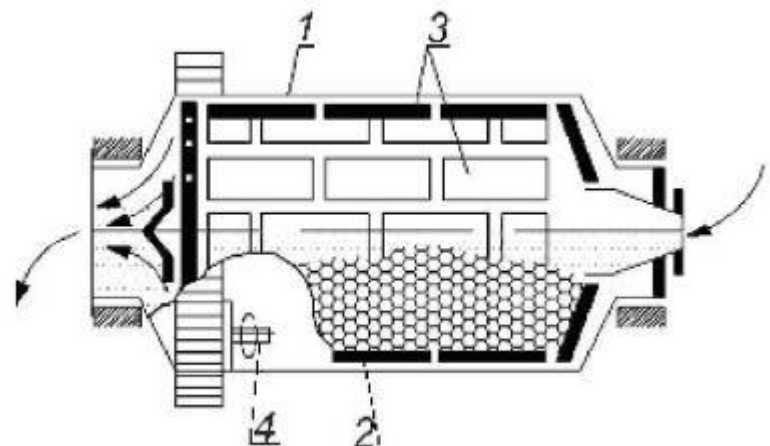


## Лекция 12. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### Диспергационные методы

Измельчение твердых тел производят в мельницах различных конструкций, дезинтеграторах, струйных потоках и т.д..



*Дробление* (размер частиц до миллиметров).

*Измельчение* (размер частиц до десятков микрометров).

*Тонкое измельчение* (размер минимально до 0.5 мкм)

Работа измельчения пропорциональна образовавшейся поверхности частиц  $\Delta S$  и объему измельченного материала  $V_{cr}$

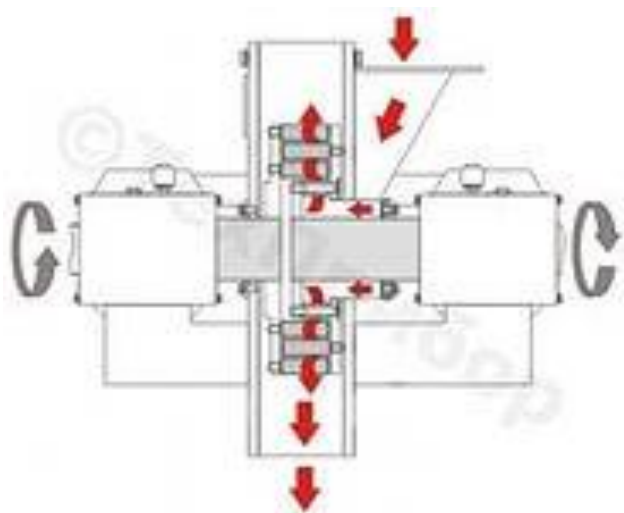
$$W_{cr} = \sigma^* \Delta S + K_{cr} V_{cr} \quad (1)$$

При тонком измельчении доминирующим оказывается первое

слагаемое. **Важно:**  $\sigma^*$  на несколько порядков превосходит поверхностную энергию твердых тел  $\sigma$ . Но имеет место пропорциональность между  $\sigma^*$  и  $\sigma$ .

Важную роль играет введение ПАВ в измельчаемую систему.

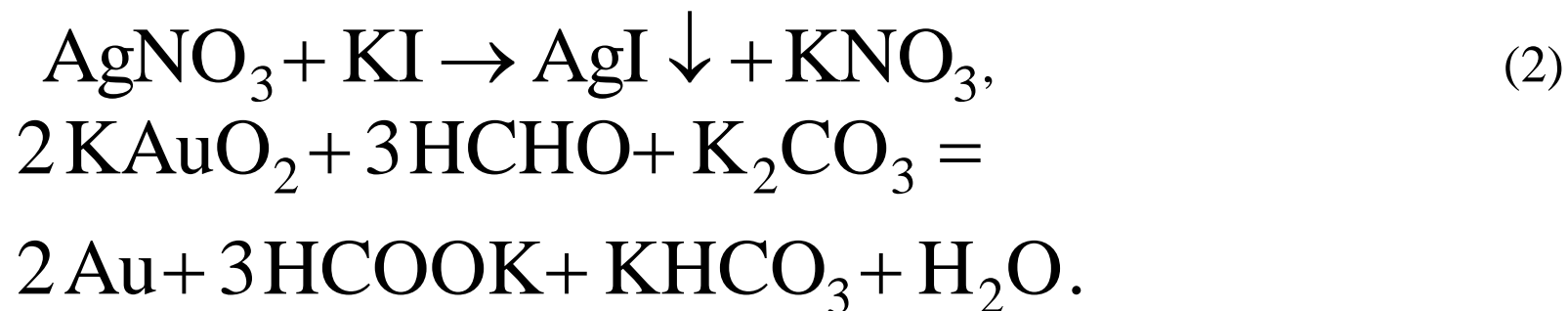
*Механохимия изучает изменение химических и физико-химических свойств веществ и их смесей, а также физико-химические превращения при механических воздействиях (в мельницах, дезинтеграторах, вальцах и т.д.) и трении.*



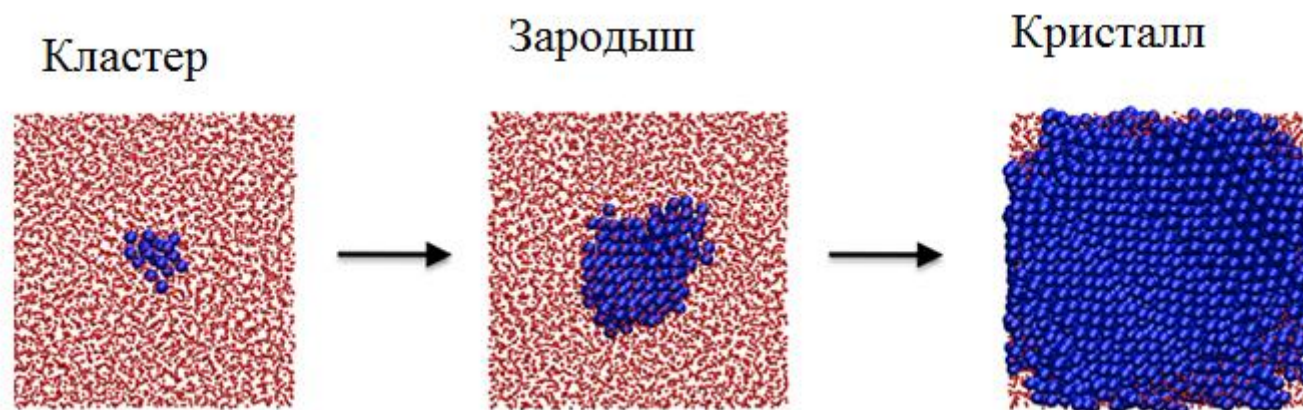
## Конденсационные методы получения дисперсных систем

Противоположный диспергированию процесс получения частиц – объединение атомов или молекул. Под «частицами» подразумеваются непосредственно твердые частицы, капли жидкости, пузырьки газа в жидкости и т.д. Частицы новой фазы могут формироваться в лабильных или метастабильных системах.

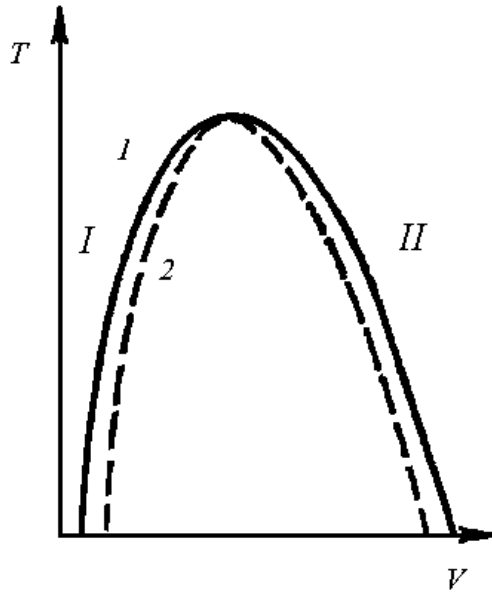
Химические методы - проведение реакций с образованием труднорастворимых соединений



Физические методы - конденсация паров, образование пузырьков, кристаллизация из расплавов и растворов.



Рассмотрим более детально термодинамический аспект перехода жидкость/пар. Фазовая диаграмма перехода жидкость/пар имеет вид, изображенный на рис. Области I и II соответствуют однофазным жидкости и пару. Кривая 1 – *бинодаль* выделяет целую область, в которой жидкость и пар *сосуществуют*; кривая 2 – *спинодаль*? т.е. выделяет область (между ней и бинодалью), в которой жидкость или пар может находиться в метастабильном однофазном состоянии: левая ветвь соответствует перегретой жидкости, правая – переохлажденному пару.



Бинодаль определяется условием равенства химических потенциалов жидкости  $\mu_l$  и пара  $\mu_v$  при одинаковых температурах  $T$  и давлениях  $p$  сосуществующих фаз

$$\mu_l(p, T) = \mu_v(p, T). \quad (3)$$

Спинодаль разделяет области положительных и отрицательных значений производных  $(\partial p / \partial V)_T$  и  $(\partial T / \partial S)_p$ , где  $S$  – энтропия системы. На спинодали указанные производные *обращаются в нуль*. Положительное значение первой производной означает *механическую неустойчивость* системы, а отрицательное значение второй – *термическую неустойчивость*. Под спинодалью однородная система находится в состоянии *абсолютной неустойчивости*.

## Образование новой фазы при метастабильном состоянии системы

Основным фактором, определяющим метастабильное состояние является так называемое *пересыщение*. Для системы жидкость/пар пересыщение  $S_t$  определяется соотношением

$$S_t = \frac{P}{P_0}, \quad (4)$$

где  $P$  – текущее давление пара,  $P_0$  – давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре.

**Важно:** Для формирования новой фазы необходимо создать значительное пересыщение.

Необходимость создания сильного пересыщения для инициирования процесса образования новой фазы обусловлена тем, что прежде чем в пересыщенной системе сформируется новая фаза макроскопических размеров, она должна «вырасти» из микроскопических зародышей, поверхность которых сильно искривлена. Над искривленной поверхностью, равновесное давление пара  $P_r$  существенно выше равновесного давления  $P_0$ . По этой причине микроскопические капли, находящиеся в паре при давлении  $P_0$ , будут испаряться. Испарение капель приводит к уменьшению их размеров, росту кривизны их поверхности и увеличению разности  $P_r - P_0$ .

Чтобы в пересыщенном паре начался процесс образования новой фазы, необходимо появление за счет какого-либо механизма зародышей новой фазы. Зародыши новой фазы могут появиться за счет *флуктуационных явлений*.

## Теория Гиббса-Фольмера

Введем функцию распределения зародышей по размерам  $f_g(\nu)$ , где  $\nu$  - число атомов (молей) в зародыше.

Согласно термодинамической теории флуктуаций равновесное распределение зародышей по размерам определяется соотношением

$$f_{ge}(\nu) = n_0 \exp(-W_{\min}(\nu)/k_B T), \quad (5)$$

где  $n_0$  – нормировочный множитель (можно отождествить с числовой концентрацией молекул пара),  $W_{\min}(\nu)$  – минимальная работа, которую необходимо затратить для создания зародыша данного размера. Работа образования зародыша складывается из двух слагаемых – одно определяется различием химических потенциалов пара и жидкости в зародыше, а другое – определяется затратами на образование поверхности зародыша:

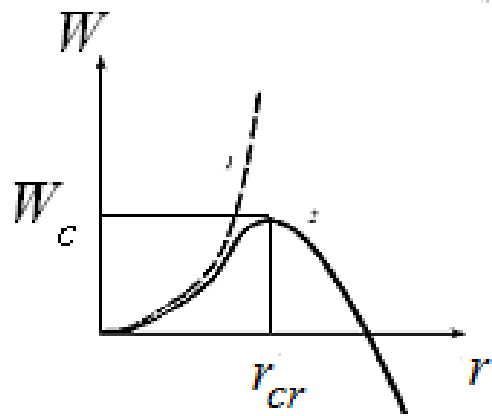
$$W_{\min} = \nu(\mu_l - \mu_v) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (6)$$

где  $\mu_l$ ,  $\mu_v$  – химические потенциалы молекул в зародыше и в паре, соответственно, причем  $r$  и  $\nu$  связаны соотношением

$$\nu = \frac{4}{3} \pi r^3 / V_m, \quad (7)$$

где  $V_m = M/\rho$  - молекулярный объем жидкой фазы,  $\rho$  - ее плотность,  $M$  - масса моля.

Если паровая фаза находится в устойчивом состоянии,  $\mu_v < \mu_l$ , то работа образования как функция размера зародыша  $r$  (или числа  $V$ ) представляет собой монотонно возрастающую функцию. При метастабильном состоянии пара, когда  $\mu_v > \mu_l$ ,  $W_{\min}$  сначала возрастает от нуля до некоторого максимального



значения  $W_c = \frac{4}{3} \pi \sigma r_{cr}^2$ , где  $r_{cr}$  - размер, отвечающий

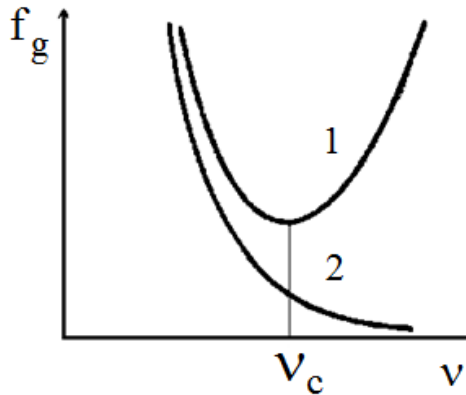
максимуму работы образования, равный

$$r_{cr} = \frac{2\sigma V_m}{\mu_v - \mu_l}, \quad (8)$$

**Важно:** Здесь имеется равновесие капли жидкости с паром.

$$p = p_0 \exp\left[\frac{2\sigma V_m}{RT r_{cr}}\right], \text{ где } p_0 \text{ - давление пара над плоской}$$

поверхностью раздела фаз. «Равновесные» функции распределения капель по размерам показаны на рисунке.



Значение критической работы таково

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\mu_v - \mu_l)^2} = \frac{4\pi}{3} \sigma r_{cr}^2. \quad (9)$$

Степень пересыщения системы определяется разностью  $\mu_l - \mu_v$ .

Важно: полученные соотношения «работают» для любых систем:

$$\mu_v - \mu_l = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = RT \ln(S_t),$$

переход пар/жидкость (10)

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT \ln(S_t))^2} = \frac{4}{3} \pi \sigma r_{cr}^2, r_{cr} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(S_t)}$$

$$\mu_s - \mu_c = RT \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = RT \ln(S_t),$$

для системы раствор/кристалл (11)

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT \ln(S_t))^2}, r_{cr} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(S_t)}$$

(под  $V_m$  нужно понимать молекулярный объем молекул, формирующих кристалл),

для системы переохлажденный расплав/кристалл

$$\mu_c - \mu_m \approx \frac{\Delta \mathcal{H}_{cr} \Delta T}{T_0}, W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2 T_0^2}{3(\Delta \mathcal{H}_{cr} \Delta T)^2}, r_{cr} = \frac{2\sigma V_m T_0}{\Delta \mathcal{H}_{cr} \Delta T}, \quad (12)$$

где  $\Delta \mathcal{H}$ - теплота кристаллизации,  $\Delta T = T - T_0$  - разность текущей температуры и температуры кристаллизации.

### Скорость нуклеации (по Гиббсу-Фольмеру)

Скорость нуклеации определяется числом критических зародышей и частотой их перехода в закритическое состояние. Очевидно

$$J^* = K f_{ge}(v) = J_0 \exp\left[-\frac{W_c}{k_B T}\right] = J_0 \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \frac{V_m^2 \sigma^3}{k_B T (\mu_l - \mu_v)^2}\right], \quad (13)$$

где  $J_0$  - так называемый *предэкспоненциальный множитель*.



### Нахождение предэкспоненциального множителя

Для конденсации пара. Частота столкновения молекул с единичной поверхностью

$$n_t = \frac{1}{4} n_0 v_T = \frac{1}{4} n_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (14)$$

где  $m$  - молекулярная масса, и

$$J_0 = n_0 4\pi r_{cr}^2 n_t \quad (15)$$

В результате

$$J^* = n_0 4\pi r_{cr}^2 \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \frac{V_m^2 \sigma^3}{k_B T (\mu_l - \mu_v)^2}\right]. \quad (16)$$

Более точно (теория Беккера-Дёринга-Зельдовича;  $V_m$  - молекулярный объем)

$$J_0 = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} v_m n_0^2. \quad (17)$$

Для кристаллизации из растворов  $J_0$  определяется скоростью диффузии молекул к растущему зародышу.

$$J_0 = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} v_m \frac{D_s}{r_{cr}} n_s^2, \quad (18)$$

где  $D_s$  коэффициент диффузии молекул в растворителе,  $n_s$  число молекул растворенного вещества в единице объема раствора.

Для кристаллизации из расплава  $J_0$  определяется частотой «столкновений» молекул с поверхностью кристалла и вероятностью их пристройки.

$$J_0 = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} v_m \frac{1}{4} v_T n_s^2 \exp(-E_b / k_B T), \quad (19)$$

где  $E_b$  - высота активационного барьера разрыва связей и снова было принято выражение

$\frac{1}{4} v_T n_s$  для числа «столкновений» молекул с поверхностью кристалла. Простые оценки

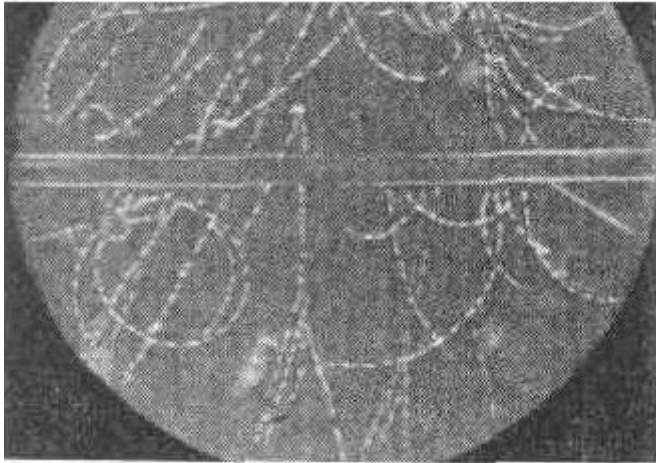
показывают, что при принятии значения  $E_b \approx 20$  ккал/моль получаем для расплавов значение предэкспоненциального множителя  $J_0 \approx 10^{27} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

# Гетерогенное образование новой фазы

## *Конденсация на ионах*

Еще **Вильсон** установил, что при наличии ионов в воздухе для образования водных капель необходимо более низкое пересыщение.

Если поверхность капли заряжена капля заряжена, то отталкивающиеся одноименные



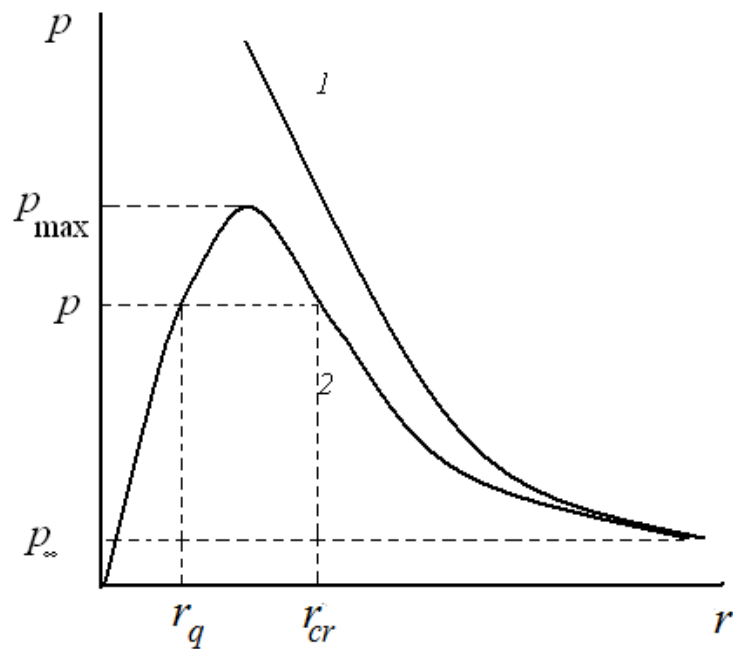
заряды равномерно распределятся по ее поверхности. При этом появятся силы, стремящиеся увеличить поверхность, то есть они действуют против поверхностного натяжения (специфические капиллярные эффекты, наблюдающиеся для заряженных поверхностей, относят к *электрокапиллярности*). Снижение поверхностного натяжения приводит к понижению

равновесного давления над искривленной поверхностью капли.

$$p = p_{\infty} \exp\left[\left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{32\pi^2 \epsilon_0 r^4}\right) \frac{v_m}{k_B T}\right]. \quad (20)$$

На рисунке приведены зависимости равновесного давления  $p(r)$  от размера заряженных и незаряженных капель.

**Важно:** в отличие от незаряженных капель, для капель, несущих заряд, эта зависимость имеет экстремальный характер. В результате, если в среде создано давление пара  $p > p_{\max}$ , то заряженные капли любого размера будут иметь равновесное давление ниже давления окружающей среды.



При давлениях  $p < p_{\max}$  для роста капель нужно преодолеть активационный барьер. Но есть капли размером  $r_q$ , который является равновесным и устойчивым для данного пересыщения. Вторым равновесным радиусом будет критический  $r_{cr}$ , при достижении которого капли уже становятся неустойчивыми и будут расти неограниченно. Переход от капель размером  $r_q$  до капель размером  $r_{cr}$  может происходить только флуктуационным путем.

Работа образования критического зародыша равна

$$W_{q \min} = \frac{4}{3} \pi \sigma (r_{cr}^2 - r_q^2) - \frac{1}{6\pi\epsilon_0} q^2 \left( \frac{1}{r_q} - \frac{1}{r_{cr}} \right). \quad (21)$$

При этом следует иметь в виду, что радиусы  $r_q$  и  $r_{cr}$  находятся из решения уравнения (20)

при заданном значении пересыщения  $p / p_\infty$ . Скорость нуклеации находим стандартно

$$J^* = n_q 4\pi r_{cr}^2 \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp(-W_{q \min} / k_B T), \quad (22)$$

где  $n_q$  - концентрация ионов в паре. Более точное выражение для предэкспоненциального

множителя таково

$$J_0 = \sqrt{\frac{2[\sigma - q^2 / (16\pi^2 \epsilon_0 r_{cr}^3)]}{\pi m}} v_m n_q n_0. \quad (23)$$

## Конденсация на подложках

**Важно:** Поскольку размер критических зародышей очень мал, то нуклеацию, протекающую на поверхностях с радиусом кривизны  $> 10^{-5}$  см, можно рассматривать как формирование зародышей на плоской поверхности. Капля жидкости, находящаяся на твердой поверхности, принимает форму шарового сегмента. Объем шарового

сегмента с краевым углом  $\theta$  и радиусом  $r$  равен

$$V_{seg} = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (24)$$

Площадь поверхности пересыщенная среда/зародыш

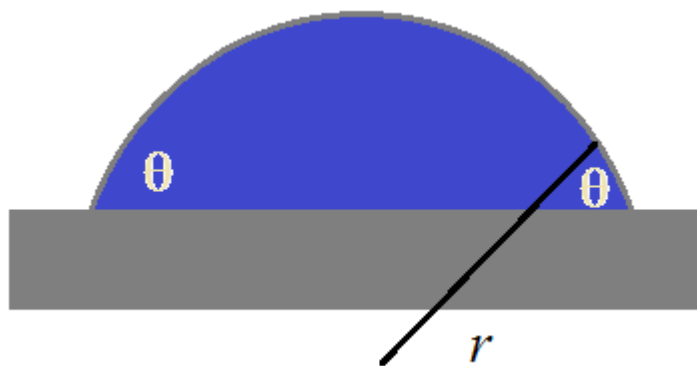
$$\text{равна } s_{gl} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \quad (25)$$

$$\text{а площадь контакта зародыш/подложка} - s_{sg} = \pi r^2 \sin^2 \theta. \quad (26)$$

Работа образования зародыша-сегмента из пересыщенной среды,

$$W_{\min} = \frac{\pi r^3}{3V_m} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) (\mu_l - \mu_g) + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) + 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{gl},$$

(27)



Поскольку обычно краевой угол не зависит от размера капель, то  $W_c$

$$W_c = \frac{16\pi v_m^2 \sigma_{gl}^3}{3(\mu_g - \mu_l)^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} =$$
(28)

$$\frac{4\pi \sigma_{gl} r_{cr}^2}{3} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4},$$

учли, что  $\sigma_{gl} \cos \theta = \sigma_{sl} - \sigma_{sg}$ .

**Важно:** значение критического радиуса не изменяется:

$$r_{cr} = \frac{2v_m \sigma_{gl}}{\mu_g - \mu_l}.$$
(29)

