая дополнительных дорогостоящих экспериментальных методов.

Теория растворов была создана для описания процессов, происходящих в пробирке, и, наверняка, в какой-то мере является справедливой и для такого малого скопления молекул, как критический зародыш, но лишь после учета тех условий, которые определяют свойства макро-

и микрообъектов. Таким образом, учитывая, например, лапласовское давление в критических зародышах, можно объяснить аномально высокую растворимость газа-носителя, т.к. увеличение давления, как правило, приводит к увеличению растворимости газов.

При взаимодействии жидкостей с газами кроме образования простых растворов возможно изменение структуры жидкости с образованием газовых гидратов (клатратов) [11]. В таких соединениях мольная доля газа на несколько порядков превышает растворимость, характерную для тел макроскопического размера, и достигает примерно 0,25. Возможно, в малых кластерах могут образовываться аналогичные структуры.

При образовании критического кластера совсем не обязательно считать процесс захвата зародышем молекул газа-носителя одним лишь растворением. Вполне вероятно, что молекулы газа-носителя лишь адсорбируются на поверхности зародыша. Критический зародыш почти полностью состоит из поверхностных молекул, поэтому величина поверхностной адсорбции для одной молекулы зародыша намного больше, чем в обычных условиях для макроскопических объектов.

Таким образом, в настоящее время почти невозможно правильно и точно установить, какова же в действительности природа взаимодействия молекул конденсирующегося вещества и газа-носителя при образовании зародыша новой фазы – критического зародыша. Первым существенным шагом к пониманию процессов аэрозолеобразования будет являться согласие различных теоретических и экспериментальных представлений о необходимости рассмотрения газа-носителя не только в качестве термостатирующей среды, но и в качестве участника нуклеации.

Выводы

Результаты определения размера критических зародышей на основе экспериментальных данных обнаруживают влияние фазового перехода первого рода в конденсате на процесс нуклеации пересыщенных паров. При интерпретации экспериментальных результатов выявлено влияние давления (концентрации) газа-носителя на температуру фазового перехода. Установлено, что состав критических зародышей имеет большое отличие от макроскопического состава системы при данных условиях. Результаты, приведенные в данной статье, позволяют сделать вывод о том, что нуклеацию исследуемого вещества в атмосфере газа-носителя необходимо рассматривать как бинарную нуклеацию системы «пар конденсирующегося вещества – газ-носитель».

1. Анисимов М.П., Костровский В.Г., Штейн М.С. Измерение числа молекул и поверхностного натяжения в критических зародышах по скорости зародышеобразования // Коллоидн. ж. 1978. Т. 40. С. 317–321.
2. Kashchiev D. On the relation between nucleation work, nucleus size, and nucleation rate // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 10. P. 5098–5102.
3. Анисимов М.П., Вершинин С.Н., Аксенов А.А., Сгонов А.М., Семин Г.Л. Экспериментальное определение скорости спонтанной нуклеации, размера и состава критического зародыша в пересыщенном многокомпонентном паре // Коллоидн. ж. 1987. Т. 49. N 5. С. 842–846.
4. Беданов В.М., Ваганов В.С., Гадияк Г.В. и др. Экспериментальное определение числа молекул в критическом зародыше. Проверка теории гомогенного зародышеобразования // Физ. хим. 1988. Т. 7. N 4. С. 555–563.
5. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д. Нуклеация пересыщенного пара глицерина в окрестности плавления // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 6. С. 861–871.
6. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Тимошина Л.В., Гордиенок Н.И. Исследование нуклеации паров глицерина в окрестности температуры плавления в среде различных газов-носителей / Кемеровск. гос. ун-т. Кемерово, 1996. 29 с. Деп. в ВИНТИ 9.04.96, N 1132–В–96.
7. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Тимошенко С.А. Влияние давления SF₆ на температуру плавления критических зародышей глицерина // III Межреспубликанский симпозиум «Оптика атмосферы и океана»: Тез. докл. Томск, 1996. С. 102–103.
8. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Полыгалов Ю.И., Самохвалов И.В. Нуклеация в системе глицерин–гексафторид серы при изобарических условиях // III Межреспубликанский симпозиум «Оптика атмосферы и океана»: Тез. докл. Томск, 1996. С. 97–98.
9. Физические величины: Справочник / Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
10. Ген М.Я., Величенкова Е.А., Еремина И.В., Зискин М.С. Об условиях образования и свойствах сплава Ag–Cu в мелкодисперсном состоянии // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. С. 1622–1626.
11. Бык С.Ш., Макагон В.И., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.

M.P. Anisimov, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina. Empirical Determination of Critical Nuclei Composition in the Vicinity of Temperature Point of Glycerine Melting.

The results of critical nuclei size and composition determination based on the experimental data on nucleation rate of the glycerine vapors are presented. The measurements were conducted in different gases medium inside a diffusion chamber. An influence of phase transition of the first order in the condensate on the process of aerosole formation in supersaturated vapors and on the size of a critical nucleus of new phase was revealed. An analysis of the experimental data has shown an influence of the gas-medium concentration on the phase transition temperature. The composition of the critical nuclei was shown to differ significantly from the system macro-composition under the given conditions. The results obtained allow definite conclusions, that the nucleation under study can be treated as a binary nucleation of the system «vapor of condensing matter–gaseous medium».