

Г. А. МАРТЫНОВ, В. М. МУЛЛЕР

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ КОАГУЛЯЦИИ С УЧЕТОМ РАСПАДА ОБРАЗУЮЩИХСЯ АГРЕГАТОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 10 IV 1972)

1. Нами было качественно установлено ⁽¹⁾, что процессы распада агрегатов играют очень важную роль в механизме агрегативной устойчивости. В настоящей статье мы попытаемся дать количественный анализ проблемы устойчивости с учетом распадов. Для этого рассмотрим пространственно однородную дисперсную систему, содержащую n_k агрегатов сорта k в единице объема (индекс 1, 2, ∞ указывает на число «элементарных» частиц в агрегате). Если предположить, что все агрегаты движутся хаотически и что n_k не очень велики, то число слипаний агрегатов сорта i и j в один агрегат сорта $i + j$ можно записать в виде $a_{ij}n_i n_j$, а число распадов агрегата $i + j$ на «осколки» i и j — в виде $b_{ij}n_{i+j}$ (здесь a_{ij} и b_{ij} — коэффициенты агрегации и распада, симметричные относительно перестановки индексов i и j).

Соответственно элементарный поток (в пространстве размеров агрегатов) из состояний i и j в состояние $i + j$ будет равен ⁽¹⁾

$$\psi_{ij} = a_{ij}n_i n_j - b_{ij}n_{i+j}. \quad (1)$$

Зная ψ_{ij} , можно записать уравнения баланса числа агрегатов в виде

$$\dot{n}_k(t) = \Psi_{\rightarrow k}(t) - \Psi_{k \rightarrow}(t), \quad k = 1, 2, \dots, \infty, \quad (2)$$

где $\dot{n}_k = dn_k / dt$, t — время и

$$\Psi_{\rightarrow k} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \psi_{i, k-i}(t) \quad (3)$$

— полный поток в состояние k из всех возможных состояний с $i < k$, а

$$\Psi_{k \rightarrow} = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{k, i}(t) \quad (4)$$

— полный поток из состояния k во все высшие состояния с $i > k$.

Уравнения (2) построены таким образом, что полное число «элементарных» частиц в единице объема постоянно, т. е.

$$n_0(t) = \sum_{k=1}^{\infty} k n_k(t) = \text{const}. \quad (5)$$

Суммируя (2) по всем k , получим

$$\dot{n}(t) = -\frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{\infty} \psi_{ij}(t), \quad (6)$$

где $n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} n_k(t)$ — полное число агрегатов в единице объема.

Предположение об автономности агрегатов, позволяющее записать вероятность их распада в виде $b_{ij}n_{i+j}$, и предположение о хаотичности движения агрегатов как целого, благодаря которому вероятность их столкновения равна $a_{ij}n_i n_j$, справедливы для ансамбля частиц любой формы и структуры. Поэтому с помощью (1)–(6) можно описывать процессы образования новой фазы как в молекулярно-дисперсных (газы, растворы), так и в коллоидно-дисперсных (золи, эмульсии, суспензии) системах*. В частности, при $a_{ij}n_i n_j \gg b_{ij}n_{i+j}$ уравнения (2) переходят в уравнения кинетики коагуляции Смолуховского (2), а в случае $\psi_{i,j-i} = 0$ при $2 \leq i \leq j-2$ и $\psi_{i,j-1} \neq 0$ при $i = 1, j-1$ — в уравнения кинетики конденсации Френкеля (3) — Зельдовича (4).

Естественным обобщением (2) на случай пространственно-неоднородных систем, находящихся в гравитационном поле, является (5)

$$n_k(z, t) = \frac{\partial}{\partial z} D_k \left\{ \frac{\partial n_k(z, t)}{\partial z} + \frac{kv_1(\rho - \rho_l)g}{\theta} n_k(z, t) \right\} + \Psi_{\rightarrow k}(z, t) - \Psi_{k \rightarrow}(z, t), \quad (7)$$

где ось z совпадает с направлением гравитационного поля, D_k — коэффициент диффузии агрегата сорта k , v_1 — объем одиночной частицы, $\rho - \rho_l$ — разность плотностей диспергированного вещества и дисперсионной среды, g — ускорение силы тяжести.

2. Уравнения (1)–(4) могут иметь равновесные решения $n_k(t) = v_k = \text{const}$, устойчивые по отношению к любым флуктуациям, которым соответствует минимум свободной энергии F системы. Для доказательства этого утверждения определим химический потенциал агрегата как целого в виде (6)

$$\mu_k = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{n_{i \neq k}, \theta, V} = \mu_k^{(0)} + \theta \ln \frac{n_k}{N_0}, \quad (8)$$

где $\mu_k^{(0)}$ — составляющая μ_k , описывающая внутренние степени свободы агрегата и его взаимодействие с другими агрегатами, $\theta = kT$ — температура, V — объем системы и $N_0 = n_0 + N_p$ — полное число «частиц» в единице объема, включая и число молекул дисперсионной среды N_p (обычно $N_p \gg n_0$ и $N_0 \simeq N_p = \text{const}$). Второе слагаемое в (8) определяет энтропию смешения.

Из (5) и (8) следует, что в состоянии равновесия, когда $n_k = v_k(\theta, n_0)$ и $F = \bar{F}(\theta, n_0)$ **

$$\mu_k = \tilde{\mu}_k = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial v_k} \right)_{v_{i \neq k}, \theta, V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial n_0} \right)_{\theta, V} \left(\frac{\partial n_0}{\partial v_k} \right)_{v_{i \neq k}} = k\mu^{(v)}, \quad (9)$$

где химический потенциал «пара» $\mu^{(v)} = \mu_1 = (\partial F / \partial n_0)_{\theta, V}$. Отсюда

$$\tilde{\mu}_i + \tilde{\mu}_{k-i} = \tilde{\mu}_k. \quad (10)$$

Найдем производную

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{\theta, V, n_0} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{\theta, V} \dot{n}_i(t) = \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i \dot{n}_i(t), \quad (11)$$

где $\dot{n}_i$ определены (2).

Поскольку $\sum_{i=1}^{\infty} \mu_i \sum_{j=1}^{i-1} \psi_{j, i-j} = \sum_{i, j=1}^{\infty} \mu_{i+j} \psi_{ij}$, то

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{\theta, V, n_0} = -\frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{\infty} b_{ij} n_{i+j} (\mu_i + \mu_j - \mu_{i+j}) \left(\frac{a_{ij}}{b_{ij}} \frac{n_i n_j}{n_{i+j}} - 1 \right). \quad (12)$$

* В зависимости от типа системы меняется только вид коэффициентов a_{ij} и b_{ij} и способ их расчета, но не сами уравнения (1)–(6).

** В неравновесных системах θ и n_0 не определяют однозначно n_k и F .

Согласно принципу детального равновесия, в состоянии термодинамического равновесия все потоки $\psi_{ij} = 0$. С учетом (8), (10) и (1) это дает

$$K_{ij} = \frac{\tilde{a}_{ij}}{\tilde{b}_{ij}} = \frac{\tilde{v}_{i+j}}{v_i v_j} = \frac{1}{N_0} \exp \left[\frac{1}{\theta} (\tilde{\mu}_i^{(0)} + \tilde{\mu}_j^{(0)} - \tilde{\mu}_{i+j}^{(0)}) \right], \quad (13)$$

где K_{ij} — константы равновесия реакций $(i) + (j) \rightleftharpoons (i+j)$, a_{ij} и b_{ij} — равновесные значения a_{ij} и b_{ij} . Поскольку a_{ij} и b_{ij} — функции только макроскопических переменных θ , n_0 и т. д., которые в рассматриваемых процессах поддерживаются постоянными, то $\tilde{a}_{ij} = a_{ij}$, $\tilde{b}_{ij} = b_{ij}$. Подставляя (13) в (12) и замечая, что $n_i / v_i = \exp \left[\frac{1}{\theta} (\mu_i - \tilde{\mu}_i) \right]$, получим

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{\theta, v, n_0} = - \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{\infty} b_{ij} n_{i+j} (\mu_i + \mu_j - \mu_{i+j}) \times \\ \times \left\{ \exp \left[\frac{1}{\theta} (\mu_i + \mu_j - \mu_{i+j}) \right] - 1 \right\} \leq 0. \quad (14)$$

Таким образом, при любом отклонении μ_i от $\tilde{\mu}_i$ (или, что то же, n_i от v_i) значение F возрастает. Если затем систему предоставить самой себе, то F начнет самопроизвольно уменьшаться и в конце концов достигнет минимума, при котором $dF/dt = 0$.

3. Полагая в K_{ij} индекс $i = 1$, получим в результате последовательного применения формул (13) известное выражение Френкеля ⁽³⁾

$$v_k = N_0 \left(\frac{v_1}{N_0} \right)^k \exp \left\{ - \frac{1}{\theta} (\mu_k^{(0)} - k \tilde{\mu}_1^{(0)}) \right\} = N_0 \exp \left\{ - \frac{1}{\theta} (\mu_k^{(0)} - \tilde{\mu}_1) \right\}. \quad (15)$$

Входящие сюда величины $\tilde{\mu}_k^{(0)}$ и v_k могут быть рассчитаны с помощью статистических формул Хилла ⁽⁷⁾, справедливость которых в данном случае обусловлена следующим.

В теории растворов Мак-Миллана — Майера ⁽⁷⁾ показано, что поведение растворенного вещества может описываться обычной статистической суммой, в которой, однако, истинная энергия взаимодействия между молекулами растворенного вещества заменена некоторой эффективной энергией взаимодействия, учитывающей наличие растворителя (так называемый потенциал средней силы). Указанное соответствие может быть распространено и на золи ⁽⁸⁾, так как в статистике Гиббса совершенно несущественна природа «элементарных» частиц — это могут быть и атомы, и молекулы, и ассоциаты молекул.

Хотя по известной энергии взаимодействия двух частиц $u_{ij}(r_{ij})$ с помощью формул Хилла можно в принципе найти все v_k , практически удается довести вычисления до конца только для $k = 2$. Для больших номеров k можно воспользоваться «сверхмакроскопическим» подходом, опять-таки основанном на теории Мак-Миллана — Майера (точнее, на некотором ее обобщении). Если рассматривать отдельные частицы как своего рода «сверхмолекулы», то крупные агрегаты надо трактовать как «сверхкапли», образованные такими «сверхмолекулами». По аналогии с обычными каплями, для них можно ввести понятие избыточного поверхностного натяжения σ и избыточной поверхностной энергии $w \simeq \sigma$ (не смешивать с соответствующими понятиями, характеризующими границу раздела диспергированного вещества — дисперсионная среда!). Если обозначить через u энергию парного взаимодействия частиц в агрегате, z и z' — число ближайших соседей для частиц, находящихся соответственно внутри и на поверхности агрегата, и через l — число частиц, приходящихся на единицу поверхности агрегата, то, согласно ⁽³⁾, $\sigma \simeq w \simeq \frac{1}{2} u (z - z') l$. Оценка величины σ по этой формуле показывает, что для золей $\sigma \lesssim 0,01 - 1,0$ эрг/см², что много меньше поверхностного натяжения обычных жидкостей и кристаллов. Малостью σ и объясняется рыхлость осадков, получающихся после коагуляции золей.

Благодаря наличию поверхностного натяжения в среднем все крупные агрегаты должны иметь сферическую форму*. Поэтому для них можно положить $\bar{\mu}_k^{(v)} = k\bar{\mu}^{(l)} + \alpha k^{2/3}$, где $\alpha = 4\pi\sigma(3v_1/4\pi)^{2/3}$. Подстановка этого выражения в (15) дает

$$v_k = N_0 \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} (\Delta\mu + \alpha k^{2/3}) \right\}, \quad (16)$$

где $\Delta\mu = \bar{\mu}^{(l)} - \mu^{(v)}$ — разность химических потенциалов частиц в агрегате и в растворе. Так как v_k должны удовлетворять условию сохранения числа частиц (5), то из (16) следует, что уравнения (2) имеют равновесные решения только при $\Delta\mu > 0$; при $\Delta\mu < 0$ золь всегда неустойчив. Очевидно, что условие

$$\bar{\mu}^{(l)}(\theta, n_0) = \bar{\mu}^{(v)}(\theta, n_0) \quad (17)$$

определяет собой кривую $n_0 = n_0(\theta)$ фазового перехода первого рода, по одну сторону которой золь может находиться в термодинамически равновесном (по отношению к процессам агрегирования) состоянии, а по другую — он всегда неравновесен.

4. Только при $\mu^{(l)} > \mu^{(v)}$ минимуму свободной энергии $\bar{F}$ соответствует однофазное состояние; при $\mu^{(l)} < \mu^{(v)}$ равновесным является двухфазное состояние, при котором часть агрегатов выпадает в осадок, образуя коагулят («конденсированная фаза»), а остальные частицы по-прежнему образуют золь («газообразная фаза»). Так как двухфазное состояние является пространственно неоднородным, то с помощью уравнений (2) нельзя проследить за всеми этапами перехода из пересыщенного состояния в состояние термодинамического равновесия; эти уравнения описывают только начальную стадию эволюции системы, в течение которой она продолжает оставаться однородной. Последним и объясняется, что при $\mu^{(l)} < \mu^{(v)}$ уравнения (2) не имеют равновесных решений**.

Напротив, уравнения (7), которые учитывают, что под действием силы тяжести «избыток» диспергированного вещества удаляется из системы, позволяют проследить за всеми стадиями эволюции золя, вплоть до установления в нем термодинамического равновесия, при котором

$$v_k(z) = v_k \exp \left\{ -\frac{kv_1(\rho - \rho_l)g}{\theta} z \right\}, \quad (18)$$

где v_k — равновесные концентрации «насыщенного» золя на границе $z = 0$ его с коагулятом (т. е. с «конденсированной» фазой). Легко показать, что (18) являются решением (7) при $n_k = 0$ и что это решение не нарушает принципа детального равновесия (т. е. условия $\psi_{ij}(z) = 0$).

Авторы выражают признательность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за ценные советы, сделанные при обсуждении статьи.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Мартынов, В. М. Муллер, ДАН, 207, № 2 (1972). ² Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, 1955. ³ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд. АН СССР, 1945. ⁴ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 525 (1942). ⁵ Г. А. Мартынов, А. М. Муллер, Сборн. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», 1972. ⁶ А. И. Русанов, Е. Д. Шуклин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 30, 573 (1968). ⁷ Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.

* Форма каждого конкретного агрегата в результате флуктуаций может очень сильно отличаться от сферы, что обусловлено малостью поверхностного натяжения.

** При $\mu^{(l)} < \mu^{(v)}$ производная $(dF/dt)_{\theta, n_0, v}$ по-прежнему отрицательна, но процессе достижения равновесия, при котором $(dF/dt)_{\theta, n_0, v} = 0$, с помощью (2) проследить невозможно.