

Общая физика

УДК 532.14:546.82

Флуктуационный подход к оценке поверхностного натяжения простых веществ вблизи их температуры кипения

А. Г. Черевко

Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики (СибГУТИ),
г. Новосибирск, Россия

На основе анализа температурных флуктуаций критических кластеров при фазовом переходе пар—жидкость получено полуэмпирическое соотношение, связывающее теплофизические и капиллярные свойства простых веществ вблизи их температуры кипения. Это соотношение учитывает корреляции теплофизических и капиллярных свойств, отмеченные ранее рядом авторов, и указывает на новую корреляцию. Оно выполняется в широком интервале температур кипения для большинства металлов. Предложен независимый масштаб для размера критических кластеров.

PACS: 64.75.-q

Введение

Исследование капиллярных свойств веществ вблизи температуры их кипения представляет интерес для изучения кинетики фазовых переходов первого рода [1, 2]. Для металлов это важно и с точки зрения технологических приложений, поскольку некоторые жидкие металлы широко используются в качестве охладителей современных энергетических установок [3]. Такие исследования проводятся систематически [2—7], в том числе численными методами [2, 3, 7], и связаны с большими экспериментальными трудностями [4]. Поэтому для оценки поверхностного натяжения анализируются полуэмпирические соотношения, например [8, 9], и изучаются корреляции теплофизических и капиллярных свойств веществ [10]. В ряде работ, обобщенных в обзоре [11], рассмотрено поверхностное натяжение металлов, основанное на модели системы атомов с короткодействующим взаимодействием. Этот подход позволил установить корреляцию поверхностного натяжения с теплотой сублимации и плотностью простых веществ. Однако, как отмечает автор работы, погрешность определения поверхностного натяжения по приведенному соотношению составляет 50 %. В работе [10] установлена корреляция величины поверхностного натяжения простых веществ с их теплотой плавления. В то же время известная формула Стефана [8] и ряд других работ, например [9], указывают на корреляцию величины поверхностного натяжения с теплотой кипения. При этом формула Стефана непригодна для оценки поверхностного натяжения вблизи температуры кипения. Другие соотношения также не позволяют

сделать такую оценку в широком интервале температур кипения и плавления веществ.

Таким образом, поиск новых подходов для оценки поверхностного натяжения представляется целесообразным, при этом при поиске должны учитываться известные корреляции поверхностного натяжения с теплофизическими характеристиками вещества. С этой точки зрения представляется интересным рассмотреть процесс образования зародыша (кластера) жидкой фазы при фазовом переходе первого рода пар—жидкость, поскольку он в значительной мере определяется межфазным поверхностным натяжением, и флуктуации температуры кластера.

Температурные флуктуации критических кластеров жидкой фазы

Рассмотрим изолированную термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2, находящихся в термодинамическом равновесии. Температуры подсистем равны T_1 и T_2 , соответственно. Эти температуры флуктуируют, причем $\langle T_1 \rangle = \langle T_2 \rangle = T$, где T — средняя температура системы, а угловые скобки $\langle \rangle$ означают их усреднение.

Из статистической механики следует, что средний квадрат температурных флуктуаций (ТФ) разности температур этих термодинамических подсистем равен [12]

$$\langle T_1 - T_2^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{1}{c_{V_1}} + \frac{1}{c_{V_2}} \right), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана;
 c_{V_1} , c_{V_2} — изохорные теплоемкости подсистем.

В случае фазового перехода первого рода за первую подсистему можно принять кластер новой фазы, тогда его изохорная теплоемкость будет $c_V = c_{V_1}$. Поскольку кластер новой фазы мал, то $c_V \ll c_{V_2}$.

Обозначая $\theta_{rms} = \sqrt{\langle T_1 - T_2^2 \rangle}$; для средне-квадратического значения температурных флуктуаций кластера получаем $\theta_{rms}^2 = kT^2 / c_V$ [13]. Переходя к молярным величинам, будем иметь

$$\theta_{rms} = T \sqrt{\frac{R}{nC_V}}, \quad (2)$$

где $R = kN_A$ — молярная газовая постоянная;
 N_A — число Авагадро;
 C_V — молярная изохорная теплоемкость кластера;
 $c_V = nC_V / N_A$;
 n — число молекул в кластере.

Поскольку размер околоскритических кластеров новой фазы в системах жидкость—пар простых веществ может быть относительно малым, $n^* \sim 100$, то согласно (2) температурные флуктуации таких кластеров могут быть относительно большими.

Влияние ТФ на процесс нуклеации анализировалось ранее, например в [14—17]. В частности, авторы работы [15] предложили двухмерную форму уравнения Зельдовича—Френкеля, позволяющую корректно учитывать температурные флуктуации зародышей новой фазы.

Для анализа процесса образования жидкой фазы будем использовать капельную модель [1], в которой считается, что кластер имеет сферическую форму и состоит из сферических молекул, число которых равно n . Изменение термодинамического потенциала ΔD при образовании кластера новой фазы из n молекул равно

$$\Delta G = \frac{n}{N_A} \mu_L - \mu_v + \alpha n^{2/3}, \quad (3)$$

где μ_v, μ_L — молярные химические потенциалы пара и жидкости;
 величина α пропорциональна поверхностной энергии кластера, приходящейся на одну молекулу его поверхностного слоя, $\alpha = \sigma S_m / N_A^{2/3}$;
 σ — поверхностное натяжение;
 S_m — площадь поверхности кластера, содержащего один моль вещества (молярная поверхность).

Кластер, у которого вероятности присоединения и отрыва молекулы равны, называется критическим. Размер критического кластера (число молекул в нем) определяется из условия максимума свободной энергии образования кластера, т. е.

$$\frac{d \Delta G}{dn} = 0 \quad [1].$$
 В результате из (3) получаем

$$n^* = \left[\frac{2N_A^{1/3} \sigma S_m}{3(\mu_v - \mu_L)} \right]^3. \quad (4)$$

Пусть T_B — температура кипения жидкости. При малых переохлаждениях $\Delta T = T_B - T$ разность химических потенциалов равна данным, указанным в [18], $\mu_v - \mu_L = \Lambda \Delta T / T_B$, здесь Λ — молярная теплота фазового перехода, тогда из (4) получаем

$$n^* = \left(\frac{2N_A^{1/3} \sigma S_m T_B}{3\Lambda \Delta T} \right)^3. \quad (5)$$

Размер критических кластеров, индифферентных к температурным флуктуациям

Температурные флуктуации могут оказывать влияние на состояние критического кластера, если их амплитуда превысит переохлаждение. Поскольку распределение амплитуд температурных флуктуаций является нормальным [19, 20], то при $\theta_{rms} > \Delta T$ более чем в 67 % случаев будет наблюдаться именно такая ситуация, т.е. в этом случае влиянием ТФ не следует пренебрегать. В противном случае (т. е. при $\theta_{rms} \leq \Delta T$) влияние температурных флуктуаций не является существенным. В качестве критерия влияния ТФ естественно принять равенство

$$\theta_{rms} = \Delta T. \quad (6)$$

Подставив в (6) значения θ_{rms} из (2) и ΔT из (5), получим значение размера критического кластера, индифферентного к ТФ

$$n^{**} = \frac{1}{N_A^2} \left(\frac{R}{C_V} \right)^3 \left(\frac{3\Lambda}{2\sigma S_m} \right)^6. \quad (7)$$

Размер критического кластера n^{**} можно называть суперкритическим в том смысле, что для меньших критических кластеров целесообразно учитывать ТФ. Такой термин можно обосновать и формально: кластер, удовлетворяющий условию $\omega_{dis} = \omega_{inc}$, где ω_{dis} и ω_{inc} — вероятности роста

и распада кластера, соответственно, получил название критического кластера. Продолжая традицию, кластер, отвечающий двум условиям $\omega_{dis} = \omega_{inc}$ и $\theta_{rms} = \Delta T$, можно назвать суперкритическим кластером.

В настоящей работе рассмотрен переход от газообразной фазы вещества к его жидкой фазе. Проанализируем возможную связь размера суперкритического кластера с температурами кипения и плавления вещества. Для этого используем экспериментальные значения теплофизических характеристик жидкой фазы щелочных металлов [3]. Эти характеристики хорошо изучены в связи с широким практическим применением щелочных металлов в качестве теплоносителей энергетических установок.

Для получения расчетного полуэмпирического соотношения сделаем ряд оценок величин, входящих в формулу (7). При этом учтем следующее: желательно, чтобы искомое соотношение содержало величины, относительно доступные из справочных данных. Отношение мольной изобарной и изохорной теплоемкостей критического кластера в первом приближении можно принять равным $C_P / C_V = 4/3$, что подтверждается экспериментальными данными [3]. Например, из результатов измерения скорости звука в жидком калии, его плотности и изотермического коэффициента расширения следует, что при температуре 1030 К $C_P / C_V = 1,35 \pm 4,5\%$ (температура кипения калия равна 1030,6 К). Молярная поверхность S_m для рассматриваемой модели рассчитывается через молярный объем твердого вещества $V_m = M / \rho$, где ρ — плотность вещества, M — его молекулярная масса, и через пористость кластера ε , поскольку сферический кластер состоит из сферических молекул.

Молярная поверхность, выраженная через молярный объем, равна $S_m = 36\pi^{1/3} V_m^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3}$. Для случайной упаковки монодисперсных сферических частиц значение $\varepsilon = 0,4$ [21]. Теплота фазового перехода в первом приближении оценивается через мольные теплоты сублимации Λ_{sub} и испарения Λ_{melt} , т. е. $\Lambda = \Lambda_{sub} - \Lambda_{melt}$. Тогда будем иметь

$$n^{**} = \frac{1}{48\pi^2 N_A^2} \left(\frac{R}{C_P} \right)^3 \left(\frac{\Lambda_{sub} - \Lambda_{melt}}{\sigma V_m^{2/3} (1 - \varepsilon)^{2/3}} \right)^6. \quad (8)$$

Анализ рис. 1 показал, что при учете сделанных оценок размер суперкритического кластера для щелочных металлов является универсальной

функцией отношения их температуры кипения и плавления. С погрешностью менее 6 % он аппроксимируется зависимостью

$$\ln(n^{**}) = 2,3 \frac{T_B}{T_M}, \quad (9)$$

где T_B , T_M — температуры кипения и плавления вещества, соответственно.

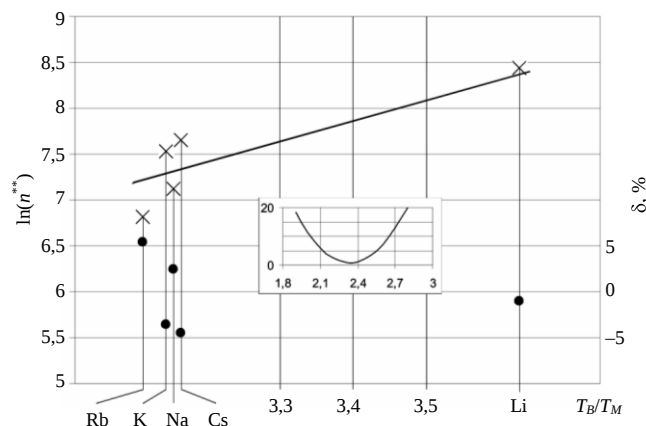


Рис. 1. Аппроксимация размера суперкритического кластера (на вставке — значение коэффициента аппроксимации, рассчитанное по методу наименьших квадратов, коэффициент равен 2,3):

— $2,3 T_B / T_M$; x — $\ln(n^{**})$ расчет по формуле (8);
 • — $\delta, \%$, погрешность аппроксимации,

$$\delta, \% = 100 \left(\frac{2,3 T_B / T_M - \ln(n^{**})}{2,3 T_B / T_M} \right)$$

Размер суперкритического кластера определяется только отношением температуры кипения и плавления вещества, поэтому соотношение (9) может служить независимым масштабом для этих кластеров. Оно дает численную оценку понятия "большой" и "малый" критический кластер.

Критический кластер с числом молекул, большим чем n^{**} , будет относительно стабильным, поскольку на стабильность такого кластера ТФ не оказывают влияния. Следовательно, при выполнении условия $n^* \geq n^{**}$ кластер может считаться большим. В противном случае, когда $n^* < n^{**}$, размер критического кластера может считаться малым (относительно нестабильным), в том смысле, что для него ТФ являются значимыми. Возможно, соотношение (9) представляет интерес в качестве шкалы для размера наночастиц.

Полуэмпирическое соотношение для поверхностного натяжения простых веществ вблизи их температуры кипения

Из выражений (8) и (9) для поверхностного натяжения получаем

$$\sigma = A \exp\left(-0,38 \frac{T_B}{T_M}\right), \quad (10)$$

$$\text{где } A = 0,5 \frac{R^{1/2}}{N^{1/3}} \frac{\Lambda_{\text{sub}} - \Lambda_{\text{melt}}}{V_m^{2/3} C_P^{1/2}}.$$

Соотношение (10) справедливо для щелочных металлов, так как получено на основе их теплофизических характеристик. Проверим его применимость для других металлов. На рис. 2 поверхностное натяжение различных металлов, рассчитанное по соотношению (10), сравнивается со значением σ_0 (сплошная линия), полученным линейной экстраполяцией экспериментальных данных [3, 22] в область температур кипения. Погрешность равенства (10) для элементов, приведенных на рис. 2, *a—в*, не превышает 20 %. Соответствие расчетных и экспериментальных данных определялось также по критерию Стьюдента, что позволило оценить качество аппроксимации экспериментальных данных формулой (10). Для щелочных и щелочно-земельных элементов (см. рис. 2, *a*) уровень значимости соответствия превышает 95 %, а для лантаноидов (см. рис. 2, *б*) — 88 %, что говорит о хорошей аппроксимации этих экспериментальных данных формулой (10). Из равенства (10) нами рассчитаны значения поверхностного натяжения Pm^{61} — $\sigma = 371$ мН/м и Tu^{69} — $\sigma = 556$ мН/м (обоснованных табличных значений для этих элементов не было найдено).

Согласно рис. 2, *б*, полученные значения представляются приемлемыми. Уровень значимости соответствия экспериментальных и расчетных данных для ряда элементов (см. рис. 2, *в*) (за исключением Au, Cu, Co) составляет 92 %. Однако учет данных по золоту, меди и кобальту заметно понижает качество аппроксимации, хотя их погрешность не превышает 20 %.

Расхождение расчетных значений с данными, полученными экстраполяцией экспериментальных данных, в ряде случаев можно объяснить погрешностью экспериментальных данных и их экстраполяцией в область высоких температур. Для некоторых металлов автором не найдены экспериментальные данные для проверки формулы (10) или погрешность формулы превышала 20 %. Металлы из седьмого периода таблицы Менделеева не рассматривались в связи с малым количеством экспериментальных данных и радиоактивностью его элементов.

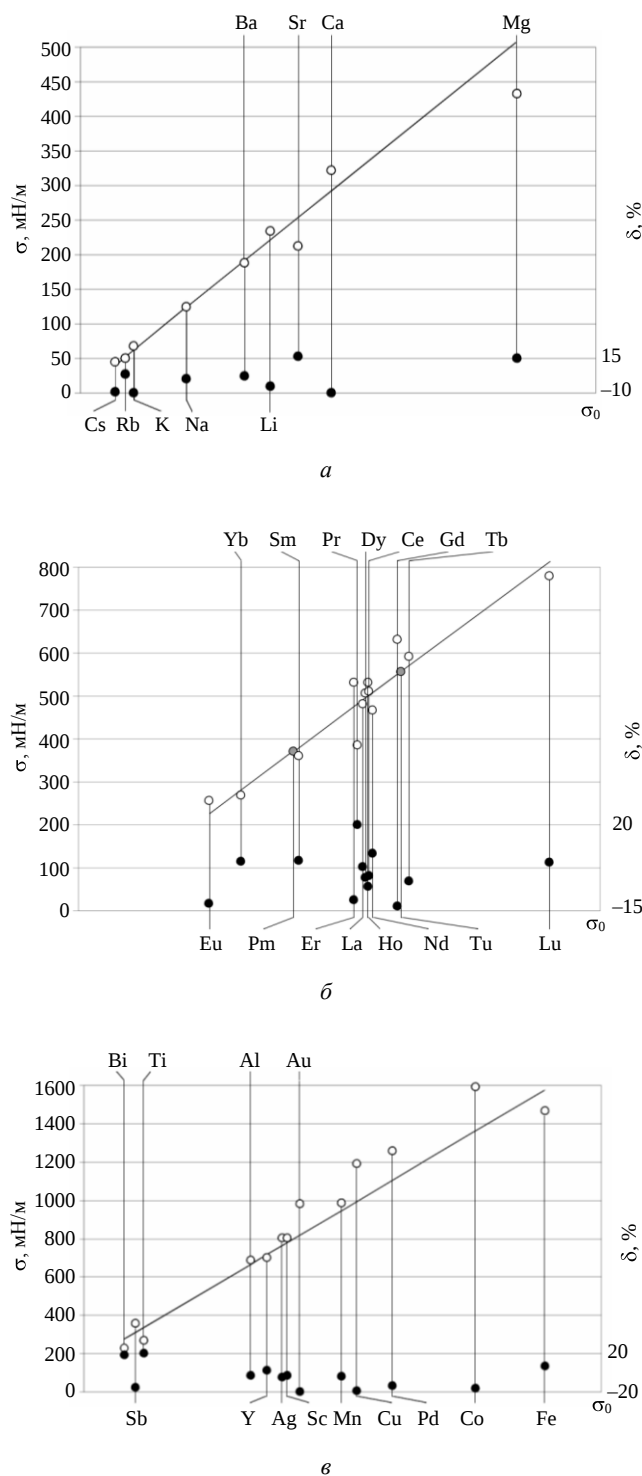


Рис. 2. Поверхностное натяжение металлов вблизи температуры их кипения:

— σ_0 (экспериментальные данные [3, 22], экстраполированные в область температур кипения);

○ — σ , расчет по формуле (10); ● — δ , %, погрешность

формулы (10), $\delta, \% = 100 \left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} \right)$; *a* — щелочные

и щелочно-земельные металлы; *б* — лантаноиды (для Pm^{61} и Tu^{69} (○) — только расчет по формуле (10)); *в* — некоторые металлы

Как видно из рис. 3, полученное соотношение выполняется в широком интервале температур кипения и плавления для большинства металлов с S-термами, для подгруппы лантана и лантаноидов, а также для Y и Sc, которые обычно рассматривают совместно с этой подгруппой.

Заключение

Получена полуэмпирическая связь поверхностного натяжения металлов с их теплофизическими характеристиками. Показано, что полученное соотношение справедливо в широком интервале

Периоды	Ряды	Группы элементов											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				0
1	I												
2	II	Li 3 Литий 6,94	Be 4 Бериллий 9,013										
3	III	Na 11 Натрий 22,991	Mg 12 Магний 24,32	Al 13 Алюминий 26,98									
4	IV	K 19 Калий 39,1	Ca 20 Кальций 40,08	Sc 21 Скандий 44,96	Ti 22 Титан 47,9	V 23 Ванадий 50,95	Cr 24 Хром 52,01	Mn 25 Марганец 54,94	Fe 26 Железо 55,85	Co 27 Кобальт 58,94	Ni 28 Никель 58,71		
	V	Cu 29 Медь 63,54	Zn 30 Цинк 65,38	Ga 31 Галлий 69,72	Ge 32 Германий 72,6	As 33 Мышьяк 74,91							
5	VI	Rb 37 Рубидий 85,48	Sr 38 Стронций 87,63	Y 39 Иттрий 88,92	Zr 40 Цирконий 91,22	Nb 41 Ниобий 92,91	Mo 42 Молибден 95,95	Tc 43 Технеций 97,91	Ru 44 Рутений 101,1	Rh 45 Родий 102,91	Pd 46 Палладий 106,4		
	VII	Ag 47 Серебро 107,88	Cd 48 Кадмий 112,41	In 49 Индий 114,82	Sn 50 Олово 118,7	Sb 51 Сурьма 121,76							
6	VIII	Cs 55 Цезий 132,91	Ba 56 Барий 137,36	La 57 Лантан 138,92	Hf 72 Гафний 178,5	Ta 73 Тантал 180,95	W 74 Вольфрам 183,86	Re 75 Рений 186,22	Os 76 Осмий 190,2	Ir 77 Иридий 192,2	Pt 78 Платина 195,09		
	IX	Au 79 Золото 197	Hg 80 Ртуть 200,61	Tl 81 Таллий 204,39	Pb 82 Свинец 207,21	Bi 83 Висмут 209	Po 84 Полоний [210]						
7	X												

Лантаноиды

Ce 58 Церий 140,13	Pr 59 Прозеодим 140,92	Nd 60 Неодим 144,27	Pm 61 Прометий [147]	Sm 62 Самарий 150,35	Eu 63 Европий 152	Gd 64 Гадолиний 157,26	Tb 65 Тербий 158,93	Dy 66 Диспрозий 162,51	Ho 67 Гольмий 164,94	Er 68 Эрбий 167,27	Tm 69 Туллий 168,94	Yb 70 Иттербий 173,04	Lu 71 Лютеций 174,99
--------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------

Рис. 3. Эффективность расчетной формулы (10) для металлов:

Закрашенные прямоугольники таблицы Менделеева — соотношение (10) выполняется (для Pm⁶¹ и Tu⁶⁹, только расчет).
 Частично закрашенные прямоугольники таблицы Менделеева — не найдены экспериментальные данные для корректного анализа (металлы с температурой кипения около 4000 К и выше).
 Прямоугольники без закрашки — погрешность аппроксимации по соотношению (10) превышает 20 %

Соотношение (10) подтверждает корреляцию между поверхностным натяжением и теплотой испарения, а также молярным объемом, даваемую соотношением Стефана [8] и работой [9]. Оно подтверждает корреляцию поверхностного натяжения с теплотой сублимации и плотностью простых веществ, которая справедлива для систем атомов с короткодействующим взаимодействием [11].

Флуктуационный подход подтверждает также корреляцию поверхностного натяжения вблизи температуры плавления с теплотой плавления, описанную в [10], поскольку размер суперкритического кластера при плавлении будет прямо пропорционален теплоте плавления. Кроме того, это соотношение устанавливает корреляцию величины поверхностного натяжения простых веществ с их теплоемкостью.

температур кипения и плавления для большинства металлов. Предложен численный критерий для размера критических кластеров. Полуэмпирический подход может быть использован для оценки поверхностного натяжения жидких металлов и, возможно, сплавов, экспериментальные данные для которых получить затруднительно.

Работа поддержана междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 81 и грантом РФФИ 06-08-00456-А.

Автор благодарен чл.-кор. РАН В. Ф. Балакиреву и участникам научного семинара Института металлургии УРО РАН за всестороннее обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.
2. Байдаков В. Г., Черных Г. Г., Проценко С. П. Равновесие жидкость—пар и поверхностное натяжение в ленард-джонсовских системах// Ж. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1382—1386.
3. Быстров П. И., Каган Д. Н., Кречетова Г. А., Шильрайн Э. Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. — М.: Наука, 1988. — 261 с.
4. Saravanan R. A., Molina J. M., Narciso J., Garcia-Cordovilla C., Louis E. Surface tension of pure aluminum in argon/hydrogen and nitrogen/hydrogen atmospheres at high temperatures// J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. № 4. P. 309—311.
5. Webb Edmund B.(III), Grest Gary S. Liquid/vapor surface tension of metals: Embedded atom method with charge gradient corrections// Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 10. P. 2066—2069.
6. Digilov R. M. The law of corresponding states and surface tension of liquid metals// Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. № 5. P. 1381—1390.
7. Харлашин П. С., Левицкая Т. А. Применение численных методов расчета на ЭВМ плотности и поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов при высоких температурах// Изв. вузов. Сер. Чер. металлургия. 2006. № 2. С. 3—6.
8. Семенченко В. К. Поверхностные свойства металлов и сплавов. — М.: Наука, 1957. — 491 с.
9. Keeney M., Heicklen J. Surface tension and the heat of vaporization: a simple empirical correlation// J. inorg. nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 1755—1758.
10. Сумм Б. Д. Новые коряжицы поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей// Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 400—405.
11. Смирнов Б. М. Система атомов с короткодействующим взаимодействием// Успехи физических наук. 1992. Т. 162. № 12. С. 97—150.
12. Stephenson J. Energy and temperature fluctuations// Physica. 1983. V. 117A. P. 593—602.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Физматлит, 2005. — 616 с.
14. Feder J., Russell K. C., Lothe J., Pound G. M. Homogeneous Nucleation and Growth of Droplets in Vapours// Advances. Phys. 1966. V. 15. P. 111—178.
15. Куни Ф. М., Гринин А. П. Двухмерное уравнение Зельдовича—Френкеля в кинетике зарождения жидкой фазы// Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 1. С. 54—61.
16. Kuni F. M., Grinin A. P., Shchekin A. K. The microphysical effects in nonisothermal nucleation// Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 1998. V. 252. № 1—2. P. 67—84.
17. McGraw R. Fluctuations, temperature, and detailed balance in classical nucleation theory// J. of Chem. Phys. 1995. V. 102. № 22. P. 8983—8994.
18. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1967. — 780 с.
19. Milatz J. M. W., Van der Velden H. A. Natural Limit of Measuring Radiation with a Bolometer// Physica. 1943. V. 10. № 36. P. 369—380.
20. Анисимов М. П., Черевко А. Г. Флуктуационные явления в физико-химическом эксперименте. — Новосибирск: Наука, 1986. — 157 с.
21. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. — Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2002. — 413 с.
22. Scientific Data Base of phys. & chem. properties of metals & alloys/The Chelyabinsk Sci. Center Southern Ural State Univ./ www.itp.nsc.ru.

Статья поступила в редакцию 5 мая 2008 г.

The fluctuation approach for the estimation of the surface tension of simple substances near to boiling point

A. G. Cherevko

Siberian State University of Telecommunications and Informatics,
Novosibirsk, Russia

On the basis of the analysis of temperature fluctuations of liquid critical clusters during a vapor to liquid phase transition the semiempirical relationship linking the thermophysical properties with the capillary properties of simple substances near to boiling point of these substances is offered. This relationship accounts for correlations of thermophysical and the capillary properties, which were noted earlier by a series of authors, and specifies the new correlation. The relationship is fulfilled in a wide interval of boiling point for the majority of metals. The independent scale for a size of critical clusters is offered.

PACS: 64.75.-q