

# Инвариант для оценки капиллярных и теплофизических характеристик жидких металлов

*А. Г. Черевко, В. И. Минченко, В. А. Хохлов*

На основе анализа образования зародышей стабильной фазы при фазовом переходе первого рода пар – жидкость и температурных флуктуаций этих зародышей найдено соотношение, связывающее отношение температур кипения и плавления простых веществ с размером критического кластера, индифферентного к температурным флуктуациям. Это соотношение справедливо для большинства металлов таблицы Менделеева и выполняется в широком интервале температур плавления и кипения веществ, т.е. его можно назвать инвариантом процесса зародышеобразования. Оно определяет новую связь между капиллярными и теплофизическими характеристиками элементов и даёт возможность расчёта поверхностного натяжения металлов при высоких температурах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кинетика зародышеобразования исследуется начиная с работ Гиббса. Основополагающий вклад в её развитие внесли известные российские исследователи Я. Б. Зельдович [1] и Я. И. Френкель [2]. В настоящее время развитие получило численное моделирование процессов зародышеобразования, например [3]. При изучении кинетики зародышеобразования было обращено внимание на температурные флуктуации зародышей новой фазы и рассмотрено их влияние на кинетику [4, 5]. Процесс зародышеобразования с учётом температурных флуктуаций определяется капиллярными (поверхностное натяжение) и теплофизическими (теплота перехода, теплоёмкость) характеристиками веществ. Однако авторам не известны попытки выявления связи между этими характеристиками, определяемой процессами зародышеобразования. Такой подход позволил бы получить новые корреляции между теплофизическими и капиллярными характеристиками веществ.

## 2. КРИТИЧЕСКИЙ ЗАРОДЫШ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ

Вероятность образования зародыша стабильной фазы определяется минимальной работой образования зародыша и температурой среды [6]. Работу можно найти по изменению термодинамического потенциала при образовании кластера жидкой фазы из  $g$  молекул [2]:

$$\Delta\Phi(g) = g(\mu_2 - \mu_1) + S\sigma, \quad (1)$$

здесь  $\mu_{2,1}$  – химический потенциал, приходящийся на одну молекулу, соответствующих фаз,  $S, \sigma$  – площадь поверхности зародыша и поверхностное натяжение, соответственно. Для капельной модели зародыша, в которой зародыш имеет сферическую форму и состоит из случайной упаковки несжимаемых шаров – молекул [2], получаем, что  $S\sigma = s\sigma g^{2/3}$ , где  $s$  – площадь поверхности молекулы.

Чтобы зародыш стабильной фазы продолжил рост, необходимо, чтобы его размер был больше или равен размеру, соответствующему максимуму функции  $\Delta\Phi(g)$ . Беря производную от выражения (1) и приравнявая её к нулю, получаем величину критического зародыша  $g^*$ , для которого вероятность роста и распада равны

$$g^* = \left[ \frac{2s\sigma}{3(\mu_1 - \mu_2)} \right]^3. \quad (2)$$

Пусть  $T_B$  – температура кипения жидкости, а  $T$  – текущая температура системы пар – жидкость. При малых переохлаждениях,  $\Delta T = T_B - T$ , разность  $\mu_1 - \mu_2$  можно разложить в ряд. Учитывая, что в точке перехода  $\mu_1(T_B) = \mu_2(T_B)$ , получаем, что  $\mu_1 - \mu_2 = \lambda\Delta T / T_B$ , здесь  $\lambda$  – теплота фазового перехода пар – жидкость, приходящаяся на одну молекулу кластера. Тогда из (2) следует

$$n^* = \left( \frac{2\sigma s T_B}{3\lambda \Delta T} \right)^3. \quad (3)$$

Среднеквадратическое значение температурных флуктуаций (ТФ) малой термодинамической подсистемы, которой является зародыш новой фазы, равно [6]

$$\delta t = T \sqrt{\frac{k}{mgc_V}}, \quad (4)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса молекулы,  $c_V$  – удельная изохорная теплоёмкость жидкой фазы. Поскольку размер околоскритических зародышей новой фазы в системах жидкость – пар простых веществ может быть относительно малым,  $n^* \sim 100$ , то, согласно (4), их температурные

флуктуации могут быть относительно большими. Влияние ТФ на кинетику фазового перехода первого рода анализировалось ранее, например, работы [4], в том числе с использованием двумерной формы уравнения Зельдовича – Френкеля, описывающей процесс зародышеобразования в неизотермическом процессе [5].

### 3. РАЗМЕР СУПЕРКРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША

Представляет интерес случай, когда среднеквадратическое значение температурных флуктуаций равно или превышает переохлаждение,  $\delta t \geq \Delta T$ . Для нормального случайного процесса, которым являются температурные флуктуации, среднее число выбросов температуры над заданным уровнем переохлаждения с заданным знаком производной равно [7]:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta T^2}{2\delta t^2}\right), \quad (5)$$

где  $N_0$  – число выбросов над нулевым уровнем. Как видно из (5), при  $\delta t \geq \Delta T$  более чем в 60% случаев амплитуда температурных флуктуаций будет превышать переохлаждение, а значит, эти флуктуации могут влиять на состояние критического кластера. Исходя из этого, примем за критерий влияния ТФ равенство

$$\delta t = \Delta T. \quad (6)$$

Подставив в (6) значения  $\Delta T$  из (3) и  $\delta t$  из (4), получаем значение размера критического зародыша, для которого температурные флуктуации мало значимы

$$g^{**} = \left(\frac{3\lambda}{2\sigma s}\right)^6 \left(\frac{k}{mc_v}\right)^3 \quad (7)$$

Зародыш с размером  $g^{**}$  можно назвать суперкритическим зародышем, в том смысле, что для меньших критических зародышей целесообразно учитывать ТФ. Такой термин является логическим следствием терминологии, принятой в кинетике зародышеобразования: зародыш, соответствующий равенству вероятностей распада и роста  $\omega_d = \omega_g$  назван «критическим», соответственно зародыш, удовлетворяющий двум равенствам  $\omega_d = \omega_g$  и  $\delta t = \Delta T$ , целесообразно назвать «суперкритическим». Таким образом, суперкритический зародыш является минимальным критическим зародышем, ещё индифферентным к температурным флуктуациям [8].

В настоящей работе рассматривается переход от газобразной фазы вещества к его жидкой фазе. Проанализируем возможную связь размера  $g^{**}$  с температурами кипения и плавления вещества. Для определения этой связи используем экспериментальные значения теплофизических характеристик жидкой фазы щелочных металлов [9]. Эти характеристики хорошо изучены в связи с широким практическим применением щелочных металлов в качестве теплоносителей энергетических установок. С целью удобства анализа перейдём в формуле (7) к характеристикам, которые относительно доступны из справочных данных, при этом будем использовать их мольные значения. Для замены изохорной теплоёмкости на изобарную воспользуемся

соотношением для их мольных значений:  $C_p / C_v = 4/3$ , которое удовлетворительно выполняется для щелочных металлов, например, у жидкого калия при температуре, близкой к температуре кипения,  $C_p / C_v = 1,35 \pm 4,4\%$  [9].

В результате  $c_v = \frac{3C_p}{4N}$ , где  $N$  – число Авогадро. Удельная поверхность  $s$  для этой модели рассчитывается через молярный объём твёрдого вещества  $V_m = M / \rho$ , где  $\rho$  – плотность вещества,  $M$  – его молекулярную массу, и через пористость системы  $\varepsilon$ . Удельная поверхность равна

$$s = \frac{S}{N^{2/3}} = \frac{(36\pi)^{1/3} (V_m (1-\varepsilon))^{2/3}}{N^{2/3}} = (36\pi)^{1/3} \left(\frac{M(1-\varepsilon)}{\rho N}\right)^{2/3}.$$

Для случайной упаковки монодисперсных сферических частиц значение  $\varepsilon = 0,4$  [10]. Теплота фазового перехода в первом приближении оценивается через мольные теплоты сублимации  $\Lambda_s$  и испарения  $\Lambda_m$ , т. е.  $\lambda = (\Lambda_s - \Lambda_m) / N$ . В результате получаем

$$g^{**} = \frac{1}{2^6} \frac{R^3}{N^2} \frac{(\Lambda_s - \Lambda_m)^6}{\sigma^6 V_m^4 C_p^3}. \quad (8)$$

Анализ показал (рис. 1), что при учёте сделанных оценок размер кластера, устойчивого к температурным флуктуациям, даваемый формулой (8), для щелочных металлов аппроксимируется зависимостью

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

с погрешностью менее 6%, где  $T_B, T_M$  – температуры кипения и плавления вещества, соответственно.

Отметим, что соотношение (9) может служить независимым масштабом для размера критических зародышей (кластеров), т.к. размер кластера, устойчивого к температурным флуктуациям, определяется только отношением температуры кипения и плавления вещества. Критический зародыш может считаться большим, т.е. относительно стабильным, если его размер больше или равен суперкритическому размеру ( $g^* \geq g^{**}$ ). На стабильность такого зародыша температурные флуктуации не оказывают влияния. В противном случае, т.е. при  $g^* < g^{**}$ , критический зародыш следует считать малым (относительно не стабильным), в том смысле, что на его распад влияют температурные флуктуации. Возможно, соотношение (9) представляет интерес в качестве шкалы для размера наночастиц.

### 4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ, СВЯЗЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И КАПИЛЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

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

$$\sigma = 0,5 \left(\frac{R^{3/2}}{N}\right)^{1/3} \frac{(\Lambda_s - \Lambda_m)}{V_m^{2/3} C_p^{1/2}} \exp\left(-0,38 \frac{T_B}{T_M}\right). \quad (10)$$

Соотношение (10) определяет связь между капиллярными и теплофизическими характеристиками простых ве-

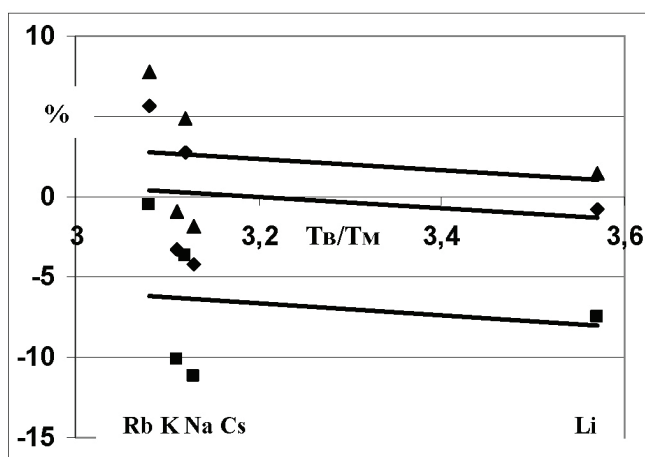


Рис. 1. Аппроксимация размера зародыша, устойчивого к температурным флуктуациям. Различные обозначения соответствуют различным коэффициентам в формуле (9). Согласно расчёту по методу наименьших квадратов, коэффициент  $\approx 2,3$ .

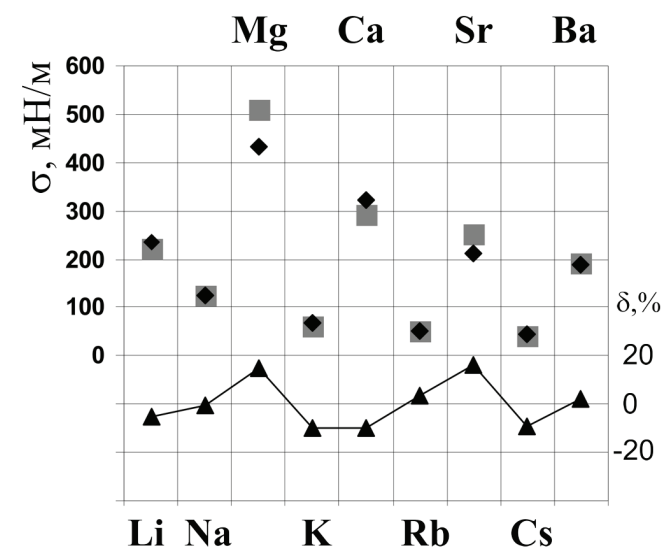
◆ –  $K=2,3$ ; ▲ –  $K=2,2$ ; ■ –  $K=2,4$ .

ществ. Проверим универсальность соотношений (9), (10) на примере металлов. Для этого сравним экспериментальные значения поверхностного натяжения [9, 11] с расчётными значениями, полученными по формуле (10). Результаты сравнения приведены на рисунке 2. Поскольку не для всех металлов имеются экспериментальные данные по поверхностному натяжению вблизи температуры кипения, то недостающие экспериментальные значения получены линейной экстраполяцией экспериментальных данных в область температур кипения.

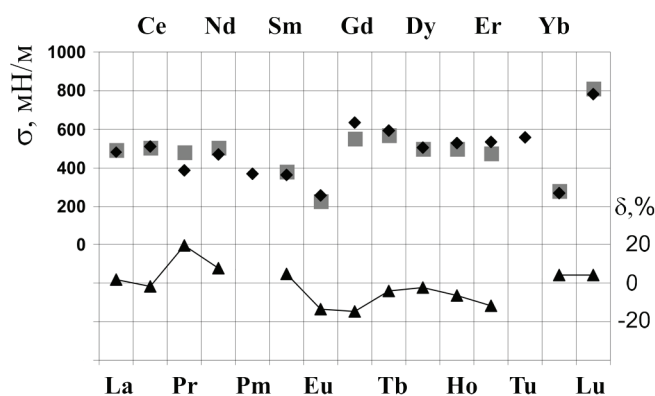
Как видно из рисунков, полученное соотношение удовлетворительно выполняется в широком интервале температур кипения и плавления для щелочных и щёлочноземельных элементов (рис. 2а), лантаноидов (рис. 2б) и ряда других металлов (рис. 2с). Отметим, что выполнение этого соотношения для щелочных металлов естественно, т.к. при его получении использовались экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам этих металлов. По формуле (10) нами рассчитаны значения поверхностного натяжения  $Rn^{61} - \sigma = 371$  мН/м и  $Tu^{69} - \sigma = 556$  мН/м (обоснованных табличных значений для этих элементов не было найдено). Согласно рисунку 2б, полученные значения представляются приемлемыми. На рисунках представлены металлы, для которых погрешность формулы (10) не превышает 20%. Для ряда металлов, в частности для радиоактивных металлов, надёжные экспериментальные данные нами не найдены. Формула (10) даёт погрешность более 20% для тугоплавких металлов с температурой кипения порядка 4000°К. Погрешность формулы (10) в ряде случаев можно объяснить погрешностью экспериментальных данных и их экстраполяцией в область высоких температур.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

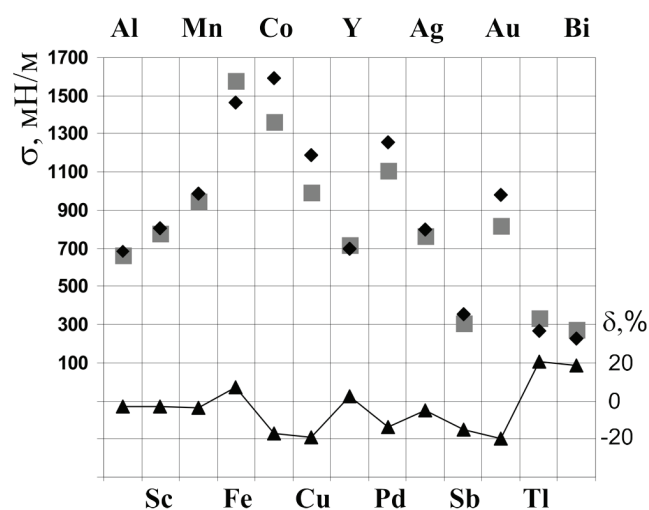
На основе анализа процесса зародышеобразования и температурных флуктуаций критических кластеров при фазовом переходе пар – жидкость получено полуэмпирическое соотношение, связывающее капиллярные и теплофизические характеристики простых веществ вблизи их температуры кипения. Соотношение обладает определённой универсальностью, т.к. справедливо для большинства металлов (Рис. 3).



а



б



с

Рис. 2. Поверхностное натяжение металлов.  
а – щелочные и щёлочноземельные металлы, б – лантаноиды, с – некоторые элементы таблицы Менделеева  
◆ –  $\sigma$ , расчёт по формуле (10), ■ –  $\sigma_0$ , [9, 11],  
▲ –  $\delta$ , %, погрешность формулы (10),

ной универсальностью, т.к. справедливо для большинства металлов (Рис. 3).

Полученное соотношение учитывает корреляции теплофизических и капиллярных свойств, открытые ранее [12, 13] и вводит новую корреляцию – между поверхностным

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 47,88	V 23 Ванадий 50,94	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 72,64	As 33 Мышьяк 74,92					
5	VI	Rb 37 Рубидий 85,47	Sr 38 Стронций 87,62	Y 39 Иттрий 88,91	Zr 40 Цирконий 91,22	Nb 41 Нибобий 92,91	Mo 42 Молибден 95,94	Tc 43 Технеций 98,91	Ru 44 Рутений 101,1	Rh 45 Родий 101,07	Pd 46 Палладий 106,4
	VII	Ag 47 Серебро 107,87	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 137,33	La 57 Лантан 138,92	Hf 72 Гафний 178,5	Ta 73 Тантал 180,95	W 74 Вольфрам 183,85	Re 75 Рений 186,21	Os 76 Осmium 190,2	Ir 77 Иридий 192,22	Pt 78 Платина 195,09
	IX	Au 79 Золото 197	Hg 80 Ртуть 200,59	Tl 81 Таллий 204,38	Pb 82 Свинец 207,2	Bi 83 Висмут 208,98	Po 84 Полоний [210]				
7	X										

Лантаноиды										
Ce 58 Церий 140,13	Pr 59 Прометий 140,91	Nd 60 Неодим 144,27	Pm 61 Прометий [147]	Sm 62 Самарий 150,36	Eu 63 Европий 152	Gd 64 Гадолиний 157,25	Tb 65 Тербий 158,93	Dy 66 Диurioний 162,51	Ho 67 Гольмий 164,93	Er 68 Эрбий 167,27
Tm 69 Тиманий 168,93	Yb 70 Иттербий 173,05	Lu 71 Лютеций 174,97								

Рис. 3. Эффективность расчётной формулы (10) для металлов. Закрашенные прямоугольники таблицы Менделеева – соотношение (10) выполняется (для Pm<sup>61</sup> и Tu<sup>69</sup> только расчёт). Частично закрашенные прямоугольники таблицы Менделеева – не найдены экспериментальные данные для корректного анализа (металлы с температурой кипения около 4000°K и выше). Прямоугольники без закрашки – погрешность аппроксимации по соотношению (10) превышает 20%.

натяжением и теплоёмкостью вещества. Предложен независимый масштаб для наноразмерных зародышей (кластеров).

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 81, гранта РФФИ 06-08-00456-А и гранта по фундаментальным исследованиям СибГУТИ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. Вып. 11-12. – С. 525 – 538. Blake I., Seroussi G., Smart N. Elliptic Curves in Cryptography. – Cambridge University Press, 2002. – 204 p
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
3. ten Wolde P. R., Frenkel D. Numerical calculation of the rate of homogeneous gas-liquid nucleation in a Lennard-Jones system. // J. Chem. Phys. – 1999. – V.110. – P. 1591 – 1598.
4. McGraw R. Fluctuations, temperature, and detailed balance in classical nucleation theory. // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 102, N. 22. – P. 8983 – 8994.
5. 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.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 567 с.
7. Анисимов М.П. Черевко А.Г. Флуктуационные явления в физико-химическом эксперименте. – Новосибирск. Наука, 1986. – 156 с.
8. Черевко А.Г. Независимый масштаб для критических кластеров // Теплофизика высоких температур. – 2007. – Т. 45 № 4. – С. 634 – 637.
9. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука, 1988. – 263 с.
10. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2002. – 413 с.
11. Scientific Data Base of phys. & chem. properties of metals & alloys. /The Chelyabinsk Sci. Center Southern Ural State Univ. / <http://www.itp.nsc.ru>

12. Смирнов Б.М. Система атомов с короткодействующим взаимодействием // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162. № 12. – С. 97 – 150.
13. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объёмными свойствами жидкостей // Вестн. Московского Ун-та. Сер.2. Химия. – 1999. – Т. 40. № 6. – С. 400 – 405.

### Черевко Александр Григорьевич

к.ф.-м.н., доцент кафедры физики СибГУТИ, СибГУТИ (630102, Новосибирск, ул. Кирова, 86) тел. (383) 330-51-21, e-mail: [cherevko@mail.ru](mailto:cherevko@mail.ru)

### Хохлов Владимир Антонович

доктор хим. наук, проф., зав. лаб. расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22, тел.: (343) 362-32-58, e-mail: [v.khokhlov@ihte.uran.ru](mailto:v.khokhlov@ihte.uran.ru)

### Минченко Владимир Иванович

доктор хим. наук, гл. науч. сотр. лаб. расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22, тел.: (343) 362-35-34, e-mail: [minch@ihte.uran.ru](mailto:minch@ihte.uran.ru)