

РОЛЬ АДсорбЦИИ ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ В ТЕРМОДИНАМИКЕ КОНДЕНСАЦИИ НА РАСТВОРИМЫХ СОЛЕВЫХ ЧАСТИЦАХ

А.К. Щёкин, В.В. Борисов

Санкт-Петербургский государственный университет, НИИ физики им. В.А.Фока
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д.1

Проанализировано относительное влияние различных вкладов в поверхностное натяжение водных растворов различных неорганических солей и в адсорбцию ионов в поверхностном слое растворов на границе с парогазовой фазой. Исследована роль этих вкладов в термодинамике конденсации пара на растворимых солевых частицах при полном растворении частиц в зарождающихся на них из пара каплях. Установлены согласованные границы применимости аналитической теории, предполагающей полное растворение солевой частицы и диссоциацию ее вещества на ионы, идеальность раствора в капле, линеаризацию по избыточным электрическим потенциалам вблизи поверхности капли в приближении квазиплоской межфазовой границы. Получены формулы для порогового значения химического потенциала молекул пара при безбарьерной конденсации на солевых частицах и критических пересыщений пара при барьерной конденсации, в явном виде выражающие зависимость этих величин от начального размера солевых частиц, физико-химических параметров раствора в каплях и величины заряда образующихся ионов. С помощью этих формул проведены расчеты для конденсации воды на частицах из NaCl , Na_2SO_4 и MgCl_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Твердые частицы, состоящие из неорганических солей (таких, например, как NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), являются широко распространёнными ядрами конденсации в атмосфере Земли. Известно, что благодаря высокой растворимости в конденсирующейся из окружающей парогазовой среды каплях воды, эти ядра конденсации являются наиболее активными, то есть способными вызывать интенсивное фазовое превращение в пересыщенных парах воды даже при очень низких пересыщениях пара. В термодинамике нуклеации на полностью растворимых в зарождающихся каплях частицах соли, основы которой были заложены Кёлером [1], обычно пренебрегается адсорбцией ионов растворившегося вещества частицы в поверхностном слое зарождающихся капель [2,3]. Однако ответа на вопрос, когда это пренебрежение оправдано, а когда надо учитывать адсорбцию ионов, на сегодняшний день в литературе нет. Кроме того, в рамках теории Кёлера соли различного молекулярного состава практически одинаково влияют на пороговые пересыщения пара (если пренебречь различием массы молекул), если их степень

диссоциации в растворе совпадает. Поэтому наблюдающиеся в эксперименте различия критических пересыщений пара, отвечающих интенсивной конденсации на частицах из хорошо растворимых солей разного состава, обычно описывают введением зависящей от сорта ионов и концентрации степени диссоциации [3,4].

Можно было бы ожидать, что именно адсорбция ионов на поверхности капли растворяющегося в капле ядра конденсации обуславливает специфику влияния солей, формирующих это ядро, на процесс зарождения капель. Учет адсорбции ионов в термодинамическом описании зарождения капель на растворимых частицах означает, очевидно, учет изменения поверхностного натяжения капель в присутствии растворенного электролита. При этом в силу конечности размеров частицы и капли становится необходимо принимать во внимание баланс растворенного вещества ядра конденсации между объёмом и поверхностным слоем капли.

Ещё с начала прошлого века было известно, что растворение большинства неорганических солей в воде приводит к увеличению поверхностного натяжения раствора. Теория поверхностного натяжения растворов сильных электролитов на плоской границе раздела между раствором и газовой фазой была впервые развита сначала Вагнером [5], а затем Онзагером и Самарасом [6] (в сокращенном виде эта теория изложена в [7]). Позднее Бафф и Стилинджер [8], используя метод интегральных уравнений, подтвердили результаты Онзагера-Самараса, и в конце 90-тых годов эти результаты были обобщены Грюневальдом [9] на случай искривленных границ раздела между фазами. Недавно Левиным в [10] формула Онзагера-Самараса была сопоставлена с соотношениями для поверхностного натяжения раствора электролита, выводимыми в рамках канонического и большого канонического ансамблей, и показано, что это формула представляет правильную асимптотику при малых концентрациях раствора.

Полученные Онзагером и Самарасом аналитические выражения для поверхностного натяжения раствора сильного электролита и адсорбции ионов электролита включают логарифмическую зависимость от концентрации раствора. Это не соответствует закону адсорбции Генри, который обычно используется для оценок при интерпретации экспериментальных данных по нуклеации и предполагает пропорциональность этих величин концентрации раствора [2]. Кроме того, теория Онзагера-Самараса учитывает только силы отталкивания иона в растворе от поверхности раздела фаз, обусловленные «силами изображения» для точечного заряда вблизи плоской границы двух диэлектриков. Поскольку величина «сил изображения» пропорциональна квадрату заряда иона и не зависит от других характеристик иона, то теория Онзагера-Самараса предсказывает одинаковое изменение поверхностного натяжения для раствора любого симметричного электролита заданной концентрации и равные вклады в адсорбцию от катионов и анионов, что не подтверждается на практике.

В работах [11-13] предлагалось модифицировать теорию Онзагера-Самараса и наряду с «силами изображений» ввести в рассмотрение силы, связанные с поляризацией иона в поле реакции двухфазной диэлектрической среды. Характер и величина этих сил (притяжение или отталкивание) определяется такой специфической характеристикой иона как его поляризуемость. Вклад в поверхностное натяжение, отвечающий этому взаимодействию, оказывается сопоставимым по порядку величины с вкладом, связанным с действием «сил изображений» для точечного заряда. Таким образом, предлагаемый в [11-13] подход устраняет недостатки теории Онзагера-Самараса, связанные с отсутствием учета специфики ионов соли, сохраняя при этом основные идеи этой теории.

Основной задачей данной работы будет анализ относительного влияния различных вкладов в поверхностное натяжение раствора сильного электролита и адсорбцию ионов растворенного вещества в поверхностном слое раствора, обусловленных избыточными по отношению к объёмным фазам потенциалами вблизи межфазовой границы, с учетом роли этих вкладов в термодинамике гетерогенной конденсации на растворимых солевых частицах. Особое внимание будет уделено выяснению согласованных границ применимости аналитической теории, предполагающей полное растворение частицы соли и идеальность раствора в капле, линеаризацию по избыточным электрическим потенциалам в приближении квазиплоской межфазовой границы. В итоге будут получены формулы для порогового значения химического потенциала молекул пара при безбарьерной конденсации на солевых частицах и критических пересыщений пара при барьерной конденсации, в явном виде выражающие зависимость этих величин от начального размера солевых частиц, физико-химических параметров раствора в каплях и величины заряда образующихся ионов. Результаты теории будут проиллюстрированы расчетами с помощью полученных формул пороговых и критических пересыщений паров воды при конденсации на однокомпонентных солевых частицах в трех различных случаях, когда эти частицы состоят соответственно из NaCl , Na_2SO_4 и MgCl_2 .

1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ НА ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЕ МЕЖДУ РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТА И ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

Обозначим посредством $w_i(\xi)$ избыточную энергию, которую имеет ион сорта i , находящийся на расстоянии ξ от плоской поверхности раздела двух фаз с разной диэлектрической проницаемостью. Полагаем, что при удалении от межфазной границы энергия $w_i(\xi)$ убывает по степенному или экспоненциальному закону, так что $w_i(\xi) \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow \infty$. При термодинамическом равновесии раствора концентрация ионов вблизи поверхности раздела фаз отличает-

ся от концентрации в глубине раствора множителем $e^{-w_i/k_B T}$, где k_B – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. Тогда адсорбция ионов i -того сорта Γ_i может быть представлена как

$$\Gamma_i = \frac{x_i}{\nu} \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{w_i(\xi)}{k_B T}\right) - 1 \right] d\xi. \quad (1.1)$$

Здесь x_i – относительная молекулярная концентрация i -компонента растворенного вещества (число ионов i -сорта приходящееся на одну молекулу растворителя) в объёмной фазе раствора, ν – молекулярный объем растворителя, который при относительно небольших концентрациях x_i можно положить постоянным. Интегрирование по координате ξ в (1.1) формально проводится от 0 до бесконечности, хотя нижний предел не может быть меньше диаметра иона, а подинтегральная функция может практически обратиться в нуль при больших, но конечных ξ .

При постоянной температуре уравнение адсорбции Гиббса принимает вид

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu'_i, \quad (1.2)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора электролита, μ'_i – химический потенциал i -го компонента растворенного вещества. В силу того, что для идеальных растворов электролитов дифференциал $d\mu'_i$ химического потенциала i -го компонента растворенного вещества может быть представлен как $d\mu'_i = k_B T d \ln x_i$, учитывая (1.1), находим [7]

$$d\sigma = -\frac{k_B T}{\nu} \sum_i dx_i \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{w_i(\xi)}{k_B T}\right) - 1 \right] d\xi. \quad (1.3)$$

Избыточная энергия w_i складывается из следующих вкладов [10,12,13]:

$$w_i(\xi) = e z_i \phi(\xi) + \frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{e^2 z_i^2}{4\xi} e^{-2\kappa\xi} + \frac{H_i}{\xi^3}. \quad (1.4)$$

Первый член в правой части (1.4) учитывает обусловленное присутствием межфазной поверхности изменение потенциала поля $\phi(\xi)$, создаваемого в точке ξ всеми остальными ионами в растворе (т.е. учитывает отличие потенциала $\phi(\xi)$ от самосогласованного потенциала Дебая-Хюккеля в объёмной части раствора [7]). Здесь e – величина элементарного электрического заряда, z_i – заряд иона i -того сорта в единицах элементарного заряда. Второй член связан с так называемой «силой изображения», действующей на ион в растворе с диэлектрической прони-

цаемостью ϵ вблизи границы с газовой средой с диэлектрической проницаемостью равной единице. Множитель $e^{-2\kappa\xi}$ учитывает дебаевское экранирование вследствие плоской стратификации ионов разного знака вблизи границы раздела раствор-газ, κ есть обратная дебаевская длина, определяемая соотношением

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{k_B T \epsilon v} \sum_j x_j z_j^2. \quad (1.5)$$

Последний член в правой части (1.4) представляет собой энергию поляризации иона в поле реакции двухфазной среды без учета электромагнитного запаздывания; H_i – константа Гамакера для иона сорта i (см. [12,13]). Заметим, что макроскопические выражения для второго и третьего вкладов в избыточную энергию (1.4) применимы при $\xi > d$, где d – расстояние от границы раздела фаз в несколько эффективных диаметров ионов.

Заметим, что уже для расстояний $\xi \geq 10 \text{ \AA}$ с хорошей точностью выполняется сильное неравенство

$$\exp\left(-\frac{w_i(\xi)}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{w_i(\xi)}{k_B T}. \quad (1.6)$$

Тогда интеграл по ξ в (1.1) и (1.3) можно разбить на две части:

$$\int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{w_i(\xi)}{k_B T}\right) - 1 \right] d\xi = D_i - \int_d^\infty \frac{w_i(\xi)}{k_B T} d\xi, \quad (1.7)$$

первая из которых, $D_i \equiv \int_0^d \left[\exp\left(-\frac{w_i(\xi)}{k_B T}\right) - 1 \right] d\xi$, зависит от концентраций x_i раствора довольно слабо в силу малости экспоненты в подынтегральной функции. Этой зависимостью будем в дальнейшем пренебрегать и считать D_i постоянным параметром.

С учетом (1.4) и (1.7) вклад потенциала $\phi(\xi)$ в (1.3) равен нулю в силу электронейтральности раствора. Поэтому явный вид этого потенциала оказывается несуществен для дальнейшего рассмотрения.

Произведя интегрирование в (1.3) с учетом (1.4) и (1.7), при $\kappa d \ll 1$ находим

$$d\sigma = \frac{(\epsilon-1)e^2}{4\epsilon(\epsilon+1)v} \sum_i \left(\ln \frac{1}{\kappa d} - \gamma_E \right) d(z_i^2 x_i) - \frac{1}{v} \sum_i \left(D_i - \frac{H_i}{2d^2} \right) dx_i, \quad (1.8)$$

где $\gamma_E = 0.5772...$ – постоянная Эйлера. В итоге заключаем, что дифференциальное соотношение (1.8) справедливо при условии электронейтральности и идеальности раствора и предполагает ввиду $kd \ll 1$ и (1.5) выполнение сильного неравенства

$$\left(\frac{4\pi e^2}{k_B T \epsilon \nu} \sum_j x_j z_j^2 \right)^{1/2} d \ll 1, \quad (1.9)$$

ограничивающего концентрацию раствора сверху сильнее, чем условие идеальности.

Первое слагаемое выражения, стоящего в правой части (1.8), с учетом (1.5) представляет собой полный дифференциал. Интегрируя (1.8) вдоль отрезка $(x_i)_t = x_i t$, $0 \leq t \leq 1$, учитывая, что величины H_i и D_i не зависят от концентраций x_i , получаем

$$\sigma - \bar{\sigma} = \frac{(\epsilon - 1)e^2}{8\epsilon(\epsilon + 1)\nu} \sum_i x_i z_i^2 \left[1 - \ln \left(\frac{4\pi e^2}{k_B T \epsilon \nu} d^2 \sum_j x_j z_j^2 \right) - 2\gamma_E \right] - \sum_i \left(k_B T \frac{D_i}{\nu} - \frac{H_i}{2\nu d^2} \right) x_i, \quad (1.10)$$

где $\bar{\sigma}$ – поверхностное натяжение чистого растворителя.

Для суммарной адсорбции Γ ионов всех сортов в поверхностном слое раствора имеем из (1.1) с учетом (1.4), (1.7) и условия электронейтральности

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i = \frac{(\epsilon - 1)e^2}{8k_B T \epsilon(\epsilon + 1)\nu} \sum_i x_i z_i^2 \left[\ln \left(\frac{4\pi e^2 d^2}{k_B T \epsilon \nu} \sum_j x_j z_j^2 \right) + 2\gamma_E \right] + \frac{1}{\nu} \sum_i \left(D_i - \frac{H_i}{2k_B T d^2} \right) x_i. \quad (1.11)$$

Последние слагаемые в правой части формул (1.10) и (1.11) линейны по концентрациям x_i и описывают отклонение от теории Онзагера-Самараса, которой соответствуют первые слагаемые в этих формулах.

В дальнейшем вместо величин σ и Γ удобнее пользоваться безразмерными поверхностным натяжением a и адсорбцией s :

$$a \equiv (36\pi\nu^2)^{1/3} \sigma / k_B T, \quad s \equiv (36\pi\nu^2)^{1/3} \Gamma. \quad (1.12)$$

Вводя безразмерные коэффициенты

$$A \equiv \frac{(36\pi)^{1/3}}{k_B T} \frac{(\epsilon - 1)e^2}{8\epsilon(\epsilon + 1)\nu^{1/3}}, \quad B_i \equiv \frac{4\pi e^2}{k_B T \epsilon \nu} d^2 \exp \left[\frac{8\epsilon(\epsilon + 1)}{(\epsilon - 1)e^2 z_i^2} \left(k_B T D_i - \frac{H_i}{2d^2} \right) + 2\gamma_E \right], \quad (1.13)$$

из (1.10) и (1.11) с учетом (1.12) получаем

$$a = \bar{a} + A \sum_i x_i z_i^2 \left[1 - \ln \left(B_i \sum_j x_j z_j^2 \right) \right], \quad (1.14)$$

$$s = A \sum_i x_i z_i^2 \ln \left(B_i \sum_j x_j z_j^2 \right), \quad (1.15)$$

где $\bar{\alpha}$ – безразмерное поверхностное натяжение чистого растворителя. В частности, для случая несимметричного электролита, диссоциирующего в растворе на ионы с зарядами $z_1 e$ и $-|z_2| e$, из (1.14) и (1.15) находим

$$\alpha = \bar{\alpha} + \tilde{A}x \left[1 - \ln(\tilde{B}x) \right], \quad (1.16)$$

$$s = \tilde{A}x \ln(\tilde{B}x), \quad (1.17)$$

где x – суммарная концентрация ионов,

$$\tilde{A} \equiv z_1 |z_2| A, \quad \tilde{B} \equiv z_1 |z_2| \left(B_1^{z_1} B_2^{|z_2|} \right)^{\frac{1}{z_1 + |z_2|}}. \quad (1.18)$$

2. УЧЕТ СПЕЦИФИКИ ИОНОВ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Как видно из формул (1.10) и (1.11), зависимость от природы растворенной соли в соотношениях для поверхностного натяжения и адсорбции на поверхности раствора должна проявляться посредством величин D_i и H_i и обусловлена учетом вклада энергии поляризации адсорбируемого иона в избыточную энергию w_i . Через такое влияние на поверхностное натяжение и адсорбцию ионов на поверхности зарождающихся капель водных растворов на ядрах конденсации из различных растворимых солей, может обнаруживаться специфика этих солей в процессе гетерогенной нуклеации в атмосфере.

Так как надежного аналитического представления избыточной энергии $w_i(\xi)$ при $\xi < d$ нет, будем в дальнейшем считать величину D_i эмпирической константой для ионов сорта i . Согласно [12] постоянная Гамакера H_i иона сорта i определяется соотношением

$$H_i \approx (n^2 - n_{air}^2) \alpha_i^*(0) \frac{\hbar \omega_i}{2\pi}, \quad (2.1)$$

где n и n_{air} – коэффициенты преломления воды и воздуха, $\hbar \omega_i / 2\pi$ – сродство электрона (ω_i – некоторая характерная частота для иона сорта i , соответствующая границе ультрафиолетового поглощения) для иона, $\alpha_i^*(0)$ – избыточная статическая поляризуемость иона сорта i в воде, определяемая как разность поляризуемостей иона и такого же объема воды. Таким образом, ионам, имеющим поляризуемость, большую, чем поляризуемость воды, соответствуют положительные значения постоянной Гамакера. Соответственно, такие ионы усиливают эффект по-

верхностной инактивности растворенного вещества, характерной для приближения Онзагера – Самараса без учета поляризуемости ионов. Возможна и обратная ситуация, когда поляризуемость ионов оказывается меньше поляризуемости молекул воды [12].

Уже из общих соотношений (1.1), (1.3) и (1.4) с учетом определения (1.5) и, в частности, из формул (1.10) и (1.11) видно, что в области малых концентраций растворов основным вкладом в поправку к величине поверхностного натяжения и в адсорбцию является вклад потенциала сил изображения. Этот вклад определяется только зарядами ионов, на которые диссоциируют молекулы растворенной соли и не зависит от специфики ионов. С ростом концентрации раствора относительный вклад потенциала сил изображения в правой части формулы (1.10) уменьшается, при этом относительный вклад последнего слагаемого, описывающего отклонения от теории Онзагера-Самараса, наоборот, увеличивается, причем прямо пропорционально концентрации. Поэтому можно ожидать, что при достаточно больших концентрациях раствора линейная зависимость поверхностного натяжения от концентрации станет доминирующей.

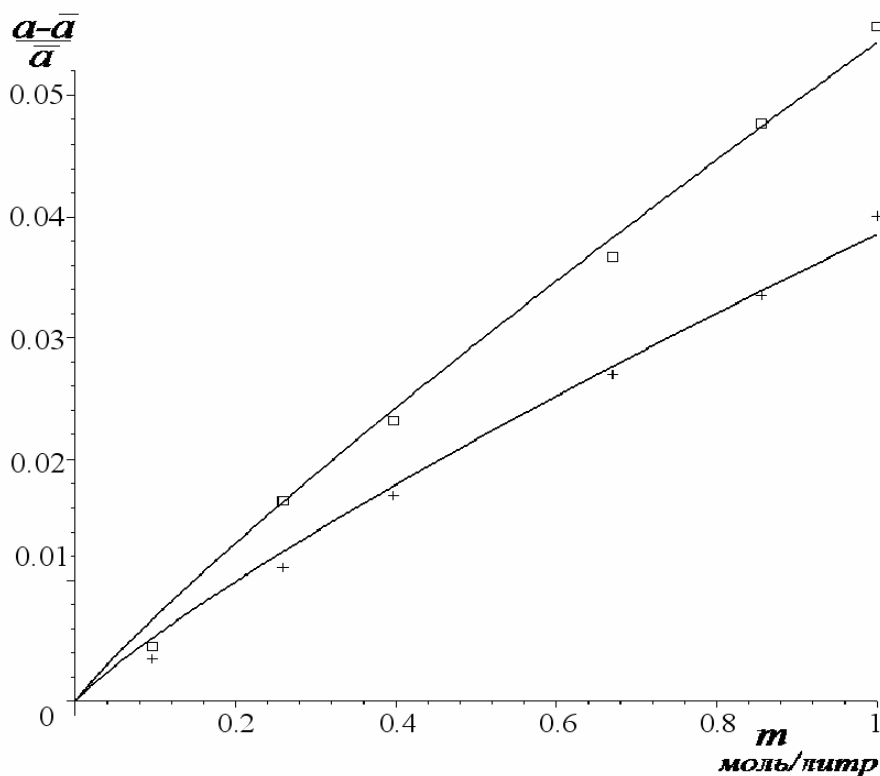


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора NaCl от концентрации соли в интервале от 0.01 до 1 моль/литр (интервал в полной относительной концентрации x ионов от 0.00036 до 0.036), рассчитанная с помощью (2.5) (штриховая линия), в приближении Онзагера-Самараса (сплошная линия), в приближении линейного закона Генри (пунктирная линия), по формуле Шмутцера (штрих-пунктир линия). Крестиками указаны экспериментальные значения из [14], квадратиками – экспериментальные значения из [15].

Оценим параметры задачи. Для воды как конденсата при $T = 300K$ имеем $\epsilon = 81$, размерное поверхностное натяжение в отсутствие растворенного вещества равно: $\bar{\sigma} = 73 \text{ дин/см}$, $v = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Соответственно с помощью первой из формул (1.12) получаем $\bar{\alpha} = 8.39$, а из первого из соотношений (1.13) для параметра A находим: $A = 1.34$. Тогда в согласии с первой из формул (1.18)

для водных растворов симметричных 1-1 и для несимметричных 2-1 электролитов получаем

$$\tilde{A}_{1-1} = 1.34, \tilde{A}_{2-1} = 2.68, \quad (2.2)$$

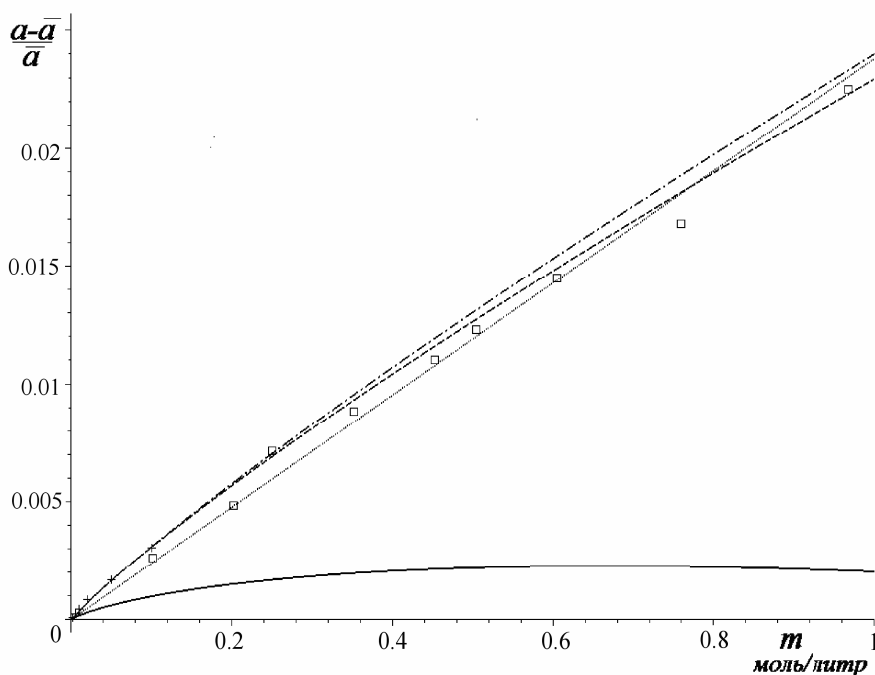


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов MgCl_2 и Na_2SO_4 (1-2 электролиты) от концентрации в интервале от 0.1 до 1 моль/литр (интервал в относительной концентрации x от 0.0036 до 0.036), рассчитанная с помощью (2.5). Квадратиками указаны экспериментальные значения для растворов MgCl_2 , крестиками – для растворов Na_2SO_4 .

где нижние индексы указывают на соответствующий тип электролита.

На рис.1 и 2 представлены экспериментальные данные [14-16] и расчетные кривые для зависимости относительных поправок к величине поверхностного натяжения водных растворов 1-1 электролита и несимметричных 2-1 электролитов от концентрации раствора, выраженной в молях на литр. На рис.1 приведены данные для областей очень малых [14] (крестики) и небольших [15,16]

(квадратики) концентраций водного раствора NaCl . Кроме того, дополнительно изображены кривые, соответствующие закону Генри (линейная зависимости от концентрации, пунктирная линия), приближению Онзагера-Самараса без учета поляризуемости ионов (сплошная линия), полуэмпирической формуле Шмутцера [14,16,17] (штрих-пунктирная линия), являющейся объединением закона Генри и приближения Онзагера-Самараса, формуле (1.16) с параметром $\tilde{A}_{1-1}=1.34$ и параметром \tilde{B}_{1-1} , определенным по методу наименьших квадратов с помощью экспериментальных данных (штриховая линия).

Из рис.1 видно, что приближение Онзагера-Самараса неплохо работает при очень малых концентрациях соли, однако с ростом концентрации оно становится все хуже и хуже. Приближение, основанное на линейном законе Генри, плохо работает в области очень малых концентраций, однако удовлетворительно описывает область относительно небольших концентраций. Аппроксимации Шмутцера и (1.16) показывают наилучший результат. Последнее находится в соответствии со сказанным в этом разделе о роли вклада потенциала поляризации ионов.

На рис. 2 представлена зависимость от концентрации раствора поправки к величине поверхностного натяжения водных растворов MgCl_2 и Na_2SO_4 . Расчеты были проведены по формуле

(1.16) с использованием второго из равенств (2.2) и параметром \tilde{B}_{2-1} , определенным по методу наименьших квадратов с помощью экспериментальных данных [15].

Согласно соотношению (1.16), общая аппроксимационная формула для поверхностного натяжения раствора электролита может быть записана как

$$(a - \bar{a})/\bar{a} = pm \ln(q/m), \quad (2.3)$$

где m – суммарная концентрация раствора, выраженная в молях на литр, p и q – параметры, зависящие от природы иона. Очевидно, m связана с безразмерной концентрацией x соотношением $m = \frac{\rho}{M} x$, где ρ – плотность растворителя, M – его молекулярный вес. Для водных растворов получаем $m = 0.018x$.

Сравнивая (2.3) с (1.16), видим, что параметры \tilde{A} и \tilde{B} связаны с параметрами p и q для бинарных водных растворов соотношениями

$$\tilde{A} = 466.11p, \quad \tilde{B} = 151.02/q. \quad (2.4)$$

В соответствии с (2.2) получим $p_{1-1} = 0.00287$ для 1-1 электролитов и $p_{2-1} = 0.00574$ для 2-1 электролитов.

Для водных растворов солей NaCl , Na_2SO_4 и MgCl_2 согласно данным на рис.1 и 2 имеем

$$\begin{aligned} (a_{\text{NaCl}} - \bar{a})/\bar{a} &= 0.00285 \cdot m \cdot \ln(3243.48/m), \\ (a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \bar{a})/\bar{a} &= 0.00574 \cdot m \cdot \ln(845/m), \\ (a_{\text{MgCl}_2} - \bar{a})/\bar{a} &= 0.00574 \cdot m \cdot \ln(13336/m). \end{aligned} \quad (2.5)$$

С учетом (2.4) и (1.16) получаем

$$\begin{aligned} a_{\text{NaCl}} &= \bar{a} + 1.34x [1 - \ln(0.0467x)], \\ a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= \bar{a} + 2.68x [1 - \ln(0.179x)], \\ a_{\text{MgCl}_2} &= \bar{a} + 2.68x [1 - \ln(0.0113x)]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Экспериментальные данные [15,16] показывают, что соотношения вида (2.3) (и, соответственно с учетом (2.4), вида (1.16)) применимы даже и при более высоких концентрациях растворов, чем позволяемые неравенством (1.9).

3. ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ

Соотношения (1.16) и (1.17) были получены для системы с плоской межфазной поверхностью раздела. Оценим их применимость для сферической капли раствора электролита, имеющей радиус кривизны R .

Для сферической поверхности изменяется вид зависимости избыточной энергии иона $w_i(\xi)$ от удаления ξ от границы раздела фаз. Решая уравнение Пуассона для отдельного иона, находящегося в капле с диэлектрической проницаемостью ϵ на расстоянии ξ по нормали от сферической границы этой капли с газовой фазой с диэлектрической проницаемостью равной единице, нетрудно показать, что вместо вклада

$$w_i^{(ifp)}(\xi) = \frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{e^2 z_i^2}{4\xi} e^{-2\kappa\xi} \quad (3.1)$$

в выражение (1.4) для $w_i(\xi)$ при плоской поверхности раздела, вклад в избыточную по отношению к объемной части капли энергию иона, связанный с «силами изображения», примет вид

$$w_i^{(ifs)}(\xi) = \frac{(\epsilon - 1)}{2\epsilon R} e^2 z_i^2 \left(\sum_{l=1}^{\infty} \frac{l+1}{\epsilon l + l + 1} \left(1 - \frac{\xi}{R}\right)^{2l} \right) e^{-2\kappa\xi} \quad (3.2)$$

(при этом множитель $\exp(-2\kappa\xi)$ по-прежнему описывает дебаевское экранирование, но только теперь оно происходит вследствие концентрической стратификации ионов разного знака вблизи сферической границы раздела раствор-газ). Проводя суммирование в (3.2) с учетом сильного неравенства $\epsilon \gg 1$, в качестве аналитической аппроксимации $w_i^{(ifsa)}(\xi)$ для интересующего нас вклада находим

$$w_i^{(ifsa)}(\xi) = \frac{e^2 z_i^2}{2R\epsilon} \left\{ \frac{(1 - \xi/R)^2}{\xi/R(2 - \xi/R)} - \ln \left[\frac{\xi(2 - \xi/R)}{R} \right] \right\} e^{-2\kappa\xi} \quad (3.3)$$

На рис.3 построены зависимости отношений $w_i^{(ifs)}(\xi)/w_i^{(ifp)}(\xi)$ и $w_i^{(ifsa)}(\xi)/w_i^{(ifp)}(\xi)$ от относительного удаления ξ/R по нормали от границы капли, рассчитанные по формулам (3.1)–(3.3). При конечной толщине диффузного электрического слоя рассматриваемый на рис.3 интервал значений ξ/R соответствует переходу от очень больших ($\xi/R \approx 0$) к малым ($\xi/R \lesssim 1$) каплям. Видим, что точность аналитической аппроксимации (3.3) – достаточно высокая (относительная погрешность не превосходит 4%). Как будет показано ниже в разделе 6, для рас-

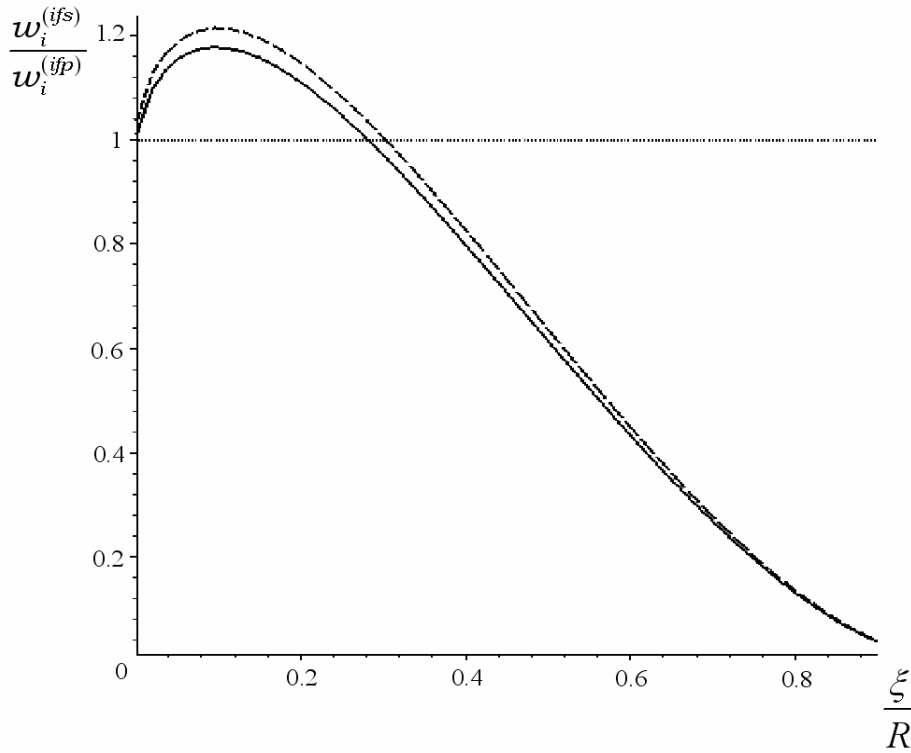


Рис. 3. Зависимости $w_i^{(ifs)}(\xi)/w_i^{(ifp)}(\xi)$ и $w_i^{(ifsa)}(\xi)/w_i^{(ifp)}(\xi)$ от относительного расстояния ξ/R до границы раздела фаз. Пунктирная линия отвечает плоской границе, сплошная линия – отношению $w_i^{(ifs)}(\xi)/w_i^{(ifp)}(\xi)$, рассчитанному по формулам (3.1) и (3.2) при сферической границе, штриховая линия – отношению $w_i^{(ifsa)}(\xi)/w_i^{(ifp)}(\xi)$, рассчитанному по формулам (3.1) и (3.3) при сферической границе.

уже сделанных приближений (в частности, при использовании линеаризации (1.6)) в дальнейшем мы будем им пренебрегать.

4. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОНДЕНСАТА В КАПЛЕ И ВЫСОТА АКТИВАЦИОННОГО БАРЬЕРА НУКЛЕАЦИИ

Рассмотрим теперь каплю, содержащую v молекул конденсата (например, воды). Пусть капля образовалась на полностью растворившемся в ней однокомпонентном ядре конденсации из v_n молекул неорганической соли, которые при диссоциации в растворе внутри капли дали iv_n ионов (в случае симметричного электролита $i=2$, а в случае несимметричного – $i>2$). При разбавленности раствора безразмерный химический потенциал b_v молекул конденсата в капле, отсчитанный от значения при плоской границе раздела конденсат – пар, может быть записан [18,19] в виде

$$b_v = -x + (2/3)av^{-1/3}, \quad (4.1)$$

смаатриваемых капель выполнено неравенство

$$R \geq 10 \frac{1}{\kappa}.$$

В силу дебаевской экранировки (благодаря множителю

$$\exp(-2\kappa\xi))$$

вклад в адсорбцию, аналогичный

интегралу во втором слагаемом правой части (1.7)

для плоского случая, даст

тогда лишь область значений

$$\xi/R \leq 0.05.$$

Как видно из рис.3, различие

между $w_i^{(ifs)}(\xi)$,

$w_i^{(ifsa)}(\xi)$ и $w_i^{(ifp)}(\xi)$ в

этой области значений

ξ/R не слишком велико

(меньше 15%), и с учетом

где, как и в предыдущих разделах, x – полная относительная концентрация всех ионов в растворе. Первое слагаемое в правой части (3.1) обусловлено осмотическим давлением в растворе, а второе слагаемое – капиллярным давлением под сферической поверхностью капли. В соотношении (4.1) пренебрегается межионным взаимодействием в объёмной части капли, учет которого привел бы к появлению положительного слагаемого в правой части (4.1), пропорционального суммарной концентрации x в степени $3/2$. Кроме этого, будем пренебрегать в (4.1) зависимостью поверхностного натяжения a от кривизны поверхности. Как увидим в последнем разделе, сделанные упрощения предполагают рассмотрение достаточно больших капель. Это позволяет нам в дальнейшем использовать в (4.1) и в вытекающих из него соотношениях уравнение (1.16) для зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора при плоской границе между жидкостью и паром, применяя подход, развитый в термодинамике нуклеации на растворимых ядрах в [18,19].

Уравнение баланса вещества солевой частицы, растворившейся в капле, представим как

$$x = i v_n v^{-1} - s v^{-1/3}. \quad (4.2)$$

Учтем также, что в рассматриваемом случае уравнение адсорбции Гиббса, как видно из (1.16) и (1.17), принимает вид:

$$\partial a / \partial x = -s / x. \quad (4.3)$$

В [18,19] было показано, что важную роль в термодинамике нуклеации на растворимых ядрах играют экстремумы химического потенциала конденсата в капле как функции размера капли. В частности, максимум b_v определяет пороговые значения химического потенциала и пересыщения пара, выше которых процесс нуклеации на растворимых ядрах протекает безбарьерным образом.

Дифференцируя далее обе части (4.1) по v с учетом (4.2) и (4.3), используя равенства

$$\frac{\partial a}{\partial v} = \frac{\partial a}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial v}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial s}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial v} \quad (4.4)$$

(вытекающие из того, что поверхностное натяжение и адсорбция согласно (1.16) и (1.17) зависят только от концентрации x) и переходя в точке максимума химического потенциала b_v при $v = v_0$ к величине ζ , модуль которой совпадает с относительной долей адсорбированного вещества солевой частицы при экстремуме, определяемой как

$$\zeta = s v_0^{2/3} / (i v_n), \quad (4.5)$$

из уравнения $\partial b_v / \partial v|_{v=v_0} = 0$ с учетом (4.1) – (4.4) при $v = v_0$ получаем уравнение

$$(3 - \zeta)^2 - \left(1 - \zeta + \frac{\partial \ln s}{\partial \ln x} \zeta\right) \frac{2a}{s} \zeta = 0. \quad (4.6)$$

Решая (3.6) как квадратное уравнение на ζ , учитывая (1.17) и то, что ζ , как и адсорбция s , в случае ионов неорганических солей неположительная величина и равна нулю при $s = 0$, находим

$$\zeta = \frac{-(a + 3s) + \sqrt{a^2 + 6as + 18as / \ln(\tilde{B}x)}}{2a / \ln(\tilde{B}x) - s}. \quad (4.7)$$

Ввиду (1.16) и (1.17) решение (4.7) в явном виде определяет зависимость величины ζ от суммарной концентрации ионов x при максимуме химического потенциала конденсата. Так как из (4.1), (4.2) и (4.4) непосредственно вытекают соотношения:

$$b_v|_{v=v_0} = (s/\zeta)^{3/2} (iv_n)^{-1/2} (2\zeta a / 3s + \zeta - 1), \quad (4.8)$$

$$v_0 = (s/\zeta)^3 (1 - \zeta)^3 / x^3, \quad (4.9)$$

$$v_n = (s/\zeta)^3 (1 - \zeta)^2 / ix^2, \quad (4.10)$$

то с помощью (4.7) определена явная зависимость от концентрации при химического потенциала конденсата в капле величин $b_v|_{v=v_0}$, v_0 и v_n . Фактически соотношения (4.7)–(4.10) совместно с (1.16) и (1.17) уже содержат общее решение термодинамической задачи об условиях безбарьерной нуклеации на растворимых солевых ядрах конденсации, причем безотносительно к поверхностной активности образующихся при растворении ядра конденсации ионов.

При значениях химического потенциала пара $b > b_{th} \equiv b_v|_{v=v_0}$ (и, соответственно, при пересыщениях пара выше порогового значения), процесс зарождения капель на растворимых солевых частицах не требует энергии активации. Интенсивность нуклеации при пересыщениях пара ниже порогового пересыщения характеризуется высотой активационного барьера нуклеации. Обозначим высоту барьера как ΔF и будем выражать ее в единицах $k_B T$. Для определения ΔF достаточно рассмотреть узкую предпороговую область метастабильности пара, лежащую чуть ниже значения b_{th} , в которой химический потенциал пара b можно задать как

$b = b_{th}(1 - \varepsilon)$, где $\varepsilon > 0$ и $\varepsilon \ll 1$ при макроскопичности ядер конденсации. Тогда для высоты активационного барьера имеет место соотношение [18,19]

$$\Delta F = \frac{4}{3} \varepsilon^{3/2} b_{th}^{3/2} \left(\frac{2}{|\partial^2 b / \partial v^2|_{v=v_0}} \right)^{1/2}. \quad (4.11)$$

Таким образом, для того, чтобы описать термодинамику барьерного и безбарьерного зарождения капель, достаточно знать величины b_0 и $|\partial^2 b_v / \partial v^2|_{v=v_0}$ как функции параметров задачи.

Чтобы найти $|\partial^2 b_v / \partial v^2|_{v=v_0}$, продифференцируем обе части (4.1) по v дважды. Поступая далее также, как и при выводе (4.6), получаем

$$\begin{aligned} \partial^2 b_v / \partial v^2 \Big|_{v=v_0} = & -\frac{4}{27} \left(\frac{s}{\zeta} \right)^{7/2} \frac{a (i v_n)^{-7/2}}{(3-\zeta)^2} \left\{ (3-\zeta)(3+2\zeta) - 2 \frac{a}{s} \zeta^2 - \right. \\ & \left. - 2 \left(\frac{a}{s} \right)^2 \frac{\zeta^3}{(3-\zeta)} \frac{\partial \ln s}{\partial \ln x} \left(\frac{\partial \ln s}{\partial \ln x} - 1 \right) - 2 \left(\frac{a}{s} \right)^2 \frac{\zeta^3}{(3-\zeta)} \frac{\partial^2 \ln s}{(\partial \ln x)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Выражение (4.12) дополняет систему соотношений (4.7)–(4.10) для анализа условий барьерной нуклеации на растворимых солевых ядрах конденсации.

5. ПРИБЛИЖЕНИЕ МАЛОСТИ АДСОРБЦИИ

Упростим решение (4.7), предполагая выполненным сильное неравенство $|s|/\bar{a} \ll 1$, что, как показывают численные оценки по (1.16) и (1.17), обычно имеет место даже при относительно больших концентрациях водных растворов неорганических солей. Учитывая соотношения (1.16), (1.17) и проводя разложение по малому параметру $|s|/\bar{a} \ll 1$ в (4.7), с точностью до членов второго порядка находим

$$\zeta = \frac{9 \tilde{A} x \ln \tilde{B} x}{2 \bar{a}} \left[1 - \frac{\tilde{A} x}{2 \bar{a}} (4 \ln \tilde{B} x + 11) \right]. \quad (5.1)$$

Как видно из (1.16) и (1.17), сильное неравенство $|s|/\bar{a} \ll 1$ будет выполнено, если выполнено неравенство

$$\left| \frac{\tilde{A} x \ln \tilde{B} x}{\bar{a}} \right| \ll 1. \quad (5.2)$$

Подставляя (5.1) в (4.10), с той же точностью находим соотношения, связывающие v_n и x в точке экстремума химического потенциала конденсата:

$$v_n = \left(\frac{2\bar{a}}{9} \right)^3 \frac{1}{ix^2} \left[1 - \frac{3\tilde{A}x}{2\bar{a}} (2 \ln \tilde{B}x - 11) \right], \quad (5.3)$$

$$x = \left(\frac{2\bar{a}}{9} \right)^{3/2} \frac{1}{(iv_n)^{1/2}} \left[1 - \frac{\tilde{A}}{6} \left(\frac{2\bar{a}}{9iv_n} \right)^{1/2} \left(\ln \frac{8\tilde{B}^2\bar{a}^3}{729iv_n} - 11 \right) \right]. \quad (5.4)$$

Подставляя далее (5.1) и (5.4) в (4.9) и (4.8), находим зависимость от v_n для v_0 и максимума $b_v|_{v=v_0}$ химического потенциала конденсата с точностью до членов второго порядка:

$$v_0 = \left(\frac{9iv_n}{2\bar{a}} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{\tilde{A}}{3} \left(\frac{2\bar{a}}{9iv_n} \right)^{1/2} \left(\frac{5}{2} \ln \frac{8\tilde{B}^2\bar{a}^3}{729iv_n} - 11 \right) \right], \quad (5.5)$$

$$b_v|_{v=v_0} = 2 \left(\frac{2\bar{a}}{9} \right)^{3/2} \frac{1}{(iv_n)^{1/2}} \left[1 + \frac{\tilde{A}}{12} \left(\frac{2\bar{a}}{9iv_n} \right)^{1/2} \left(4 + \ln \frac{8\tilde{B}^2\bar{a}^3}{729iv_n} \right) \right]. \quad (5.6)$$

Остановимся подробнее на соотношении (5.6). Учтем, что число v_n молекул соли в сферическом ядре конденсации связано с радиусом R_n ядра соотношением:

$$R_n = \left(\frac{3v_n v_n}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (5.7)$$

где v_n – объем, приходящийся на одну молекулу соли в ядре. Переходя в правой части (5.6) от переменной v_n к переменной R_n , принимая во внимание равенство $b_{th} \equiv b_v|_{v=v_0}$ и выражение для безразмерного химического потенциала пара

$$b = \ln(1 + \xi) \quad (5.8)$$

как функции пересыщения пара ξ , запишем

$$\ln(1 + \xi_{th}) = 2 \left(\frac{2\bar{a}}{9R_n} \right)^{3/2} \left(\frac{3v_n}{4\pi i} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{\tilde{A}}{12} \left(\frac{\bar{a}v_n}{6\pi i R_n^3} \right)^{1/2} \left(4 + \ln \frac{2\tilde{B}^2\bar{a}^3 v_n}{241\pi i R_n^3} \right) \right]. \quad (5.9)$$

Полагая в (4.9) формально $\tilde{A} = 0$, получаем $\ln(1 + \xi_{th}) = 2 \left(\frac{2\bar{a}}{9R_n} \right)^{3/2} \left(\frac{3v_n}{4\pi i} \right)^{1/2}$, что представляет

собой формулу Кёлера для порогового пересыщения пара при безбарьерной нуклеации на растворимых ядрах из неорганических солей в пренебрежение адсорбцией.

Перейдем к рассмотрению критических значений химического потенциала и пересыщений пара при барьерной нуклеации. Подставляя (1.16), (1.17), (5.1) и (5.4) в (4.12), с точностью до членов второго порядка находим

$$\left. \frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2} \right|_{v=v_0} = -\frac{2}{3} \left(\frac{2\bar{a}}{9} \right)^{9/2} \frac{1}{(iv_n)^{7/2}} \left[1 + \frac{\tilde{A}}{3} \left(\frac{2\bar{a}}{9iv_n} \right)^{1/2} \left(2 \ln \frac{8\tilde{B}^2 \bar{a}^3}{729iv_n} + 9 \right) \right]. \quad (5.10)$$

Выразим отклонение ϵ критического значения химического потенциала пара от порогового значения как функцию высоты ΔF активационного барьера и v_n . Используя (5.6) и (5.10), из (4.11) получаем

$$\epsilon = \frac{3^{1/3}}{8} \left(\frac{2\Delta F}{iv_n} \right)^{2/3} \left[1 + \frac{\tilde{A}}{108} \left(\frac{2\bar{a}}{iv_n} \right)^{1/2} \left(5 \ln \frac{8\tilde{B}^2 \bar{a}^3}{729iv_n} + 24 \right) \right], \quad (5.11)$$

где $\bar{\epsilon} = \frac{3^{1/3}}{8} \left(\frac{2\Delta F}{iv_n} \right)^{2/3}$ представляет собой отклонение критического значения химического потенциала в отсутствие адсорбции. Заметим здесь, что само пороговое значение b_{th} , относительно которого определен сдвиг ϵ , отличается при заданных ΔF и v_n от порогового значения \bar{b}_{th} , относительно которого определен сдвиг $\bar{\epsilon}$.

6. ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установим границы применимости формул (5.6) и (5.11) для зависимостей порогового значения химического потенциала пара и критических пересыщений пара от числа молекул в ядре конденсации. Эти границы, очевидно, должны быть связаны с условиями применимости исходного соотношения (4.1). В частности, соотношение (4.1) требует, чтобы было выполнено условие

$$x \ll 1 \quad (6.1)$$

разбавленности раствора. Как видно из (5.4) в главном порядке условие (6.1) будет обеспечено при выполнении сильного неравенства

$$v_n^{1/2} \gg \frac{(2\bar{a})^{3/2}}{3^3 i^{1/2}}. \quad (6.2)$$

Заметим теперь, что ввиду (5.4) условие (5.2) применимости разложения по малой адсорбции выполнено при

$$\frac{\tilde{A}}{9} \left(\frac{2\bar{a}}{9iv_n} \right)^{1/2} \left| \ln \frac{8\tilde{B}^2\bar{a}^3}{729iv_n} \right| \ll 1, \quad (6.3)$$

что также, как и (6.2), ограничивает доступные теории значения числа v_n молекул соли в капле (а ввиду (5.7) и радиус R_n солевых частиц). При характерных значениях параметров задачи для водного раствора 1-1 электролита, рассмотренных в разделе 2, т.е. при $i = 2$, $\bar{a} = 8.39$, $\tilde{A} = 1.34$, $\tilde{B} = 0.0467$ (для NaCl) неравенства (6.2) и (6.3) выполнены примерно с одинаковой силой при $v_n \geq 250$. Как следует из (5.4), при $v_n \geq 250$ концентрация x раствора в капле, отвечающей максимуму химического потенциала конденсата, удовлетворяет неравенству $x \leq 0.1$. Тогда же, согласно (5.5) и равенству $R_0 = (3v_0/(4\pi))^{1/3}$, отвечающая максимуму химического потенциала капля имеют радиус $R_0 \geq 50 \overset{\circ}{A}$. Дебаевская длина $1/\kappa$ при этом согласно (1.5) не превосходит $2 \overset{\circ}{A}$. Как следует из (5.4), с ростом v_n концентрация x в каплях, отвечающих экстремуму химического потенциала конденсата, убывает в главном порядке как $v_n^{-1/2}$. Тогда согласно (1.5) дебаевская длина будет расти с ростом v_n как $v_n^{1/4}$. При этом согласно (5.5) число v_0 молекул конденсата в капле растет как $v_n^{3/2}$, и соответственно радиус капли R_0 растет как $v_n^{1/2}$, опережая рост дебаевской длины. Все это подтверждает сделанное в разделе 3 предположение об относительной малости дебаевской длины для интересующих нас капель.

Заметим, что при $250 \leq v_n \leq 3000$ и согласно (5.4) при $0.1 \geq x \geq 0.03$ может нарушаться или выполняться на пределе сильное неравенство (1.9). Как уже отмечалось в разделе 2, соотношения вида (1.16) и (1.17), использовавшиеся в разделах 4 и 5, применимы даже и при более высоких концентрациях раствора, чем позволяемые неравенством (1.9).

Соотношения (4.1) и (4.2) требуют также выполнение условия полного растворения ядра конденсации в капле, которое имеет вид [19]

$$x_\infty > \frac{2\bar{\sigma}v}{R_n k_B T} \exp \left\{ -\frac{2\sigma_n v_n}{R_n k_B T} \right\} \left(1 - \left(\frac{2}{9} \frac{6\bar{\sigma}v_n}{R_n k_B T} \right)^{1/2} \right). \quad (6.4)$$

Здесь x_∞ – концентрация насыщения раствора вещества ядра конденсации в конденсате (растворимость соли), v_n и σ_n – соответственно молекулярный объем и поверхностное натяжение вещества ядра конденсации в твердом состоянии на границе с раствором в конденсате. Как видно из рис. 4, представляющего зависимость правой части (6.4) от радиуса ядра конденсации при характерных значениях параметров раствора и ядра ($T = 300K$, $\bar{\sigma} = 73 \text{ дин/см}$, $v = 3 \cdot 10^{-23}$

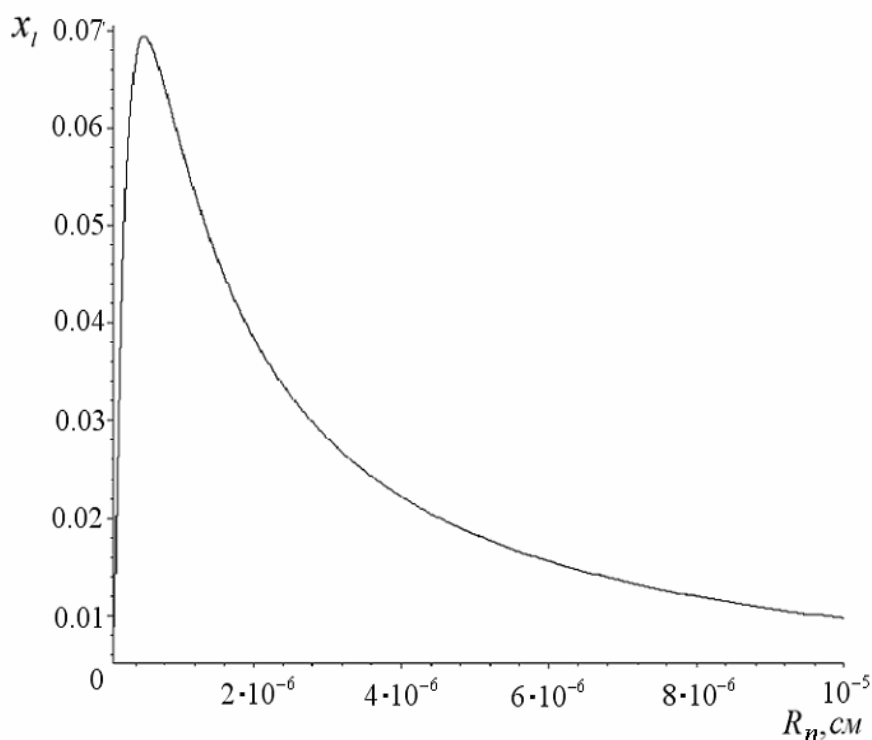


Рис.4. Зависимость предельного значения x_l , определяемого правой частью неравенства (6.4), концентрации насыщения объёмного раствора от радиуса ядра конденсации из NaCl.

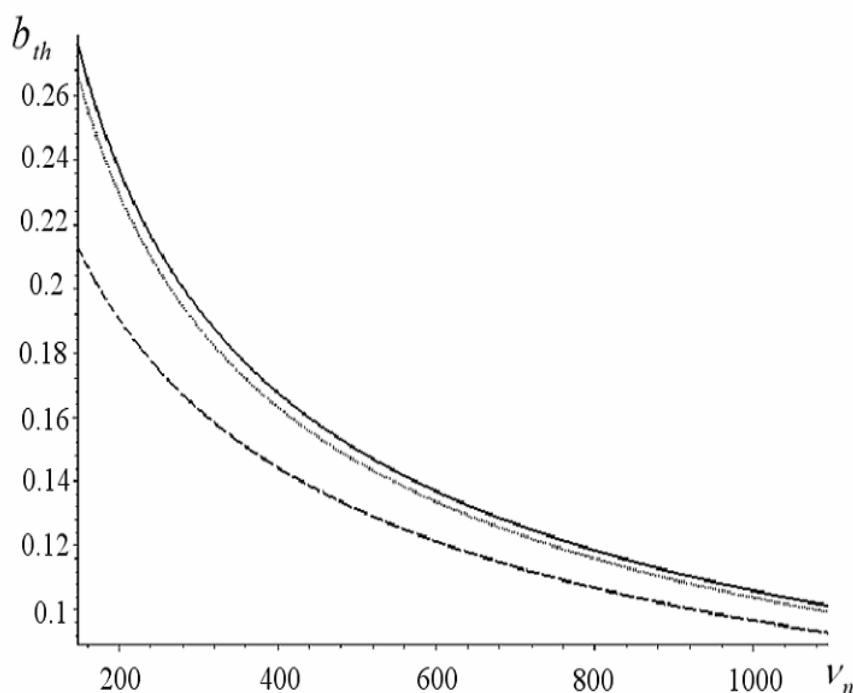


Рис. 5 Зависимость порогового значения химического потенциала пара от размера ядра конденсации из NaCl, рассчитанная с помощью (5.6) (пунктирная линия), по формуле Келера (сплошная линия), в приближении закона Генри (штриховая линия).

см^3 , $\sigma_n = 200 \text{ дин/см}$, $v_n = 4.5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$) предположение о полном растворении ядра в капле оправдано для ядер конденсации из сильных электролитов во всем диапазоне обсуждаемых размеров ядер, если растворимость соли удовлетворяет неравенству $x_\infty > 0.07$. Это так, например, в случае частиц NaCl, Na_2SO_4 и MgCl_2 .

На рис.5 представлена зависимость химического потенциала пара $b_{th} = b_v|_{v=v_0}$ от размера ядер конденсации из NaCl, построенная по формуле (5.6). Дополнительно приведены кривые, соответствующие формуле Келера, не учитывающей адсорбцию растворенного вещества на поверхности капли, и зависимость, полученная в предположении выполнения линейного закона Генри. Видим, что различия между кривыми практически исчезают с ростом размера ядер конденсации.

На рис.6 построены зависимости отклонения ϵ критического значения химического

потенциала пара от порогового значения как функция размера ядер конденсации из NaCl, по-

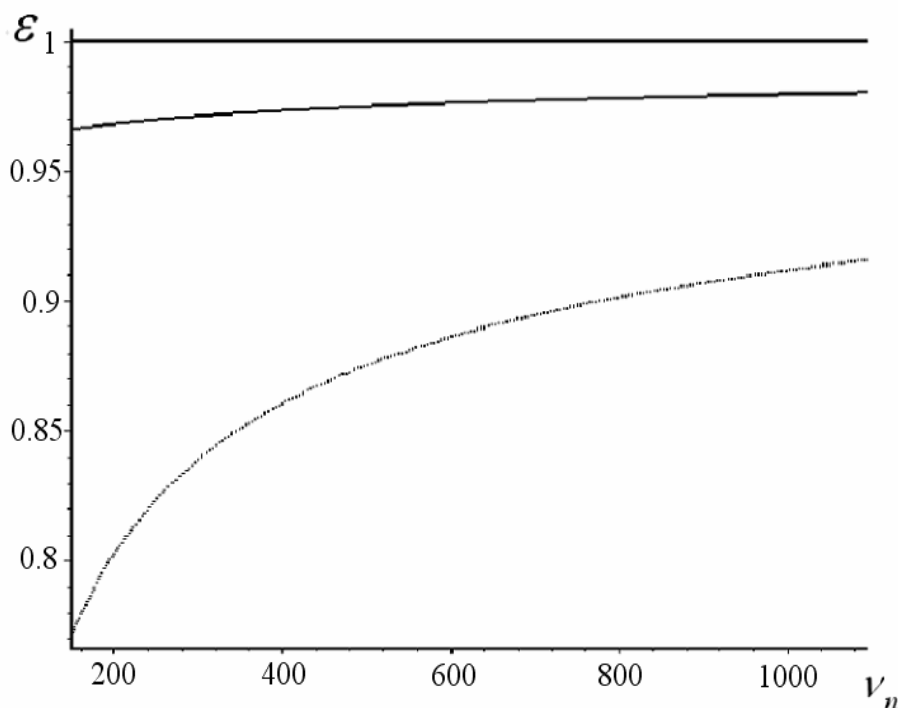


Рис. 6. Зависимость отклонения критического значения химического потенциала пара от порогового значения как функция размера ядра конденсации из $NaCl$, рассчитанная с помощью (5.11) (сплошная линия), в приближении закона Генри (пунктирная линия).

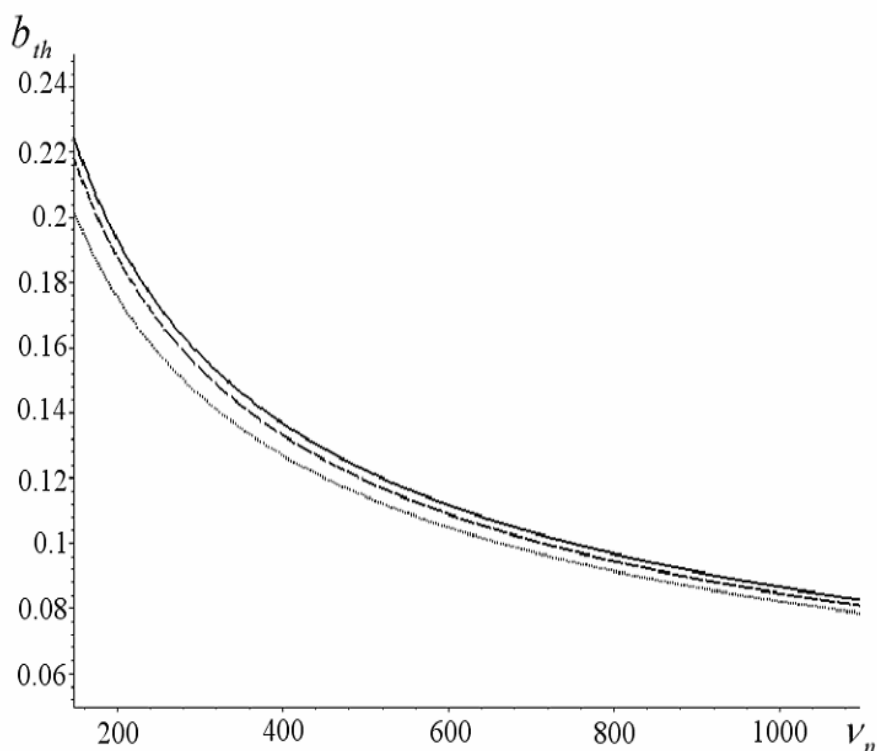


Рис. 7. Зависимость порогового значения химического потенциала пара от размера ядер конденсации из $MgCl_2$ и Na_2SO_4 , рассчитанная с помощью (5.6) (пунктирная линия - $MgCl_2$, штриховая линия - Na_2SO_4) и в пренебрежении адсорбцией (сплошная линия, 2-1 электролит).

строенная по формуле (5.11) и соответствующая линейному закону Генри. Видим, что и в этом случае зависимость, соответствующая линейному закону Генри, предполагает большую относительную поправку.

Рис.7 и 8 представляют аналогичные зависимости для капель, конденсирующихся на ядрах из сильных 2-1 электролитов Na_2SO_4 и $MgCl_2$. Дополнительно на рис.7 построена зависимость, не учитывающая адсорбцию растворенного вещества, полученная для 2-1 электролита. Видим, что поправки к величине химического потенциала имеют такой же порядок, как и поправки к величине поверхностного натяжения растворов веществ ядер. Из рис.8 видно, что различия в кинетике нуклеации при этом могут быть более заметными.

Заметим, что на практике приходится иметь дело с зависимостями термодинамических величин не от количества молекул в ядре конденсации, а от радиуса ядра.

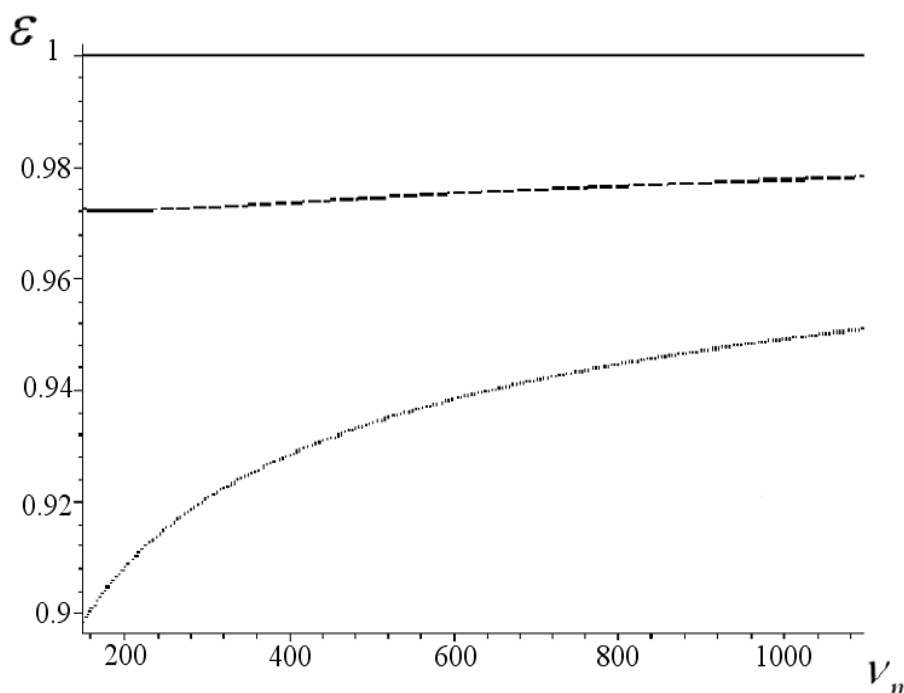


Рис. 8. Зависимость отклонения критического значения химического потенциала пара от порогового значения как функция размера ядер конденсации из MgCl_2 (пунктирная линия) и из Na_2SO_4 (штриховая линия).

В этой ситуации разные соли проявляют свою специфику прежде всего через различия в плотности вещества солевых частиц. Последнее находится в согласии с результатами, полученными в [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Университеты России - Фундаментальные исследования» (проект UR. 01.01.042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohler H. *The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets*// Trans. Faraday Soc. 1936. V.32. n.8. P.1152-1161.
2. Dufour L., Defay R. *Thermodynamics of Clouds*. New York and London: Academic Press, 1963.
3. Лактионов А. Г. *Равновесная гетерогенная конденсация*. Л.: Гидрометеиздат, 1988.
4. Herber H.E., Hoppel W.A., Wojciechowski T.A. *Experimental verification of the theoretical relationship between size and critical supersaturation of salt nuclei*// J. Atmosf.Sci. 1977. V.34. n.11.P.1836–1841.
5. Wagner C.// Phys. Z. 1924. B.25. S.474.
6. Onsager L., Samaras N.N.T. *The surface tension of Debye-Hückel electrolytes*// J.Chem. Phys. 1934. V.2. P.527-536.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика*. М.: 1976. Наука. С.571.
8. Buff F.P., Stillinger F.H., Jr. *Surface Tension of Ionic Solutions*//J. Chem. Phys. 1956. V.25. n.2. P. 312-318.
9. Groenewald J. *Surface free energy of electrolytes near curved interfaces*// J. Chem. Phys. 1997. V.107. n.22. P.9668–9676.
10. Levin Y. *Interfacial tension of electrolyte solutions*// J. Chem. Phys. 2000, 113, p. 9722 – 9723.

11. Ninham B.W., Kurihara K., Vinogradova O.I. *Hydrophobicity, specific ion adsorption and reactivity*.// Colloids and Surfaces. A. 1997. V. 123-124. P.7 – 12.
12. Ninham B.W., Yaminsky V. *Ion binding and ion specificity: the Hofmeister effect and Onsager and Lifshitz theories*// Langmuir 1997. V. 13. P. 2097 – 2108.
13. Böstrom M., Williams D.R.M., Ninham B.W. *Surface tension of electrolytes: specific ion effects explained by dispersion forces*// Langmuir 2001, 17, p. 4475 – 4478.
14. Randles J.E.B. *The Interface Between Aqueous Electrolyte Solutions and the Gas Phase*./ in “*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*”, Eds. Delahay and Tobias // Interscience. 1963. P.1-30.
15. Weissenborn P.K., Pugh R.J. *Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Stability, and Bubble Coalescence*.// J. Coll. Int. Sci. 1996. V.184. P.550-563
16. Aveyard R., Saleem S.M. *Interfacial Tensions at Alkane-Aqueous Electrolyte Interfaces*.//J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1976. V.72. P.1609–1617.
17. Schmutzer E. //Z. phys. Chem. 1955. V.204. p.131.
18. 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. № 1. С. 99.
19. 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.