

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

Д. К. ТАГАНЦЕВ

**ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
РАЗДЕЛА ФАЗ**

Санкт-Петербург
2026

УДК 544.72

ББК 24.58

Таганцев Д. К. Процессы на поверхности раздела фаз: учебное пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2026. – 153 с.

В настоящем учебном пособии рассматриваются процессы на поверхности фаз, которым не было уделено должного внимания в традиционных классических фундаментальных дисциплинах, таких как общая химия, физическая химия, электрохимия, коллоидной химия, а именно: вопросы адсорбции/десорбции, теоретические представления о двойном электрическом слое, вопросы катализа и работы поверхностно активных веществ и многое другое, что подробно обсуждалось в вышеперечисленных дисциплинах. В пособии обсуждаются дискуссионные вопросы о понятиях фазы и фазовых границ, представлен вывод правила фаз Гиббса, представлены теоретические основы методов описания кинетики таких физических поверхностных процессов, как сублимация, конденсация, возгонка и испарение, а также кинетики ионного обмена на границе раздела двух сред. Рассмотрены химические процессы, включая кинетику растворения твердой фазы с развитой поверхностью (как меняется кинетика растворения, если гомогенную систему превратить в гетерогенную). Наконец, рассмотрены методы феноменологического описания поведения систем, в которых одновременно протекает несколько разных по своей природе поверхностных процессов в гетерогенных материалах. Изложению материала предшествует сжатое рассмотрение основ статистической термодинамики, знание которой необходимо для понимания предмета.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки магистров «Материаловедение и технологии материалов». Оно может быть также использовано при обучении в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования и пр.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

© Таганцев Дмитрий Кириллович, 2026

© Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 2026

ISBN

Оглавление

1	Введение	3
2	Основные положения статистической термодинамики.....	4
2.1	Энтропия и температура.....	4
2.2	Химический потенциал и давление	14
2.3	Термодинамическое тождество	17
2.4	Фактор Больцмана и фактор Гиббса	19
2.5	Термодинамические функции (потенциалы)	22
2.6	Плотность вероятности	27
2.8	Резюме.....	34
3	Что такое фаза и фазовая граница	37
3.1	Классические представления	37
3.2	О классическом определении фазы.....	37
3.3	Фазовые границы	44
3.4	Правило фаз Гиббса.....	46
4	Физические процессы на поверхности	50
4.1	Испарение и сублимация – процессы на границе фаз.....	50
4.2	Кинетика процессов сублимации и испарения	51
4.2.1	Используем распределение Максвелла.....	51
4.2.2	Используем распределение Больцмана	53
5	Химические процессы (реакции) на поверхности.....	64
5.1	Кинетика химической реакции в гомогенной системе	64
5.2	Кинетика химической реакции в гетерогенной системе	71
5.2.1	Формальная кинетика (форм-фактор)	71
5.2.2	Константа скорости растворения	80
5.2.3	Определение параметров процесса растворения.....	84
5.2.4	Зачем исследовать кинетику растворения твердой фазы (стекол)?	89
6	Ионный обмен на границе раздела фаз.....	94
6.1	Постановка задачи	94
6.2	Кинетика ионного обмена на поверхности	97

6.2.1	Константа равновесия ионного обмена	99
6.3	Ионный обмен с диффузионными ограничениями.	102
6.4	Определение параметров ионного обмена на поверхности ..	113
7	Процессы на поверхностях в гетерогенных системах	124
7.1	Экспериментальные факты	125
7.2	Модель реактивной диффузии в стеклокерамике	131
7.2.1	Качественное рассмотрение модели реактивной диффузии	131
7.2.2	Строгое рассмотрение модели реактивной диффузии	136
8	Библиографический список	153

1 Введение

В этом курсе мы рассмотрим аспекты поверхностных явлений, которым не было уделено должного внимания в курсах, которые были прочитаны будущим магистрам в период их бакалавратуры: а именно, в курсах общей химии, коллоидной химии, физической химии и электрохимии. Вопросы адсорбции/десорбции, теоретические представления о двойном электрическом слое (теории Гельмгольца и Гюи-Чепмана, теория БЕТ), модели границы раздела фаз, вопросы катализа и работы поверхностно активных веществ и многое другое, что подробно обсуждалось в вышеперечисленных науках, мы не будем рассматривать. Физические поверхностные процессы, такие как инжекция электронов, фотоэффект и др. тоже опускаем из рассмотрения. Мы рассмотрим поверхностные физические и химические процессы, которым обычно не уделяется должного внимания в канонических фундаментальных науках, и обсудим теоретические методы их описания.

Отмечу, что название настоящего курса начинается со слова «Процессы». Под этим словом обычно подразумевается изменение чего-то во времени, то есть, то, что в научной литературе называется «кинетикой». В частности, мы изучим методы описания кинетики таких физических процессов, как сублимация и испарение, таких химических процессов, как растворение твердой фазы с развитой поверхностью (как меняется кинетика растворения, если гомогенную систему превратить в гетерогенную), кинетику ионного обмена на границе раздела двух сред. Наконец, мы рассмотрим методы феноменологического описания поведения систем, в которых одновременно протекает несколько разных по своей природе поверхностных процессов в гетерогенных материалах. И еще кое-что.

Изложению основного материала курса предшествует краткий обзор основ статистической термодинамики, которые, как скоро станет понятно обучающимся, необходимо знать для освоения материала данного курса.

2 Основные положения статистической термодинамики

Для того чтобы начать разговор о процессах на границе раздела фаз, то есть, на поверхности, нам придется пользоваться достижениями и аппаратом фундаментальных наук – термодинамики, статистической физики, кинетики. Поэтому, прежде чем перейти к изложению материала, хочу освежить в вашей памяти ряд определений и понятий, составляющих фундаментальную основу этих наук. Напомню, что упомянутые вопросы подробно были рассмотрены нами ранее, в курсе «Тепловые свойства материалов и явления переноса». Здесь же мы действительно остановимся только на формулировках и определениях. Начнем с понятий энтропии и температуры, и их статистического определения.

2.1 Энтропия и температура

Чтобы определить, что такое энтропия и температура, придётся проделать длинный путь. Рассмотрим систему из N атомов (частиц). Пусть энергия каждой частицы может быть равной только 0 или ε . Такому условию, например, соответствует случай, когда частицы могут находиться только в

i	состояние	энергия	вырожденность
1	0000	$U_i = 0$	$g_i = 1$
2	$\varepsilon 000$ $0\varepsilon 00$ $00\varepsilon 0$ 000ε	$U_i = \varepsilon$	$g_i = 4$
3	$\varepsilon\varepsilon 00$ $\varepsilon 0\varepsilon 0$ $\varepsilon 00\varepsilon$ $0\varepsilon\varepsilon 0$ $0\varepsilon 0\varepsilon$ $00\varepsilon\varepsilon$	$U_i = 2\varepsilon$	$g_i = 6$
4	$0\varepsilon\varepsilon\varepsilon$ $\varepsilon 0\varepsilon\varepsilon$ $\varepsilon\varepsilon 0\varepsilon$ $\varepsilon\varepsilon\varepsilon 0$	$U_i = 3\varepsilon$	$g_i = 4$
5	$\varepsilon\varepsilon\varepsilon\varepsilon$	$U_i = 4\varepsilon$	$g_i = 1$

двух состояниях – в основном с энергией 0 или в возбужденном с энергией ε . Или, если у частиц есть магнитный спин, который может иметь только две ориентации – «вверх» или «вниз», и, будучи помещенными в магнитное поле, энергия спинов может быть либо 0, либо 2ε , соответственно. Допустим, система состоит всего из 4 частиц ($N = 4$). Изобразим в виде таблицы (слева) все возможные

состояния системы, обозначив полную энергию системы буквой U . Будем говорить, что, когда система имеет определенное значение энергии, она находится в *конфигурации*, имеющей это значение энергии. Поясню. Как видно из таблицы, система из четырех частиц имеет только 5 конфигураций с энергиями U , равными $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \text{ и } 4\varepsilon$ (в таблице первый столбец (i) обозначает конфигурацию). Из таблицы так же видим, что система, например, в конфигурации с энергией 2ε может находиться в шести состояниях, а с энергией равной 0 или 4ε – только в одном состоянии. Число состояний в данной конфигурации, называется *вырожденностью* системы (или конфигурации), которую мы будем обозначать буквой g . Итого, мы ввели три определения, а именно: состояние, конфигурация и вырожденность. Еще одно определение: система, у которой энергия, число частиц и объем не меняются во времени, называется *замкнутой системой*. Теперь запишем наиважнейший (возможно, основной) постулат статистической физики (термодинамики).

Замкнутая система принимает каждое допустимое состояние с равной вероятностью.

Если это так, то попробуем определить, какова же наиболее вероятная конфигурация (НБК) для нашей системы, состоящей из четырех частиц. Для $N = 4$ имеем общее число состояний $\sum g_i = 16$ (см. таблицу выше), из них 6 ($g_3 = 6$) с энергией $U = 2\varepsilon$. Данную ситуацию можно уподобить игральной кости с 16 гранями, и 6 из них помечены как 2ε . Интуитивно (пока) понятно, что вероятность выкинуть грань с $U = 2\varepsilon$ наибольшая, так как количество граней с любым другим значение энергии меньше.

Дадим определение тому, что такое *вероятность* (статистическая). Будем наблюдать систему в следующие друг за другом с равным промежутком времени Δt моменты времени $t_1, t_2, t_3, \dots, t_q$ или кидать нашу

игральную кость q раз. Обозначим число случаев, когда система наблюдалась с энергией 2ε (или когда выпала грань с 2ε) как $n(2\varepsilon)$. Отношение $n(2\varepsilon)/q$ называется частотой события. Очевидно, что при $q \rightarrow \infty$ это отношение перестает меняться. Вероятность $P(2\varepsilon)$ того, что в какой-то момент времени мы обнаружим систему в конфигурации с $U = 2\varepsilon$ (или на кости выпадет грань с 2ε), определяется выражением

$$P(2\varepsilon) = \lim_{q \rightarrow \infty} n(2\varepsilon)/q.$$

Очевидно, что $P(2\varepsilon)$ больше $P(0)$ в 6 раз из-за 6-кратной разницы в количестве граней с 2ε и 0. Так как грани мы уподобили состояниям системы, очевидно, что $P(U)$ и $g(U)$ равны с точностью до постоянного множителя, поэтому величину $g(U)$ часто называют *термодинамической вероятностью*:

Термодинамическая вероятность – это число способов, которыми можно реализовать данную физическую конфигурацию системы (с данным значением энергии, плотности, давления, температуры др.).

По сути, это перефразированное определение вырожденности. Однако, вернемся к статистической вероятности и определим, что такое среднестатистическое значение физической величины, например, энергии. Ведь реальные физические системы «живут», в том смысле, что в силу теплового движения частиц система постоянно переходит из одного допустимого состояния в другое и при этом ее энергия может меняться, принимая любые допустимые значения из интервала $[0, 4\varepsilon]$ случайным образом. Используем нашу систему с $N = 4$. Найдем ее среднюю энергию $\langle U \rangle$ следующим образом. Для начала просуммируем энергии всех допустимых состояний. Формально эта сумма может быть выражена формулой $\sum U_i g_i = 32\varepsilon$ (смотри таблицу). Разделив эту сумму на общее

число состояний $\sum g_i = 16$ (смотри таблицу), получим среднеарифметическое значение величины энергии для системы с $N = 4$, то есть,

$$\langle U \rangle = \frac{\sum U_i g_i}{\sum g_i} = \frac{32\varepsilon}{16} = 2\varepsilon. \quad 2.1$$

В статистической физике (термодинамике) средние значения всех физических величин (например, число частиц.) вычисляются по формуле (2.1), в которой на месте энергии стоит та величина, среднее которой мы ищем. Следует обратить внимание на то, что в формуле (2.1) отношение g_i к $\sum g_i$ – это вероятность найти систему в конфигурации i , то есть, $P_i = g_i / \sum g_i$. И действительно, в числителе стоит число состояний системы, когда она находится в конфигурации i , а в знаменателе стоит общее число допустимых состояний системы. Пример! Возьмем обычную игральную кость: у нее 6 граней ($\sum g_i = 6$). Какова вероятность, что выпадет, например, 3? Имеется только одна грань с 3, то есть, $g_3 = 1$. Тогда $P_3 = g_3 / \sum g_i = 1/6$. Теперь мы можем переписать формулу (2.1) в общем виде:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i, \quad 2.2$$

где A – физическая величина, среднее которой мы ищем, A_i – ее значение, когда система находится в конфигурации i , P_i – вероятность обнаружить систему в конфигурации i . Фактически, при выводе формулы для расчета среднего значения физической величины в «живущей» системе мы искали энергию системы в конфигурации, в которой она проводит большую часть времени.

Одна существенное замечание. При выводе выражения (2.1) (и (2.2)) я практически игнорировал определение среднего через измерения физической

величины через равные промежутки времени Δt в моменты времени $t_1, t_2, t_3, \dots, t_q$ и полностью заменил это киданием $\sum g_i$ -гранной игральной кости. В этой замене заключается очень важный постулат статистический термодинамики:

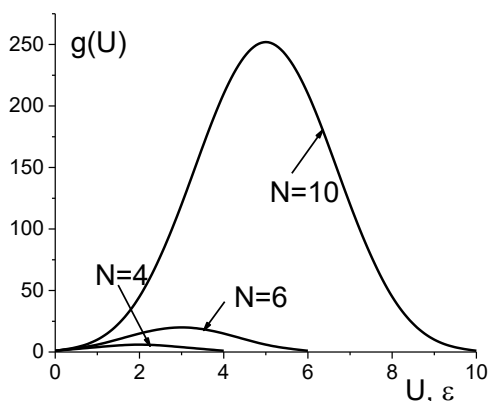
Среднее по времени = среднему по ансамблю.

Это утверждение называется *теоремой эргодичности*, а ансамблем называется набор точных копий системы, каждая из которых соответствует одному из состояний системы. Понятие «ансамбль» и теорема эргодичности были введены Дж. Гиббсом. Для нашей системы с $N = 4$ – это те самые 16 состояний, представленных в таблице в самом начале данного раздела. Отмечу, что теорема эргодичности не имеет доказательства, но, как показал опыт, она абсолютно верна и имеет исключительное теоретическое значение.

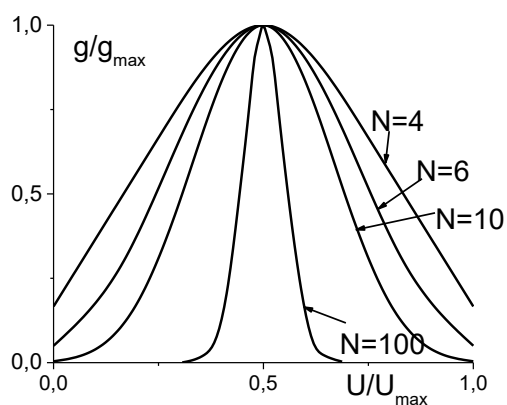
Почему? Наблюдая систему через равные промежутки времени Δt , у нас нет гарантии, что мы не видим систему в двух последовательных наблюдениях в одном и том же состоянии, ведь Δt может быть меньше времени релаксации системы, то есть, среднего времени, за которое системы меняет свое состояние, которое заведомо неизвестно. Кидать игральную кость все равно когда – каждый следующий бросок всегда с равной вероятностью реализует одно из допустимых состояний. Далее при подсчетах среднего и вероятности мы всегда будем использовать ансамбль и теорему эргодичности. Необходимо отметить, что теорема эргодичности справедлива

только в случае, когда система находится в термодинамическом равновесии.

Вопрос! Что произойдет с распределением $g(U)$ при увеличении N ? Изобразим это распределение для разных N (смотри рисунок слева), используя



выражение для биномиальных коэффициентов, которое можно найти в любом математическом справочнике. Напомню, что биномиальный коэффициент определяет число способов, которыми можно распределить n шаров по имеющимся N позициям. Очевидно, что, если под « n шаров» понимать число частиц с энергией ε , а под N понимать общее число частиц в системе, то биномиальный коэффициент показывает вырожденность системы из N частиц в конфигурации с энергией U равной $n\varepsilon$, то есть, $g(U = n\varepsilon)$. Из рисунка видно, что при увеличении N : 1) растягивается интервал энергий, в котором определена величина g , 2) увеличивается максимальное значение величины g и 3) график остается симметричным и имеет максимум. Однако



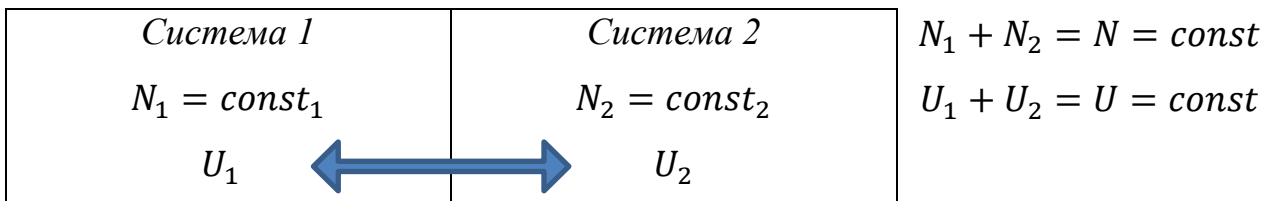
имеется еще одно очень важное обстоятельство. При увеличении N упомянутый максимум становится *острее*, или, другими словами, распределение $g(U)$ сужается. Это обстоятельство наглядно демонстрирует рисунок слева, который представляет собой копию рисунка на предыдущей странице (для наглядности добавлен график для $N = 100$), но сами графики построены в координатах, нормированных на максимальные значения величин g и U , соответственно. При $N \rightarrow \infty$ пик становится настолько узким, что зависимость $g(U)$ практически выглядит как δ -функция. Это значит, что вырожденности любых конфигураций, отличных от конфигурации с максимальной вырожденностью (при $U/U_{max} = 0,5$), пренебрежимо малы, а, следовательно, вероятность встретить систему с вырожденностью, отличной от максимальной, практически равна нулю. Поэтому для макроскопической системы конфигурация с максимальной вырожденностью называется наиболее вероятной конфигурацией (НВК). Под микроскопической системой ($N \rightarrow \infty$) фактически понимается такая система, для которой $N \gtrsim N_A$, где N_A – число Авогадро.

Отметим, что $\langle U \rangle$ (или другое макроскопическое свойство системы) равно энергии системы в НВК, то есть, конфигурации системы с максимальной вырожденностью (g_{max}). Проиллюстрируем это цифрами. Мы выше уже сосчитали для $N = 4$, что при $g_{max} = 6$ энергия системы $U = 2\varepsilon$, а согласно (2.1), средняя энергия системы $\langle U \rangle$ также равна 2ε ($\langle U \rangle = 2\varepsilon$). К чему были все эти рассуждения? А вот к чему.

Система с большим числом частиц ($N \geq N_A$) всегда находится в конфигурации, для которой степень вырождения максимальна, а вероятность встретить систему в этой конфигурации практически равна 1.

Это дает возможность не принимать во внимание существование конфигураций системы с вырожденностью отличной от максимальной.

Теперь возьмем 2 системы и приведем их в тепловой контакт. Тепловой контакт подразумевает, что системы могут обмениваться только энергией, но не частицами, что схематически можно изобразить схемой:



Как определить вырожденность объединенной системы? Очевидно, что, так как при фиксированном состоянии системы 1 могут реализоваться все состояния системы 2, вырожденность объединенной системы, g_{12} , будет равна произведению $g_1 g_2$, то есть $g_{12} = g_1 g_2$. Если исходное произведение $g_1 g_2$ до контакта не было максимальным, то должен начаться обмен энергиями между системами (через тепловой контакт) до тех пор, пока произведение $g_1 g_2$ не станет максимальным. В результате теплообмена по достижению условия $g_1 g_2 = max$ наступает тепловое (термодинамическое)

равновесие между системами. Для макроскопической объединенной системы это значит, что она всю свою жизнь проводит в конфигурации, определяемой условием $g_1 g_2 = \max$, что достигается при условии $d(g_{12}) = 0$, то есть:

$$d(g_{12}) = d(g_1 g_2) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 = 0,$$

так как вырожденности систем при фиксированном числе частиц в них являются только функциями энергии систем. Учитывая, что $dU_1 = -dU_2$ (из условия $U_1 + U_2 = U = \text{const}$), это выражение, разделив его на произведение $g_1 g_2$, можно переписать в следующем виде:

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}.$$

Последнее выражение является условием теплового равновесия или термодинамического равновесия или того, что объединенная система находится в НВК.

Вот и добрались до сути! Для макроскопической системы ее вырожденность – это очень большая величина, поэтому удобнее оперировать логарифмом вырожденности, так как логарифм функции повторяет все особенности самой функции (если функция растет, то и логарифм функции растет, если функция имеет экстремум, то и ее логарифм имеет экстремум др.). Теперь дадим следующее определение:

$$\ln g(N, U) \equiv \sigma(N, U). \quad 2.3$$

Величина $\sigma(N, U)$ называется *фундаментальной энтропией*. Это определение энтропии было дано Л. Больцманом. Тогда условие термодинамического равновесия может быть записано в виде равенства:

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad 2.4$$

Дадим еще одно определение:

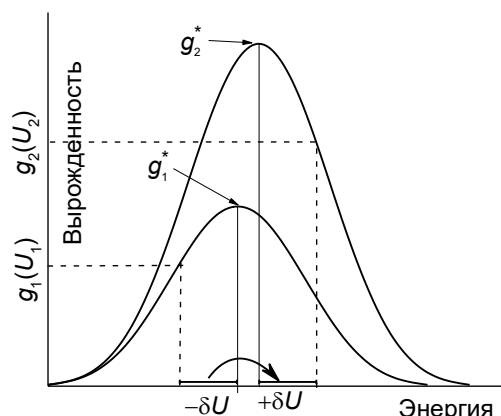
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N \equiv \frac{1}{\tau}. \quad 2.5$$

Величина τ называется *фундаментальной температурой*. Тогда условие термодинамического равновесия между двумя системами сводится к равенству: $1/\tau_1 = 1/\tau_2$ или $\tau_1 = \tau_2$. Таким образом, температура — это величина, которая определяет термодинамическое равновесие, а именно: две системы находятся в термодинамическом равновесии, когда их фундаментальные температуры равны. Выражение (2.5) является статистическим определением температуры.

Почему я поставил в определении (2.5) фундаментальную температуру τ в знаменатель? Во-первых, из соображения размерности — обратная фундаментальная температура имеет размерность $[\text{Дж}^{-1}]$, такую же, как и производная в правой части определения температуры (2.5). Связь между абсолютной температурой (в [К]) и фундаментальной температурой (в [Дж]) можно определить, воспользовавшись уравнением состояния для одного моля разряженного (идеального) газа $PV = RT$, где $R = N_A k_B$, а k_B — это постоянная Больцмана. Произведение PV задается экспериментом, а T может быть измерена термометром. Отсюда следует, что $\tau = k_B T$. Постоянная

Больцмана есть именно та численная величина, которая связывает фундаментальную температуру с абсолютной температурой.

Во-вторых, такое определение температуры подразумевает, что поток энергии будет направлен от системы с бóльшей температурой в систему с меньшей температурой, что согласуется с повседневным опытом. Поясним!



Сначала рассмотрим еще раз 2 системы в тепловом контакте. Значком (*) обозначим вырожденности систем, когда они находятся в тепловом равновесии, то есть, случай, когда $g_1^* g_2^* = g_{12}^* = \max$. Перенесем из системы 1 в систему 2 порцию энергии δU . Вырожденности систем после переноса энергии обозначим как $g_1(U_1)$ и $g_2(U_2)$, соответственно. На рисунке выше слева схематически показаны зависимости вырожденности систем от энергии. Из этого рисунка следует, что, если системы находились в термодинамическом равновесии, когда $g_{12}^* = \max$, после переноса порции энергии δU из системы 1 в систему 2 всегда будет справедливо неравенство: $g_{12} = g_1 g_2 < g_1^* g_2^* = g_{12}^*$, а так как $\ln g = \sigma$, то и справедливо неравенство $\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 < \sigma_1^* + \sigma_2^* = \sigma_{12}^*$. Вывод: если системы 1 и 2 до контакта были приготовлены так, что $\sigma_1 \neq \sigma_1^*$ и $\sigma_2 \neq \sigma_2^*$, то энтропия объединенной системы σ_{12} в самопроизвольном процессе может только расти, пока конфигурация объединенной системы не достигнет НВК, то есть конфигурации, для которой $\sigma_{12} = \max = \sigma_{12}^*$.

Теперь выразим перенос порции энергии δU математически, то есть, запишем выражение для изменения энтропии объединенной системы $\delta \sigma_{12}$ при переносе порции энергии δU от системы 1 в систему 2:

$$\delta \sigma_{12} = \delta(\sigma_1 + \sigma_2) = \delta \sigma_1 + \delta \sigma_2 = \frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} (-\delta U) + \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} (\delta U) = \left(-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \delta U.$$

Как можно видеть, возрастание энтропии объединенной системы ($\delta\sigma_{12} > 0$) при переносе порции энергии δU из системы 1 в систему 2 возможно только в том случае, когда $\tau_1 > \tau_2$. Другими словами, в самопроизвольном процессе поток энергии направлен от системы с бóльшей температурой к системе с меньшей температурой.

Однако, если вы заметили, я тут между делом «доказал» справедливость одного из постулатов (начал) феноменологической термодинамики, а именно: второе начало термодинамики в наиболее удачной, на мой взгляд, его формулировке:

В самопроизвольном процессе энтропия замкнутой системы может только расти или, если система исходно находилась в термодинамическом равновесии, оставаться постоянной.

Отметим, что нашу объединенную систему, действительно, можно считать замкнутой, так как по условию число частиц в объединенной системе и ее энергия считались неизменными.

2.2 Химический потенциал и давление

Теперь добавим возможность обмена частицами между системами, то есть, $N_1 + N_2 = N = const$, но N_1 и N_2 теперь могут меняться как угодно ($g = g(U, N)$). Когда системы могут обмениваться частицами, принято говорить, что они находятся в диффузионном контакте. Термодинамическое равновесие, как и раньше, определяется условием $d(g_1 g_2) = 0$:

$$d(g_1 g_2) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial g_1}{\partial U_1} dU_1 \right) g_2 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial g_2}{\partial U_2} dU_2 \right) = 0.$$

Учитывая, что число частиц и энергия объединенной системы сохраняются, то есть, $dN_1 = -dN_2$ и $dU_1 = -dU_2$, окончательный результат

может быть представлен двумя соотношениями, которые удовлетворяют условию $dg_{12} = 0$, а именно:

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)_{U_1} = \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\right)_{U_2}$$

Первое соотношение нам уже известно (см. (2.4)), а второе соотношение новое. Введем новую величину через соотношение

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U \equiv -\frac{\mu}{\tau}. \quad 2.6$$

Величина μ называется *химическим потенциалом*. Тогда условие термодинамического равновесия для систем, которые могут обмениваться частицами при выполнении первого условия ($\tau_1 = \tau_2 = \tau$), следует дополнить соотношением следующего вида: $\mu_1/\tau = \mu_2/\tau$ или $\mu_1 = \mu_2$. Воспользовавшись тем же математическим приемом, который был использован для определения направления потока энергии (только вместо переноса порции энергии δU перенесем порцию частиц δN), легко показать, что, если $\mu_1 > \mu_2$, поток частиц будет направлен от системы с бóльшим химическим потенциалом (то есть, от системы 1) в систему с меньшим химическим потенциалом (то есть, в систему 2).

Термодинамическое равновесие невозможно рассматривать без учета механического равновесия, которое подразумевает равенство давлений в двух контактирующих системах или отсутствия градиента давления в одной системе. В механике давление, P , определяется однозначно, как сила, F , приложенная к единичной площадке, dS : $P = F/dS$. Рассмотрим в качестве системы газ в цилиндрическом сосуде с поршнем площадью dS . Сожмем газ, переместив поршень на расстояние $-dx$ при условии отсутствия теплового контакта системы с окружающей средой, то есть $\sigma = const$. При этом

совершится работа над системой, A , которая должна быть равна, за не имеем других причин, только увеличению энергии системы: $A = dU = -Fdx = -PdSdx = -PdV$. Знак $(-)$ указывает на то, что при сжатии газа его энергия увеличивается. Тогда определение давления сводится к следующему:

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma, N} = P, \quad 2.7$$

и это механическое определение давления.

Теперь попробуем дать термодинамическое определение давления. Выше мы показали, что $\sigma = \sigma(N, U)$. Однако, очевидно, что энтропия является также функцией объема. Это следует, хотя бы из того, что, например, газ всегда будет самопроизвольно расширяться в пустое пространство, то есть, его объем растет, а, согласно второму началу термодинамики, любой самопроизвольный процесс сопровождается ростом энтропии. Если система не находится в диффузионном контакте с окружением, мы можем считать, что число частиц в ней не меняется и, следовательно, рассматривать энтропию, как функцию только двух переменных, то есть, $\sigma = \sigma(U, V)$. Запишем полный дифференциал энтропии: $d\sigma(U, V) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV$. При термодинамическом равновесии $d\sigma = 0$ (или $\sigma = const$) и, учитывая это обстоятельство, разделим это выражение на dV :

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V \left(\frac{dU}{dV}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U.$$

Первый множитель первого слагаемого равен $1/\tau$, согласно определению фундаментальной температуры, а второй множитель равен $-P$, согласно выражению (2.7). Отсюда следует интересующее нас определение давления:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{\tau}. \quad 2.8$$

Равенство $P_1 = P_2$ определяет условие механического равновесия двух систем. Действительно, если передать (с помощью поршня) небольшой объем δV из системы 1 в систему 2 при $\tau_1 = \tau_2 = \tau$, когда они находятся в равновесии ($\delta\sigma = 0$), то мы можем записать: $\delta\sigma = (\partial\sigma_1/\partial V_1)_{U_1}(-\delta V) - (\partial\sigma_2/\partial V_2)_{U_2}\delta V = (-P_1/\tau + P_2/\tau)\delta V = 0$. Следовательно, $P_1 = P_2$. Условие $P_1 > P_2$ определяет направление потока импульса (от системы 1 к системе 2).

Объединим все выше сказанное. Итого!

Термодинамическое равновесие двух систем, находящихся в тепловом, диффузионном и механическом контакте определяется следующими

условиями:

$$\tau_1 = \tau_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$P_1 = P_2.$$

2.3 Термодинамическое тождество

Мы знаем, что $\sigma = \sigma(U, N, V)$, поэтому имеем право записать полный дифференциал энтропии: $d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} dN + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{N,U} dV$. Частные производные в этом выражении совпадают с определениями температуры (2.5), химического потенциала (2.6) и давления (2.8), поэтому дифференциал энтропии может быть переписано в следующем виде: $d\sigma = \frac{1}{\tau} dU - \frac{\mu}{\tau} dN + \frac{P}{\tau} dV$ или

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN + P dV. \quad 2.9$$

Полученное выражение имеет исключительно значение, и оно называется *термодинамическим тождеством*. После небольшой перегруппировки его можно переписать иначе:

$$dU = \tau d\sigma + \mu dN - PdV. \quad 2.10$$

В таком виде оно называется *фундаментальным уравнением Гиббса*. Из этого уравнения следует, что $U = U(\sigma, N, V)$. Продифференцировав $U = U(\sigma, N, V)$ и сравнив результат дифференцирования с уравнением (2.10), мы получим новый ряд определений для соответствующих термодинамических величин, а именно:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V} = \tau, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma,V} = \mu, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,\sigma} = -P. \quad 2.11$$

Как видим, термодинамические величины могут быть выражены разным способом через разные частные производные.

Теперь попробуем понять физический смысл фундаментального уравнения Гиббса (2.10). Очевидно, что слагаемое $-PdV$ связано с увеличением энергии системы за счет механической работы внешних сил над системой. Слагаемое μdN – это тоже работа, а именно, по перемещению дополнительных частиц в систему, которое называется *химической работой*, тоже приводящей к росту энергии системы. Сумма этих слагаемых равна полной работе над системой (механической и химической) $\delta A = \mu dN - PdV$. А вот слагаемое $\tau d\sigma$ появилось при рассмотрении двух систем, находящихся исключительно в тепловом контакте, и оно равно энергии, полученной системой при отсутствии диффузионного и механического контакта.

Энергия, полученная системой при тепловом контакте,
называется *теплом*, δQ , то есть $\delta Q = \tau d\sigma$.

Тогда фундаментальное уравнение Гиббса можно записать в более общем виде:

$$dU = \delta Q + \delta A. \quad 2.12$$

Итого! Мы получили не что иное, как закон сохранения энергии для макроскопической системы частиц, или, то, что называется *первым законом термодинамики*. УРА! Замечу, что его *получили*, а не постулировали!

2.4 Фактор Больцмана и фактор Гиббса

Возьмем большое тело с энергией U_0 и числом частиц N_0 . Выделим из него небольшую часть с энергией U и числом частиц N и назовём эту часть системой, оставшуюся часть назовём резервуаром с энергией $U_0 - U$ и числом частиц $N_0 - N$. Система и резервуар находятся в равновесии и могут обмениваться только энергией, то есть, $N = const$. Вопрос! Какова вероятность обнаружить систему в l -ном состоянии с энергией равной U , которую обозначим как $P(U)$? Так как состояние системы мы зафиксировали, то вероятность $P(U)$ пропорциональна вырожденности резервуара, так как данное состояние системы может реализоваться со всеми допустимыми состояниями резервуара, то есть, $P(U) \propto g(U_0 - U)$. Так как коэффициент пропорциональности неизвестен, точно можно говорить только об отношении вероятностей системы в двух разных состояниях (1 и 2), и с учетом того, что $\sigma = \ln g$ (или $g = \exp \sigma$), мы можем записать, что

$$\frac{P(U_1)}{P(U_2)} = \frac{g(U_0 - U_1)}{g(U_0 - U_2)} = \frac{\exp[\sigma(U_0 - U_1)]}{\exp[\sigma(U_0 - U_2)]} = \exp \Delta\sigma,$$

где $\Delta\sigma = \sigma(U_0 - U_1) - \sigma(U_0 - U_2)$. Разложив $\Delta\sigma$ в ряд Тейлора (сделать самостоятельно) и ограничившись первыми двумя членами разложения, имеем: $\Delta\sigma = -(U_1 - U_2)(\partial\sigma/\partial U_0)_{N_0} = -(U_1 - U_2)/\tau$. Отсюда

$$\frac{P(U_1)}{P(U_2)} = \frac{\exp(-U_1/\tau)}{\exp(-U_2/\tau)}.$$

Выражение $\exp(-U/\tau)$ называется фактором Больцмана. Выпишем его отдельно:

$\exp\left(-\frac{U}{\tau}\right)$ фактор Больцмана

Теперь найдем абсолютную вероятность. Для этого введем величину Z , которую определим как сумму факторов Больцмана по всем допустимым состояниям системы:

$$Z(\tau) = \sum_i \exp(-U_i/\tau),$$

где i обозначает данное допустимое состояние системы. Тогда мое утверждение такого: Абсолютная вероятность найти систему в состоянии с энергией равной U_i равна:

$$P(U_i) = \frac{\exp(-U_i/\tau)}{Z} \tag{2.13}$$

Проверим это. Если $\sum_i P(U_i) = 1$, то Z является нормировочным множителем для определения абсолютной вероятности. Ведь условие $\sum_i P(U_i) = 1$ означает, что система всегда находится в одном из ее допустимых состояний, то есть, система существует. Раскроем эту сумму:

$$\sum_i P(U_i) = \sum_i \frac{\exp(-U_i/\tau)}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_i \exp(-U_i/\tau) = \frac{1}{Z} Z = 1.$$

Да, мы доказали, что Z – это нормировочный множитель для определения абсолютной вероятности. Величина Z называется *статистической суммой*. Не трудно понять, что Z – это общее число состояний системы (или число копий системы в ансамбле), а $\exp(-U_i/\tau)$ – число состояний системы с энергией U_i (или вырожденность системы в конфигурации системы с энергией U_i). На языке игральной кости Z – это общее число граней, а $\exp(-U_i/\tau)$ – это число граней, на которых написано, что $U = U_i$.

Теперь мы можем переписать данное выше общее определение среднего физической величины (2.2) следующим образом (для произвольной величины A):

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i = \frac{\sum_i A_i \exp(-U_i/\tau)}{\sum_i \exp(-U_i/\tau)} = \frac{\sum_i A_i \exp(-U_i/\tau)}{Z}.$$

Те же рассуждения можно было провести для системы, которая обменивается с резервуаром и энергией и частицами. Вместо фактора Больцмана, мы бы получили то, что называется фактором Гиббса:

$\exp \frac{N\mu - U}{\tau}$	фактор Гиббса.
------------------------------	----------------

Вероятность обнаружить систему с энергией U и числом частиц N прямо пропорциональна фактору Гиббса. Среднее физической величины в этом случае определяется выражением:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_N \sum_i A(N, U_i) \exp[(N\mu - U_i(N))/\tau],$$

где Z называется *большой суммой*, которая определяется выражением:

$$Z(\mu, \tau) = \sum_N \sum_i \exp \frac{N\mu - U_i(N)}{\tau}.$$

Соответственно, вероятность найти систему в состоянии с энергией U_i и числом частиц N равна

$$P(N, U_i) = \frac{\exp[(N\mu - U_i(N))/\tau]}{Z}.$$

Следствия, вытекающее из материала, изложенного в этом разделе, трудно переоценить, что станет ясным при рассмотрении любых процессов, включая процессы на поверхности.

2.5 Термодинамические функции (потенциалы)

Что значит потенциал? Вот подняли Вы стакан с пола массой m и поставили на стол высотой h . Со школы вы должны знать, что, если потенциал (потенциальная энергия) стакана на полу принять равным 0, то на столе он будет равен mgh , где g – ускорение свободного падения. Теперь, если вы взяли стакан с пола и засунули его себе в карман, потом пошли на работу, зашли в магазин, прилегали поспать на диван, подошли к столу и поставили его на этот стол, потенциальная энергия (или потенциал) стакана все равно будет равна mgh . К чему был весь этот рассказ? А вот к чему. Потенциалы – это *функции состояния*. Величина такой функции не зависит от пути, по которому система пришла в данное состояние, а зависит только от величины ее аргументов. Для потенциала стакана таким аргументом

является высота стола. Выше, для энергии системы мы определили, что она является функцией состояния от энтропии, числа частиц и объема: $U = U(\sigma, N, V)$, и не важно при этом какая температура и давление у системы. Если известны энтропия, число частиц и объем, мы можем точно сосчитать энергию, а главное, так как мы точно знаем ее аргументы, и, следовательно, мы можем записать полный дифференциал этой функции. Принято говорить, что энергия является потенциалом на поле переменных (σ, N, V) . На первый взгляд может показаться, что все это не так уж и важно, но скоро вы убедитесь, что, вводя новую функцию, знать на каком поле переменных она является потенциалом, это очень важно.

Возникает вопрос, а зачем вводить новые функции-потенциалы, которые обычно называются термодинамическими функциями. Вернемся к энергии. Она функция состояния (потенциал) только на поле переменных (σ, N, V) . Однако условия процесса, который мы изучаем, могут быть таковы, что нет возможности в эксперименте зафиксировать (или контролировать) энтропию, число частиц или объем. Энтропию вообще измерить нельзя; ее только можно рассчитать из температурной зависимости теплоемкости, а вот, например, температуру измерять и контролировать мы умеем. Что же делать? Надо придумать потенциал на поле «удобных» для данного эксперимента переменных, например, (τ, N, V) .

Покажем, что таким потенциалом является функция $F = U - \tau\sigma$, которая называется *свободная энергия Гельмгольца* (или просто, *свободная энергия*). Формально мы можем продифференцировать эту функцию: $dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau$. Раскроем слагаемое dU , воспользовавшись фундаментальным уравнением Гиббса (2.10) ($dU = \tau d\sigma + \mu dN - PdV$). В итоге имеем: $dF = \tau d\sigma + \mu dN - PdV - \tau d\sigma - \sigma d\tau = \mu dN - PdV - \sigma d\tau$, или коротко:

$$dF = \mu dN - PdV - \sigma d\tau. \quad 2.14$$

Мы получили выражение для полного дифференциала функции F (свободной энергии), которая, как видно из этого выражения, является потенциалом на поле переменных (N, V, τ) . Теперь мы можем записать общее выражение для дифференциала этой функции в виде:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V} dN + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, \tau} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N, V} d\tau.$$

Сравнивая это выражение с (2.14), получаем ряд новых определений термодинамических параметров, выраженных через частные производные свободной энергии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \mu, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, \tau} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N, V} = -\sigma.$$

Такой способ введения новых функций-потенциалов является одной из форм, так называемой, процедуры Лежандра.

Почему так важна свободная энергия для нас?

1) Дифференциал свободной энергии на поле переменных (N, V, τ) определяет условие термодинамического равновесия системы, а именно: $dF(N, V, \tau) = 0$, то есть, зависимость $F(N, V, \tau)$ имеет экстремум и это минимум. Покажем это, полагая, что в равновесии $N, V, \tau = const$.

Полная энергия не меняется $dU_c + dU_p = 0$. По определению $d\sigma_p/dU_p = 1/\tau$, то есть, $dU_p = \tau d\sigma_p$, следовательно, $dU_c + dU_p = dU_c + \tau d\sigma_p = 0$. При этом энтропия в равновесии должна быть максимальна, то есть, $d\sigma_c + d\sigma_p = 0$ или $d\sigma_p = -d\sigma_c$. Тогда можем переписать выражение для энергии: $dU_c + \tau d\sigma_p = dU_c - \tau d\sigma_c = d(U_c - \tau\sigma_c) = dF_c = 0$. Этим мы показали только то, что в равновесии свободной энергии системы имеет экстремум на поле. (N, V, τ) . (Показать самостоятельно, что это минимум.)

2) Зная $F(\tau)$, легко сосчитать $U(\tau)$ при $N, V = const$. Действительно, $F = U - \tau\sigma$, а по определению $\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N,V} = -\sigma$, следовательно, $U = F - \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N,V} = -\tau^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{1}{\tau}\right)_{N,V}$. Данное выражение часто оказывается полезным.

3) Свободная энергия непосредственно связана с работой над системой, A , в изотермических условиях: $A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$, а так как $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau}$, то $\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau} dV = F(V_1) - F(V_2)$, то есть, $A = \Delta F$.

4) $F = -\tau \ln Z$, в чем легко убедиться, раскрыв производную правой части равенства $\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = \left(-\frac{\partial(\tau \ln Z)}{\partial \tau}\right)_{V,N}$, при учете того, что $F = U - \tau\sigma$, а $\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N,V} = -\sigma$ и статистическая сумма $Z(\tau) = \sum_i \exp(-U_i/\tau)$. Что же это значит? Зная энергии всех допустимых состояний системы (что часто известно теоретически, исходя из устройства системы), мы можем сосчитать зависимость $Z(\tau)$ и, следовательно, зависимость $F(\tau)$, а значит и зависимость энергии системы от температуры (см. пункт 2).

Свободная энергия Гельмгольца определена на поле переменных (N, V, τ) . Допустим, что температуру и число частиц мы способны контролировать, а вот объем не можем. Это типичная ситуация при проведении химических экспериментов в открытых сосудах. Например, при протекании химической реакции объем раствора может меняться, а давление всегда постоянно и равно атмосферному давлению. Для описания таких экспериментов нужен потенциал, определенный на поле переменных (N, P, τ) . Такой потенциал называется *свободной энергией Гиббса* (часто, просто, *термодинамический потенциал*): $G = U - \tau\sigma + PV$.

Применив упомянутую выше процедуру Лежандра, получим: $dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dP$, из чего следует, что $G = G(N, P, \tau)$, и далее получим новые определения для ряда термодинамических параметров:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau, P} = \mu, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N, \tau} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, P} = -\sigma.$$

Используя выражение для dG , при условии, что $\tau, P = const$, для однокомпонентной системы запишем $G = \int dG = \int \mu dN = \mu \int dN = \mu N$, то есть, химический потенциал — это энергия Гиббса, приходящаяся на одну частицу ($\mu = G/N$). Если в системе имеется i компонент, то $G = \sum_i \mu_i N_i$.

По аналогии со свободной энергией Гельмгольца, легко показать, что для системы, находящейся в термодинамическом равновесии при заданных переменных (N, P, τ) , $dG = 0$.

Еще один полезный потенциал $\Omega = U - \tau\sigma + \mu N$, который называется *большой потенциал*. Применение процедуры Лежандра дает нам выражение для дифференциала большого потенциала: $d\Omega = Nd\mu - PdV - \sigma d\tau$, которое определяет поле его переменных (τ, V, μ) , то есть, $\Omega = \Omega(\tau, V, \mu)$ и приводит к новому ряду определений термодинамических параметров:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\tau, V} = N, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\mu, \tau} = -P, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\right)_{V, \mu} = -\sigma.$$

Так как для однокомпонентной системы $G = U - \tau\sigma + PV = \mu N$, очевидно, что для такой системы справедливо равенство $\Omega = -PV$. Кроме того, ценность данного потенциала состоит в том, что $\Omega = -\tau \ln Z$, где Z — большая сумма (доказательство аналогично доказательству справедливости выражения для свободной энергии $F = -\tau \ln Z$, где Z — статистическая сумма).

Наконец, рассмотрим еще одну очень важную функцию (потенциал). Это *энтальпия*, H , которая также называется либо *тепловой функцией*, либо *теплосодержанием*: $H = U + PV$. Применяя процедуру Лежандра, имеем $dH = \tau d\sigma + V dP + \mu dN$, следовательно, $H = H(\sigma, P, N)$ и соответственно:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{P,N} = \tau, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{\sigma,P} = \mu, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{\sigma,N} = V$$

Если $dN = 0$ и $dP = 0$ или, другими словами, $N, P = const$, $dH = \tau d\sigma = \delta Q$, то есть, изменение H равно теплу, поступившему в систему при постоянном давлении. Именно поэтому H называют *теплосодержанием*. Теплоемкость системы при $P = const$, C_P , определяется, как $C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$.

Осталась еще одна функция – это *энергия* $U = U(\sigma, V, N)$. Однако, мы уже все о ней знаем. Добавлю только то, что, если $dN = 0$ и $dV = 0$ или, другими словами, $N, V = const$, то $dU = \tau d\sigma = \delta Q$, то есть, изменение U тоже равно теплу, поступившему в систему, но при условиях, отличных от функции H , а именно, при постоянстве объема. Теплоемкость системы при $V = const$, C_V , определяется, как $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$.

2.6 Плотность вероятности

Пусть наша система состоит из одной частицы, которая, как и раньше, может иметь энергию, U , равную 0, либо ε . Если частица имеет энергию, равную ε , мы будем говорить, что система (частица) находится в возбужденном состоянии. Тогда отношение $\frac{P(\varepsilon)}{P(0)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) / \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)$ показывает вероятность возбуждения частицы. Если система содержит N частиц ($N = const$), то очевидно, что множитель $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)$ пропорционален доле возбужденных частиц N_ε/N , где N_ε – число частиц с энергией ε , а N – общее число частиц в системе. Однако в классической физике энергия частицы может принимать любые значения, то есть $0 < U < \infty$. В этом случае для статистического описания системы вводится функция, которая называется *плотность вероятности* $f(U)$. Эта функция такова, что произведение $f(U)dU$ равно вероятности найти частицу с энергией, лежащей

в интервале $[U, U + dU]$. Очевидно, что $\int_0^\infty f(U)dU = 1$, что значит, что частица обязательно имеет какую-то энергию, лежащую в интервале $[0, \infty]$ или, проще, что частица существует.

В классической статистической физике, если $N = const$, функцию $f(U)$ называют функцией распределения Больцмана, поскольку она непосредственно связана с фактором Больцмана:

$$f(U) = \frac{\exp\left(-\frac{U}{\tau}\right)}{Z},$$

где $Z = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) dU$, по аналогии со статистической суммой, называется статистическим интегралом. Если число частиц в системе может меняться, то плотность вероятности непосредственно связана с фактором Гиббса:

$$f(U, N) = \frac{\exp\left(\frac{\mu N - U(N)}{\tau}\right)}{Z},$$

где $Z = \int_0^\infty dN \int_0^\infty \exp\left(\frac{\mu N - U(N)}{\tau}\right) dU$, по аналогии с большой суммой, будем называть большим статистическим интегралом, а функцию $f(U, N)$ – большим каноническим распределением Гиббса. Иногда, для случая $N = 1$, его записывают, как $f(U, N = 1) = \lambda \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) / Z$, где $\lambda = \exp(\mu/\tau)$ называется *абсолютной активностью*. Видим, что $\mu = \tau \ln \lambda$, а это соотношение между химическим потенциалом и активностью должно быть вам уже известно из курса физической химии.

Собственно говоря, все полученные выше выражения для случая, когда энергия частицы может меняться непрерывно, отличается от случая, когда ее энергия может принимать только дискретные значения (либо 0, либо ε , как это было при рассмотрении модельной системы), отличаются только тем, что

вместо вероятности мы используем плотность вероятности, а вместо сумм мы используем интегралы. Общее выражение для среднего значения физической величины A в данном случае имеет вид:

$$\langle A \rangle = \int_0^{\infty} dN \int_0^{\infty} A(U, N) f(U, N) dU. \quad 2.15$$

Теперь рассмотрим отношение вероятности $P(U \geq U_0)$ того, что частица имеет энергию больше некоторого значения U_0 , к вероятности $P(U < U_0)$, что ее энергия меньше U_0 , если $N = const$. Обозначим это отношение, как $W(U_0)$:

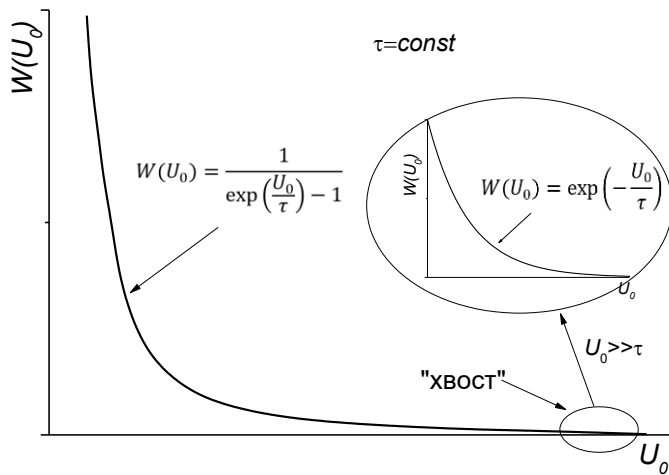
$$W(U_0) = \frac{P(U \geq U_0)}{P(U \leq U_0)} = \frac{\frac{1}{Z} \int_{U_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) dU}{\frac{1}{Z} \int_0^{U_0} \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) dU} = \frac{1}{\exp\left(\frac{U_0}{\tau}\right) - 1}$$

При условии $U_0 \gg \tau$ множитель $\exp\left(\frac{U_0}{\tau}\right) \gg 1$, и это выражение упрощается:

$$W(U_0) = \exp\left(-\frac{U_0}{\tau}\right).$$

Условие $U_0 \gg \tau$ соответствует, так называемому, *классическому режиму*. Классическому режиму отвечает условие, когда частиц с $U \geq U_0$ много меньше, чем частиц с $U < U_0$. Видим, что, на вид, функция $W(U_0)$ для классического режима не отличается от фактора Больцмана, но физический смысл ее в данном режиме немного другой. Дело в том, что при нормальных условиях в классическом режиме энергия системы очень велика (так как $U_0 \gg \tau$) и система всегда находится на «хвосте» функции распределения, где,

как было сказано выше, число частиц с $U \geq U_0$ очень мало, по сравнению с числом частиц с $U < U_0$.



Зависимость $W(U_0)$ изображена на рисунке слева (на врезке: $W(U_0)$ в классическом режиме, то есть, при условии $U_0 \gg \tau$). Как видно из этого рисунка, при больших U_0 величина W очень мала. Поясню. Совершенно очевидно, что отношение вероятности встретить частицу с

энергией $U \geq U_0$ к вероятности встретить частицу с энергией $U < U_0$ равно отношению числа частиц с энергией $U \geq U_0$ к числу частиц с энергией $U < U_0$, то есть:

$$\frac{P(U \geq U_0)}{P(U < U_0)} = \frac{n_{U \geq U_0}}{n_{U < U_0}} = \frac{n_{U \geq U_0}}{N - n_{U \geq U_0}}.$$

Однако, так как мы находимся на «хвосте» распределения, $N \gg n_{U \geq U_0}$ и, следовательно, $N - n_{U \geq U_0} \approx N$. Тогда верно утверждение $\frac{P(U \geq U_0)}{P(U < U_0)} = \frac{n_{U \geq U_0}}{N}$, или, учитывая, что в классическом режиме $\frac{P(U \geq U_0)}{P(U < U_0)} = W(U_0) = \exp\left(-\frac{U_0}{\tau}\right)$, приходим к соотношению:

$$n_{U \geq U_0} = N \exp\left(-\frac{U_0}{\tau}\right). \quad 2.16$$

Как можно видеть, в этом выражении экспоненциальный множитель, по виду эквивалентный фактору Больцмана, имеет иной физический смысл, а именно, он отбирает из всех частиц системы частицы, у которых энергия больше U_0 , а не только те, у которых энергия точно равна U_0 , как это делает фактор Больцмана. Так вот, в активационных процессах, протекающих при

нормальных условиях (комнатная температура) или более высоких температурах, частицы должны преодолеть активационные барьеры, E_{act} , типичные высоты которых много больше фундаментальной температуры, то есть, $E_{act} \gg \tau$, а это классический режим. Например, при нормальных условиях $T = 300 \text{ K}$, $\tau \approx 10^{-21} \text{ Дж}$, а типичная энергия активации для химических процессов (энергия разрыва химической связи или диссоциации молекул) лежит в пределах $10^{-19} - 10^{-16} \text{ Дж}$. В этом случае множитель $\exp(-E_{act}/\tau)$ отбирает из всех молекул все, энергия которых больше E_{act} , то есть, все молекулы, которые могут «прыгнуть» через активационный барьер, а не только те, у которых энергия точно равна E_{act} .

Наконец, напомним, что экспоненциальный множитель в (2.16) – это относительная вероятность, а U_0 (или просто U , что в общем случае не имеет значения), по сути, – это разность энергий между двумя состояниями частицы, ΔU . Если отнести вероятность встретить частицу с энергией U к вероятности, когда ее энергия равна $\langle U \rangle$, то есть, к состоянию частиц в системе, находящейся в НВК, то U – это отклонение от $\langle U \rangle$. Поэтому вышеприведенный график говорит о том, что наиболее вероятное состояние частицы (при $U = 0$ и $W = \max$) осуществляется, когда $U = \langle U \rangle$. Другими словами, мы приняли $\langle U \rangle$ за значение энергии, от которого мы будем ее отсчитывать и назначили $\langle U \rangle = 0$. Это ничему не противоречит, так как, согласно определению энергии, мы всегда вправе назначить состояние системы, в котором мы принимаем ее энергию, равной 0. В этом случае множитель $\exp(-U/\tau)$ показывает вероятность возбуждения частицы, то есть, того, что энергия частицы превышает ее среднее значение на величину равную или большую U . Отмечу, что, если условие $U_0 \gg \tau$ (а в общем случае $U \gg \tau$) не выполняется, все вышесказанное неверно.

Для изучения материала данного курса, нам еще потребуются кое-что от статистической термодинамики. Рассмотрим это кое-что декларативно (без доказательств), но в свете вышесказанного эти доказательства очевидны.

Для наглядности обратимся к конкретной системе. Это может быть твердое тело, жидкость или газ, так как нижеизложенный формализм одинаково справедлив для любого агрегатного состояния вещества. Мы рассмотрим одноатомный газ (это упростит нашу задачу): N молекул массой m в объеме V находятся в потенциальном поле (например, в гравитационном) при температуре τ . Молекулы не взаимодействуют друг с другом (как в идеальном газе), но находятся в постоянном тепловом движении, и они перемещаются в пространстве со соответствующими скоростями. Проекции скорости выбранной молекулы обозначим как v_x , v_y и v_z , а ее координаты как x , y и z .

Полная энергия молекулы $U = E + W$, где E – потенциальная энергия молекулы, а W – ее кинетическая энергия, при этом $E = E(x, y, z)$, а $W = W(v_x, v_y, v_z)$. Обращаю внимание, что функции $E = E(x, y, z)$ и $W = W(v_x, v_y, v_z)$ абсолютно независимы. Что это значит? Потенциальная энергия частицы зависит только от ее координат, то есть, совершенно не важно, покоится эта частица или движется, а кинетическая энергия зависит только от скорости частицы в независимости от ее координат. Поэтому в классической статистической физике рассматривается две функции распределения.

1) Распределение Больцмана: функция распределения частиц, находящихся в потенциальном поле, по энергии (потенциальной):

$$n(U) = N \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right), \quad 2.17$$

где $n(U)$ – число частиц с энергией U , N – полное число частиц в системе, а U – их потенциальная энергия. Это соотношение верно для любых энергий и температур, в отличие от соотношения (2.16), которое выглядит идентично

соотношению (2.17), но было получено для классического режима, то есть, $U_0 \gg \tau$, и определяет число всех частиц в системе, для которых $U \gg U_0$.

2) Распределение Максвелла: функция распределения частиц по скоростям (суть, по их кинетической энергии), которая для одной из проекций скорости (например, v_x) имеет вид:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\tau}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2\tau}\right). \quad 2.18$$

Произведение $f(v_x)dv_x$ равно доли молекул, проекция скорости v_x которых попадает в интервал $[v_x, v_x + dv_x]$. Для полноты знаний, выпишу распределение Максвелла в общем вид

$$f(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\tau}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\tau}\right).$$

Подробные выводы функций распределения Больцмана (частиц по потенциальной энергии) и распределения Максвелла (частиц по скоростям) вы можете найти в пособии: Д. К. Таганцев, Тепловые свойства материалов и явления переноса.

2.8 Резюме

1) Основные положения статистической термодинамики

- а) Замкнутая система может находиться в любом допустимом состоянии с равной вероятностью.
- б) среднее по времени равно среднему по ансамблю (теорема эргодичности).
- в) Для макроскопической системы среднее значение физической величины по всем допустимым состояниям можно заменить на ее значение для наиболее вероятной конфигурации.

2) Вероятность

- а) Вероятность обнаружить систему в состоянии с энергией ε_l и числом частиц N равна

$$P(N, \varepsilon_l) = \frac{\exp[(N\mu - \varepsilon_l(N))/\tau]}{Z},$$

где $\exp \frac{N\mu - \varepsilon}{\tau}$ – фактор Гиббса, а $Z(\mu, \tau) = \sum_N \sum_l \exp \frac{N\mu - \varepsilon_l(N)}{\tau}$ – большая сумма.

- а) Вероятность обнаружить систему с фиксированным числом частиц в состоянии с энергией ε_l равна

$$P(\varepsilon_l) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{\tau}\right),$$

где $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)$ – фактор Больцмана, а $Z(\tau) = \sum_l \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{\tau}\right)$ – статистическая сумма.

3) Среднее значение физической величины A

- а) системы с переменным числом частиц равно

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_l A(N, \varepsilon_l) P(N, \varepsilon_l) = \frac{1}{Z} \sum_N \sum_l A(N, \varepsilon_l) \exp[(N\mu - \varepsilon_l(N))/\tau].$$

б) системы с фиксированным числом частиц равно

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_l A(l) \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{\tau}\right).$$

4) Фундаментальная энтропия $\sigma \equiv \ln g$, где g – термодинамическая вероятность (или вырожденность состояния)

5) Фундаментальная температура (τ), химический потенциал (μ) и давление (P):

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{N,V} \equiv \frac{1}{\tau}, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U,V} \equiv -\frac{\mu}{\tau}, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N} \equiv \frac{P}{\tau}$$

6) Термодинамическое тождество (а), фундаментальное уравнение Гиббса (б), первое начало термодинамики (в)

$$\text{а) } \tau d\sigma = dU - \mu dN + PdV$$

$$\text{б) } dU = \tau d\sigma + \mu dN - PdV$$

$$\text{в) } dU = \delta Q + \delta A, \text{ где } \delta Q = \tau d\sigma - \text{ тепло, } \delta A - \text{ работа над системой.}$$

7) Второе начало термодинамики

В самопроизвольном процессе энтропия замкнутой системы может либо не меняться, либо только расти.

8) Термодинамические функции (потенциалы)

$$\text{а) Свободная энергия (Гельмгольца): } F = U - \sigma\tau$$

$$\text{б) Свободная энергия (Гиббса): } G = U - \tau\sigma + PV$$

$$\text{в) Большой потенциал: } \Omega = U - \tau\sigma - \mu N$$

$$\text{г) Энтальпия: } H = U + PV$$

$$\text{д) Энергия (внутренняя): } U.$$

9) Два наиважнейших соотношения

$$F = -\tau \ln Z \quad \text{и} \quad \Omega = -\tau \ln Z$$

10) Свойства термодинамических функций (обозначим их как Φ)

а) Для системы, находящейся в термодинамическом равновесии с резервуаром, дифференциал любой ее термодинамической функции при соответствующих условиях равен нулю ($d\Phi = 0$).

б) Сводная таблица для определения термодинамических величин через частные производные термодинамических функций $\partial\Phi/\partial X$:

$\Phi \backslash X$	τ	N	V	P	μ	σ
$F(V, \tau, N)$	$-\sigma$	μ	$-P$			
$G(P, \tau, N)$	$-\sigma$	μ		V		
$\Omega(V, \tau, \mu)$	$-\sigma$		$-P$		$-N$	
$H(P, \sigma, N)$		μ		V		τ
$U(V, \sigma, N)$		μ	$-P$			τ

11) В классическом режиме $U_0 \gg \tau$. Для него справедливо равенство:

$$n_{U \geq U_0} = N \exp\left(-\frac{U_0}{\tau}\right)$$

12) Распределения частиц по энергии и по скоростям

а) распределение Больцмана (частиц по потенциальной энергии):

$$n(U) = N \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right)$$

б) распределение Максвелла (частиц по скоростям):

$$f(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\tau}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\tau}\right)$$

3 Что такое фаза и фазовая граница

3.1 Классические представления

Рассмотрим стакан с водой. Это будет наша система. Этой системе всегда найдутся такие ее части (или объемы), в которых на всём их протяжении однороден и состав, и структура, и строение. Естественно, что эти части всегда ограничены поверхностью, с другой стороны которой структура, строение и состав другие. Такие поверхности называются *межфазными границами*, а части системы, однородные по составу, строению и структуре, называются *фазами*. Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными* системами, Системы, состоящие из двух и более фаз, называются *гетерогенными*. Казалось бы чего проще! Я ведь дал классические определения для фазовой границы и фазы, которые можно найти в любом учебнике по физической химии.

3.2 О классическом определении фазы

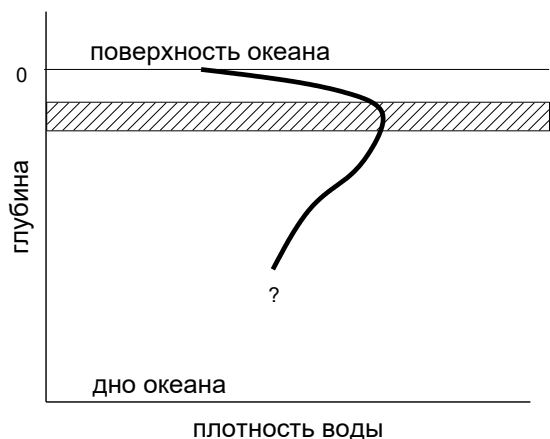
А существуют ли гомогенные системы? Собственно говоря, нет! Вот стакан с водой, согласно определению, это двухфазная система: одна фаза – это вода, а другая – это стекло стенок стакана. И так будет всегда – всегда найдется вторая фаза, то есть, стенка из другого материала. Возможно, только космос можно «считать» однофазной, то есть, гомогенной системой, которая кончается в бесконечности и не упирается ни в какую стенку (за которой живет Господь Бог). Однако, нас могут интересовать только процессы, происходящие внутри одной из фаз. Тогда, надо выделить мысленно (а как еще) внутри одной из фаз такую часть, которая была бы достаточно далеко удалена от фазовых границ, чтобы поверхностные процессы не влияли на процессы, происходящее внутри фазы. Эту часть можно считать гомогенной системой, что, по большому счету, является условностью, удобной для изучения процессов, независящих от вида и

структуры границы раздела фаз. Ведь по какому принципу выделять эту часть, наука рецепта не дает. Оказывается, все не так просто, особенно, если то, что мы думаем, является фазой, не находится в равновесном состоянии. Например, в этой фазе (выделенной части) не завершились диффузионные процессы, то есть, существуют градиенты концентраций компонент (неоднородность по составу). Данное выше классическое определение фазы можно применять к системе только тогда, когда она находится в равновесии!

Еще пару слов об определении фазы. Дело в том, что, несмотря на строгое определение фазы, данное выше, понятие фазы часто применяется к неравновесным системам. Как же поступают, если равновесие еще не наступило. Рассмотрим несколько примеров.

Океан. Можно ли считать океан фазой? Вроде, океан – это жидкость, а атмосфера над ним газ, то есть, имеем дело с границей жидкой и газообразной фазой. Увязывается ли это с классическим определением фазы. Температура поверхности океана в средних широтах лежит в пределах 10-30 °С. Опускаясь вглубь, температура падает, следовательно, плотность воды растет, но только до того момента, когда температура не становится равной ~ -3,5 °С, а при дальнейшем понижении температуры плотность воды будет уменьшаться. Это связано с уникальностью самой воды, а именно, с ненормальной (аномальной) зависимостью плотности воды от температуры – зависимость плотности пресной воды от температуры имеет максимум при температуре +4 °С (в соленой океанической воде -3,5 °С). Кстати, благодаря этому уникальному свойству воды пресноводные водоемы не промерзают зимой до дна, так как «тяжелая» вода (с температурой +4 °С) тонет и, следовательно, у дна водоемов ее температура равна +4 °С (вот поэтому водяные твари не превращаются зимой в ледышки). Конечно, морская вода соленая, причем соленость воды зависит от глубины, но общей характер зависимости плотности морской воды от глубины такая же, как и для пресной воды, то есть, она имеет максимум на некоторой глубине. А вот глубина, на которой расположен этот максимум плотности и какова толщина

слоя повышенной плотности, зависит от сезона, погоды, океана и его части и др., но он всегда есть на глубинах в интервале 30-100 метров. Зависимость плотности морской воды от глубины может быть схематически изображена



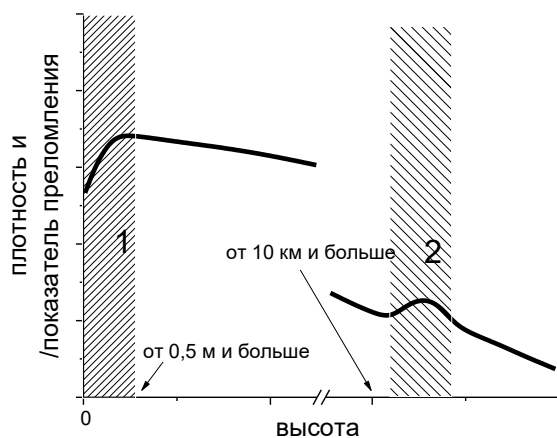
так, как это показано на графике слева.

Такой профиль плотности соответствует тому, что называется заглубленный планарный акустический волновод. Звук по такому акустическому волноводу может «улетать» на сотни, и даже тысячи, километров. На рисунке слева слой, по

которому распространяется звук в океане, показан заштрихованной областью. На подводных лодках есть такой человек, должность которого называется «акустик». Этот человек слушает звуки, суть, звуки работы двигателей вражеских подводных лодок, и определяет направление, в котором эта лодка находится и даже дальность ее удаления. Если вражеская лодка находится не на глубине акустического волновода, звук от двигателя быстро рассеивается, а если на глубине акустического волновода, звук фокусируется в волноводе. Такой лодке не повезло. Кроме того, акустик определяет глубины, где находится акустический волновод, а уж капитан думает, на какой глубине ему плыть, чтобы быть незамеченным. Такие же явления наблюдаются во второй фазе – в газообразной фазе, то есть, в атмосфере над океаном.

Атмосфера тоже неоднородна и ей присуще свое распределение плотности по высоте, которое зависит от погоды. У поверхности земли в солнечную погоду образуются акустические волноводы. Солнце нагревает землю так, что в поверхностном слое температура воздуха выше, чем на большей высоте. В результате возникает градиент плотности воздуха – у поверхности плотность ниже (где повышенная температура), чем на высоте (где температура ниже). То же относится и к показателю преломления, так

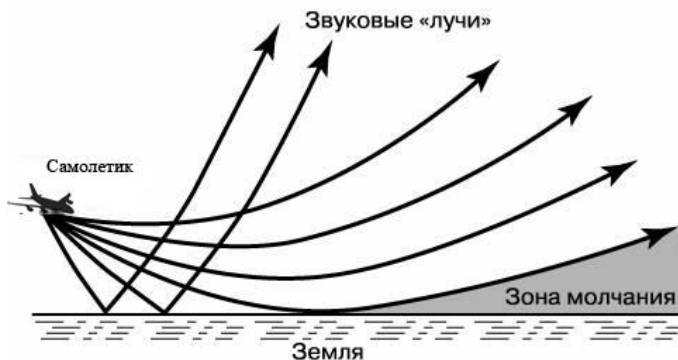
как показатель преломления газа линейно связан с его плотностью. Схематически эти распределения изображено на рисунке слева



(заштрихованная область 1). На этом рисунке также показано распределение плотности воздуха и показателя преломления на больших высотах (заштрихованная область 2), которое иногда (редко) образуется при определенных погодных условиях и не связано с температурой поверхности

земли. Как известно, в неоднородных средах световые и акустические (звуковые) лучи распространяются не прямолинейно – они предпочитают уходить в области с повышенной плотностью (звуковые лучи) или повышенным показателем преломления (световые лучи). Из-за этих распределений по высоте плотности и показателя преломления возникают такие явления, как звуковая тень, мираж и Фата-Моргана.

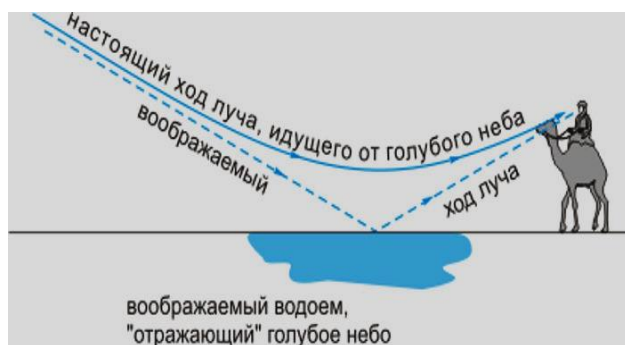
Звуковая тень. Вы видели наверняка в небе воздушный лайнер вдалеке, который приближается к вам. Самолет приближается, а звука не слышно, хотя самолет летит со скоростью меньшей, чем скорость звука. Как было сказано выше, звуковые лучи у поверхности земли, попадая в градиентную по плотности воздуха область (область 1 на рисунке выше), должны отклониться в область высокой плотности, как это показано на рисунке справа. Если вы оказываетесь в «зоне молчания», звук до ваших ушей не доходит – кажется, что самолет летит, не издавая звуков.



Миражи. Вам наверняка приходилось в жаркую солнечную погоду ходить по шоссе. Смотря вдаль, вы иногда могли заметить «лужи» на асфальте, в которых даже можно увидеть отражение едущих по шоссе машин или деревьев, растущих вдоль шоссе. Вы доходите до места, где, как вам казалось, была лужа, а никакой лужи там нет. Путники в пустыне часто видят вдали озера. «Вот она долгожданная вода!» – восклицали они, истомленные жаждой. И вот они бегут к этому озеру, а добежать не могут – озеро удаляется от них также быстро, как они бегут к нему. Ниже представлена пара фотографий таких миражей – мираж в пустыне (слева) и мираж на шоссе (справа). На самом деле никаких озер в пустыне и луж на асфальте в хорошую солнечную погоду нет. Такие миражи называются нижними или озерными, но есть и другие виды миражей, о которых подробно рассказывать в рамках темы настоящего пособия неуместно.



Что же люди в действительности видят? Световые лучи, так же как и звуковые, в неоднородной среде предпочитают отклоняться в сторону, где



оптическая плотность (показатель преломления) больше. Если над поверхностью раскаленного песка или асфальта имеется вертикальный градиент показателя преломления, представленный схематически на

верхнем рисунке на предыдущей странице (область 1), лучи света, идущие от голубого неба, загибаются вверх, как это показано на рисунок слева.

Фактически путник на рисунке (или Вы) действительно смотрит на землю (направление его взгляда показано на рисунке штрих-пунктиром), но свет, который попадает ему в глаза приходит не от поверхности земли, а с неба. Выходит так, что он видит «отражение» неба, а не землю.

Это еще не все.

Фата-Моргана – еще одно интересное оптическое явление (тип миража). А вообще-то, Фата-Моргана — это персонаж Британского эпоса: фея Моргана, которая живет на дне моря и обманывает путников видениями, сбивающими их с толку. Все слышали о Летучих Голландцах – корабли, часто брошенные командой, обреченные вечно скитаться по морям, которые моряки других кораблей встречают иногда в море. Почему они «голландцы»? Потому что, согласно легенде, капитаном первого такого корабля был голландец. Однако, трудно понять, почему они «летучие». Одна из версий состоит в том, что эти корабли моряки видели на небе, а не на море. Ладно, легенды в сторону. Действительно люди иногда видят на небе изображения кораблей, городов или сражений, находящихся и происходящих за сотни километров от того места, где они находитесь. Это возможно, когда на больших высотах образуется слоистая структура вроде градиентного зеркала или оптического волновода с распределением показателя преломления (и плотности атмосферы) близким к параболическому – таким, как изображено на верхнем рисунке двумя страницами выше (область 2). В оптике такие структуры называются градиентными – они могут передавать изображение с одного ее конца на другой. В верхних слоях атмосферы такая структура может огибать землю и быть длинной в несколько сотен километров. Таким образом, если такой градиентная структура формируется в атмосфере, наблюдатель может видеть на небе объекты, расположенные в сотнях километрах от него. Изображения могут быть перевернутыми, увеличенными/уменьшенными и искаженными, что зависит от длины и качества этого градиентного канала в небе. Это и есть то явление, которое называется Фата-Моргана. Явление это редкое, поэтому нет большого

количества фотографий, запечатлевших его. На рисунке ниже представлена пара таких редких снимков.

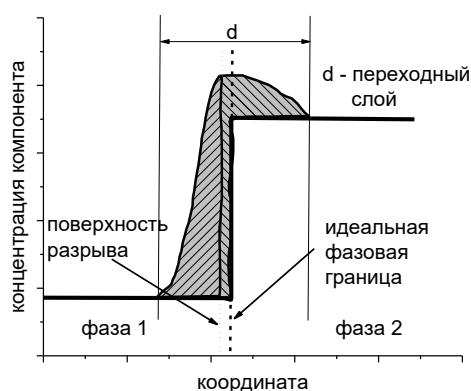


На одном снимке видим, что танкер парит в воздухе, который реально находился на другом конце Атлантического океана, на втором снимке видим что-то не очень внятное, но не существующее реально в этом направлении в прямой видимости. Есть случай, когда Фата-Моргана была задокументирована несколькими независимыми наблюдателями. Жители деревни Вербье в Бельгии в одно июньское утро (точнее 18 июня) 1815 года на небе видели картину передвижения военной колонны, которая реально в то время находилась от этой деревни более, чем в 100 км. Можно было разглядеть детали мундиров. Полагают, что это была армия прусского генерала Блюхера, которая вступала в бой для поддержки армии под командованием герцога Веллингтона в знаменитом сражении с Наполеоном при деревне Ватерлоо. Как известно Блюхер пришел вовремя, и Наполеон был разбит, так как маршал Груши, который шел на поле сражения для поддержки Наполеона, опоздал. Читатель меня простит за это лирическое и историческое отступление от темы предмета. Теперь вернемся в тему. Так, согласно классическому определению фазы, являются ли океан и атмосфера над ним двухфазной системой? Я бы сказал, что, согласно определению фазы, нет, хотя поверхность, разделяющую океан и атмосферу, называют фазовой границей. Если есть фазовая граница, на которой всегда происходят

какие-то процессы, связанные с взаимодействием фаз, определение фаз требует корректировки. Я не берусь давать этого определения. Можно только упомянуть несколько мнений на то, что называется фазовой границей.

3.3 Фазовые границы

Рассмотрим изменение какого-то свойства в области контакта двух фаз. Пусть этим свойством будет концентрация какого-нибудь компонента в двух несмешивающихся жидкостях, в которых растворимость данного компонента разная. В принципе распределение компонента на границе жидкостей может



быть изображено ступенькой, как это показано сплошной линией на рисунке слева. Положение ступеньки соответствует линии соприкосновения фаз. Очевидно, что это идеализация. При приближении к контакту фаз концентрация компонента не может оставаться постоянной вплоть до этого

контакта, а должна претерпевать изменения на расстояниях от контакта молекулярного порядка. Другими словами, реальные межфазные границы должны представлять собой не плоскость, а размытый переходный слой конечной толщины (обозначенный на рисунке буквой d).

Дж. Гиббс предложил провести в середине переходного слоя поверхность, разделяющую этот слой на две части таким образом, чтобы количество молекул рассматриваемого компонента в обеих частях было одинаково. На рисунке эти части показаны разной штриховкой — эти части имеют одинаковую площадь. Он назвал эту поверхность «поверхностью разрыва» и отождествлял ее с фазовой границей. А вот академик А. И. Русанов вообще не рассматривает фазовую границу, как некую поверхность, разграничивающую две фазы. Согласно его представлениям, такой поверхности нет, а есть только разграничивающий слой конечной толщины, который он предлагает рассматривать, как самостоятельную неравновесную

фазу. Существуют и другие представления о том, что такое фазовая граница. Упомянув только Гиббса и Русанова, я лишь хотел подчеркнуть, что не существует однозначного и устоявшегося представления о фазовой границе.

Есть еще случаи, когда классическое определение фазы не применимо, но фазы явно существуют. В многокомпонентной системе из ее K компонент иногда можно выделить 1 или 2, так называемых, подвижных компонента. В отличие от остальных $K - 1$ (или $K - 2$) компонент, содержание и структура которых неизменны и однородны, то есть, согласно классическому определению, составляют фазу, подвижные компоненты могут быть распределены неоднородно, перемещаться внутри этой фазы и даже покидать ее или переходить в другую фазу, находящуюся в контакте с данной фазой. Примером может служить хорошо известный стеклянный электрод, используемый рН-метрах. Он представляет собой стеклянный стержень, в который впаяна металлическая проволока. Для измерения рН раствора (электролита) его необходимо погрузить в этот раствор (детали работы рН-метров опускаем). Все атомы сетки стекла, кроме ионов H^+ , составляют неизменный неподвижный каркас, а ионы водорода могут, как уходить из стекла в раствор, так и проникать в стекло из раствора. Таким образом, мы имеем две фазы (стекло и раствор) и один подвижный компонент (ионы водорода). Еще один пример связан с ионным обменом в стеклах, когда многокомпонентное стекло, содержащее щелочные катионы типа А, помещают в расплав соли другого щелочного иона типа В. Катионы А через поверхность стекла могут выходить в расплав, а катионы В из расплава входить в стекло. Под поверхностью стекла образуется область с неоднородным распределением этих катионов, при этом остальные компоненты стекла, образующие ковалентную сетку (матрицу) стекла, остаются неподвижными. Пока не наступит термодинамическое равновесие (объемное выравнивание концентраций этих катионов), налицо две фазы (матрица стекла и расплав соли) и два подвижных компонента (катионы А и В). Рассмотренные случаи являются частными. Для большинства

гетерогенных систем, находящихся в термодинамическом равновесии, классическое определение фазы действительно уместно.

Нам не обойти вопрос, связанный с соотношением числа фаз и компонент в гетерогенных системах. Этот вопрос был решен Дж. Гиббсом, который показал, что соотношение числа фаз и числа компонент подчиняется строгому правилу. Оно называется *правилом фаз Гиббса*. Рассмотрим это правило подробно и выведем его.

3.4 Правило фаз Гиббса

Для начала рассмотрим простейшую систему. Пусть у нас есть однокомпонентный газ (например, H_2), то есть, в нашем рассмотрении одна фаза и один компонент. Состояние газа определяется тремя переменными – это P , V и T . Однако, для полного описания состояния такой системы достаточно знать всего две переменных, например, P и V или P и T или T и V , так как третья переменная не независимая и может быть всегда найдена из уравнения состояния газа $f(P, V, T) = 0$ (или в более привычном виде $PV = RT$, где R – газовая постоянная). Дадим следующее определение.

Наименьшее число переменных, которые надо знать для полного описания состояния системы, называется *числом степеней свободы*.

Обозначим число степеней свободы буквой C . Таким образом, для однокомпонентного газа $C = 2$. Теперь рассмотрим систему, содержащую K компонентов и Φ фаз. Концентрации компонентов будем выражать в мольных долях.

1) Если каждая фаза может содержать K компонентов, то для описания системы нам достаточно знать концентрации только $(K - 1)$ компонентов, так как сумма мольных концентраций всех компонент в каждой фазе равна 1.

2) Если общее необходимое для каждой фазы концентраций равно $(K - 1)$, то для полного описания всей системы нам необходимо знать $\Phi(K - 1)$ концентраций + 2 (например, T и V). Таким образом, для описания нашей системы необходимо знать $[\Phi(K - 1) + 2]$ переменных. Иногда вместо 2-х дополнительных переменных (T и V) потребуется знать 3 или 4 таких переменных (например, в случае заряженных или полярных молекул, необходимо будет добавить напряженность электрического поля).

3) Как известно, при термодинамическом равновесии химический потенциал каждого компонента во всех фазах должен быть одинаковым, т.е. есть,

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots,$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots$$

и т.д.,

где верхний индекс соответствует номеру фазы, а нижней индекс – номеру компонента. Очевидно, что число равновесных соотношений для каждой фазы будет равно $(\Phi - 1)$. Например, если система содержит три фазы, то мы можем написать для каждого компонента три равновесных соотношения. Запишем эти соотношения для компонента под номером 1 (нижний индекс):

$$\mu_1^1 = \mu_1^2,$$

$$\mu_1^1 = \mu_1^3,$$

$$\mu_1^2 = \mu_1^3.$$

Из этих трех соотношений последнее лишнее, так как оно следует из первых двух соотношений. Ведь, если соотношения $\mu_1^1 = \mu_1^2$ и $\mu_1^1 = \mu_1^3$ верны, то соотношение $\mu_1^2 = \mu_1^3$ тоже верно, но оно не добавляет никакой новой информации о системе и является лишним. Таким образом, если система

содержит K компонент, то общее необходимое для описания системы равновесных соотношений будет равно $K(\Phi - 1)$.

4) Именно на величину $K(\Phi - 1)$ уменьшится число независимых переменных системы, а мы помним, что их было $[\Phi(K - 1) + 2]$. Число степеней свободы должно быть равно разности числа переменных и числа уравнений, связывающих между собой эти переменными, то есть: $C = [\Phi(K - 1) + 2] - [K(\Phi - 1)] = K - \Phi + 2$. Это соотношение и называется правилом фаз Гиббса. Выпишем его в упорядоченном виде:

$C = K - \Phi + n,$	правило фаз Гиббса
---------------------	--------------------

где $n \geq 2$ – число независимых переменных в дополнении к числу фаз и компонентов. В отсутствии внешних полей и других факторов, способных влиять на состояние системы, $n = 2$ (как уже говорилось выше, это могут быть, например, температура и объем). В присутствии, например, электрического поля, $n = 3$; к температуре и объему следует добавить напряженность электрического поля.

Вопрос. А зачем полезно знать правило фаз Гиббса? Например, как узнать, может ли сосуществовать лед, вода и пар. Что говорит правило фаз? $K = 1$ (H_2O), $\Phi = 3$ (лед, вода, пар), следовательно, $C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. Ответ, да! но сосуществовать лед, вода и пар могут только при строго заданных значениях выбранных переменных (например, температуры и давления). Для H_2O эти значения таковы: $t = 0,01$ °C, а $P = 4,58$ мм рт. ст. (0,06 атм.), и они определяют то, что называется тройной точкой воды. Любые отклонения этих переменных от заданных значений приводят к исчезновению одной из фаз, то есть, число степеней свободы для сосуществования трех фаз равно нулю, о чем нам и говорит правило фаз.

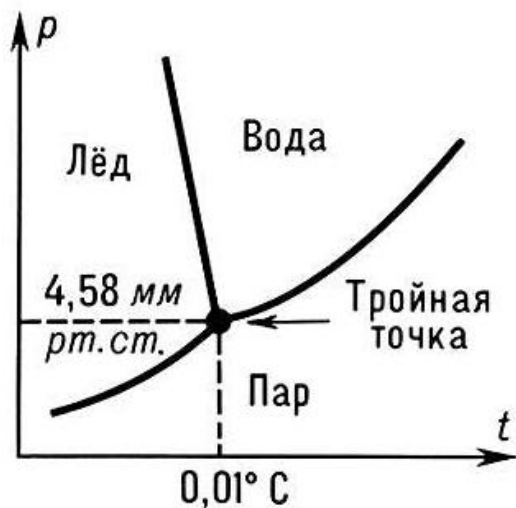


Диаграмма состояния для H_2O представлена на рисунке слева. Кстати, в тройной точке воды (или другого чистого вещества), сколько придется рассматривать фазовых границ? Очевидно, что 3 границы: жидкое-твердое, жидкое-газообразное и газообразное-твердое.

Перейдем к рассмотрению процессов на поверхности. Условно их можно разбить на три класса: физические, химические и физико-химические.

4 Физические процессы на поверхности

4.1 Испарение и сублимация – процессы на границе фаз.

Говоря о физических процессах, в отличие от химических, мы подразумеваем, что в этих процессах не происходит никаких химических превращений (реакций). Например, все знают, что мокрое белье, вывешенное на мороз, сохнет (лед превращается в пар). Разлитая на столе вода высыхает (жидкость превращается в пар). Причем все эти процессы происходят значительно ниже температур фазовых переходов (температур плавления или кипения), то есть, мы наблюдаем переходы «жидкость-пар» или «твердое тело-пар». Фаза в одном агрегатном состоянии переходит в другое агрегатное состояние. Казалось бы, все первичные признаки фазовых переходов налицо. Но, увы! Это не фазовые переходы, для которых температурные зависимости термодинамических функций должны иметь при определенных температурах (фазового перехода) либо излом (переходы I-ого рода), либо разрыв (II-ого рода). Хотя, необходимо сказать, что существует мнение (научные школы), что, так как при таких превращениях увеличивается удельный объем вещества и поглощается энергия, эти превращения можно причислить к фазовым переходам первого рода. Я не разделяю этого мнения. Упомянутые процессы называются сублимацией (переход твердое-пар) и испарение (переход жидкое-пар). Разберемся, с чем же мы имеем дело.

Очевидно, что тепловое движение атомов в твердом теле или жидкости не может сводиться только тепловым колебанием атомов и связанным с ним тепловым расширением тел. Некоторые атомы на поверхности (наиболее «шустрые») могут и оторваться от поверхности и унести в окружающее пространство безвозвратно. Ответ на вопрос «Сколько их уносится в единицу времени?» дает статистическая термодинамика (раздел статистической физики). Мы рассчитаем эту величину, то есть, опишем кинетику этих процессов, двумя способами, воспользовавшись сначала распределением Максвелла, а потом распределением Больцмана.

4.2 Кинетика процессов сублимации и испарения

4.2.1 Используем распределение Максвелла

Начнем с использования распределения Максвелла. Распределение частиц по скоростям Максвеллом было получено для газа, то есть, системы не взаимодействующих частиц. Однако, в статистической физике для твердого тела (когда частицы связаны химической связью и у них имеется потенциальная энергия) предполагается, что для расчета средней скорости частиц, находящихся на дне своих потенциальных ям (когда их потенциальная энергия $E = 0$, то есть, частицы не взаимодействуют друг с другом), можно воспользоваться распределением Максвелла (рассмотрение этого вопроса можно найти в пособии: Д. К. Таганцев, Тепловые свойства материалов и явления переноса). Поясню. Рассмотрим атом на поверхности.

Обозначим работу по отрыву атома от поверхности материала, как U_0 . По сути, это работа равна энергии химической связи атома с другими атомами материала. Очевидно, что оторвутся только те атомы, у которых минимальное значение проекции их скорости на дне потенциальной ямы на нормаль к поверхности, $v_{x_{min}}$, удовлетворяет условию $mv_{x_{min}}^2/2 \geq U_0$ (нормаль совпадает с осью X). Все атомы, у которых проекция скорости на нормаль больше $v_{x_{min}}$, разумеется, тоже оторвутся. (Далее будем использовать не фундаментальную температуру, τ , а абсолютную T ($\tau = k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана).

Распределение Максвелла (2.18) говорит о том, что доля атомов (или вероятность обнаружить атомы), скорость которых на дне их потенциальных ям лежит в интервале $[v_x, v_x + dv_x]$, определяется соотношением (для удобства, придадим ему новый номер):

$$f(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x. \quad 4.1$$

Следовательно, число атомов, проходящих за время dt положение равновесия с направленной наружу (в направлении X) скоростью и заключенной в интервале $[v_x, v_x + dv_x]$, равно $nf(v_x)dv_x \cdot v_x dt$, где n – число атомов в единице объема (то есть, объемная концентрация атомов). Действительно, произведение $nf(v_x)dv_x$ равно концентрации атомов, проекция скорости v_x которых лежит в интервале $[v_x, v_x + dv_x]$. Обозначим эту концентрацию буквой C_x . Тогда выражение $nf(v_x)dv_x \cdot v_x dt$ можем переписать: $nf(v_x)dv_x \cdot v_x dt = C_x v_x \cdot dt$. Здесь $C_x v_x = G$, где буквой G мы обозначили удельный поток частиц (согласно общему определению потока любой физической величины), и следовательно, $C_x v_x \cdot dt = Gdt$, есть искомое число атомов, проходящих за время dt положение равновесия с направленной наружу скоростью и заключенной в интервале $[v_x, v_x + dv_x]$. Тогда число атомов, улетевших с поверхности за время dt будет равно:

$$\begin{aligned}
 G &= n \int_{v_{x_{min}}}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = n \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_{v_{x_{min}}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \\
 &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T} \frac{k_B T}{m}} \int_{\frac{mv_x^2}{2k_B T} = \frac{U_0}{k_B T}}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) d\left(\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \\
 &= n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right).
 \end{aligned}$$

Очевидно, что величина G это и есть скорость испарения (или сублимации). Итого, скорость¹ испарения (сублимации) определяется выражением:

¹ Суть, величина, характеризующая кинетику испарения/сублимации.

$$G = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 4.2$$

Чем больше температура и меньше масса атомов и энергия их химической связи, тем быстрее происходит испарение (сублимация).

4.2.2 Используем распределение Больцмана

Теперь воспользуемся распределение Больцмана. Распределение Больцмана показывает, что вероятность того, что атом находится в положении, в котором его потенциальная энергия равна U , независимо от величины и направления его скорости, пропорциональна $\exp(-U/k_B T)$. Легко понять, что для системы из N частиц, этот множитель определяет долю всех частиц, у которых потенциальная энергия равна U (смотри формулу (2.17)). Здесь напомним, что в классическом режиме ($U \gg \tau$), этот множитель отбирает все частицы, у которых энергия не только равна U , но и больше, чем U . Вопрос! Возможно ли получить выражение (4.2), используя распределение Больцмана (в классическом режиме)?

Пусть атом на поверхности имеет потенциальную энергию $U = 0$ в тонком приповерхностном слое, вплоть до его высоты от поверхности $x = \delta$, где δ – толщина этого слоя, а при $x > \delta$, $U = U_0$ (в классическом режиме $U \geq U_0$). Собственно говоря, мы проквантовали энергию атома, то есть, частицы, находящейся в потенциальной яме, в которой ее энергия может принимать только дискретные значения, которые зависят от ее координаты (изучайте квантовую механику).

Рассмотрим элемент поверхности площадью S , а объем газа над этой поверхностью пусть будет равен V . Поставив так задачу, мы ввели некий объем равный $S\delta$ – объем поверхностного слоя, из которого возможен уход атома (частицы) в газовую фазу. Давайте снимем ограничения с энергии, то есть, теперь нам все равно, какая энергия атома. Очевидно, что отношение

вероятности того, что атом окажется в объеме $S\delta$, к вероятности того, что атом окажется в объеме V , равна отношению $S\delta/V$.

Поясним. Рассмотрим двумерный случай. Представим себе ограниченную стенками плоскость, мысленно поделенную на две области (А и Б). Будем закидывать шарик на эту плоскость. Вероятности попадания шарика в любое место этой плоскости равны. Это в полной мере соответствует основному постулату статистической термодинамики, а именно: замкнутая система принимает каждое допустимое состояние с равной вероятностью. Естественно, что отношение вероятностей попадания шарика в область А к вероятности попадания в область Б равно отношению площадей этих частей. Если бы мы рассмотрели трехмерную задачу, то это отношение было бы равно отношению объемов.

Теперь добавим ограничения на энергию, для чего используем распределение Больцмана. В данном случае нам не столько нужно само распределение Больцмана, как вероятность, связанная с фактором Больцмана (2.13). Тогда отношение вероятности того, что атом имеет энергию $U = 0$, то есть, атом находится в объеме $S\delta$, к вероятности того, что он имеет энергию $U \geq U_0$, то есть, находится в объеме V , равно

$$\frac{P(U \geq 0)}{P(U = 0)} = \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) / \exp\left(-\frac{0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right).$$

Вероятность одновременности двух независимых событий, согласно теории вероятности, равно произведению их вероятностей. Поэтому мы можем записать для отношения вероятностей следующее соотношение:

$$\frac{P_g}{P_s} = \frac{V}{S\delta} \times \frac{P(U \geq 0)}{P(U = 0)} = \frac{V}{S\delta} \times \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad 4.3$$

где P_g – вероятность того, что атом находится в газовой фазе объемом V , а P_s – вероятность того, что атом находится в твердой (жидкой фазе) в приповерхностном слое объемом $S\delta$. Очевидно, что отношение этих вероятностей, то есть, вероятностей «наткнуться» на атом, привязанный к поверхности, к вероятности встретить свободный атом в газовой фазе, также равно N_g/N_s , где N_g – число атомов в газовой фазе объемом V , а N_s – число поверхностных атомов в объеме $S\delta$. Иными словами: $P_g/P_s = N_g/N_s$, и выражение (4.3) можно переписать:

$$\frac{N_g}{N_s} = \frac{V}{S\delta} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad \text{или} \quad \frac{N_g}{V} = \frac{N_s}{S\delta} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right).$$

Введем следующие обозначения: $N_g/V = n_g$ – концентрация атомов в газовой фазе, $N_s/S = n_s$ – поверхностная концентрация атом (число атомов на единице поверхности твердой или жидкой фазы). Тогда имеем:

$$n_g = (n_s/\delta) \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 4.4$$

Так как $n_s = const$, то зависимость плотности пара ρ_g ($\rho_g = mn_g$) от температуры определяется только множителем $\exp(-U_0/k_B T)$. Если пар насыщенный, то должно быть динамическое равновесие: $G \uparrow = G \downarrow$, где $G \uparrow$ – скорость испарения/сублимации, а $G \downarrow$ – скорость конденсации.

Будем полагать, что атом, ударившись о поверхность, сразу «прилипает» к ней. Это значит, что удар неупругий. При неупругом ударе атом отдает свою энергию U твердому (жидкому) телу, при этом его энергия становится, равной $U - U_0$, так энергия U_0 ушла на образование химической связи. Не «прилипнут» только те атомы, у которых в газе была энергия больше, чем $2U_0$, так как после соударения у атома остается энергия больше,

чем U_0 , и он может опять оторваться от поверхности. Однако таких атомов очень мало из-за экспоненциального характера распределения Больцмана, и этими атомами мы можем пренебречь, особенно, если мы находимся при комнатных температурах, то есть, в классическом режиме. В этом случае мы можем приравнять поток атомов газа в направлении перпендикулярном поверхности раздела фаз скорости конденсации, то есть, $G \downarrow = n_g \langle v_x \rangle$, где $\langle v_x \rangle$ – средняя величина проекции скорости атомов пара на нормаль к поверхности раздела фаз. Величину $\langle v_x \rangle$ найдем, используя статистическое определение средней физической величины (2.15), где вместо энергии мы используем проекцию скорости v_x , а вероятности – функцию распределения Максвелла $f(v_x)$ (4.1):

$$\langle v_x \rangle = \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{1}{m} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) d\left(\frac{mv_x^2}{2}\right) = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}.$$

Вообще говоря, мы получили то, что $4\pi \frac{m\langle v_x \rangle^2}{2} = k_B T$, то есть, хорошо известный факт, что средняя кинетическая энергия молекул газа пропорциональна температуре. Появление множителя 4π связано с тем, что мы рассмотрели только одну проекцию скорости, а не модуль полной скорости. Теперь, из выражения $G \downarrow = n_g \langle v_x \rangle$, полученного выше выражение для средней скорости $\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$, равенства $G \uparrow = G \downarrow$ и соотношения (4.4) (то есть, $n_g = (n_s/\delta) \exp(-U_0/k_B T)$) следует, что скорость испарения/сублимации, $G \uparrow$, определяется соотношением:

$$G \uparrow = (n_s/\delta) \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 4.5$$

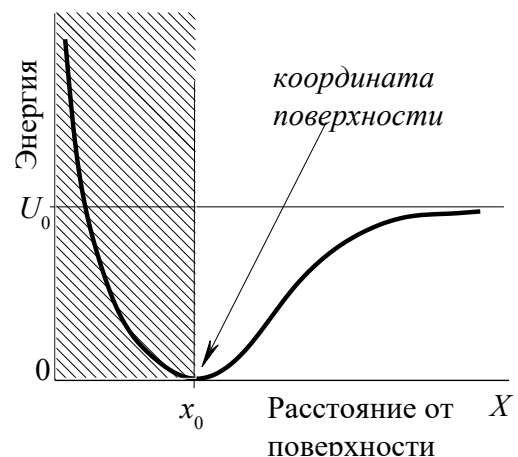
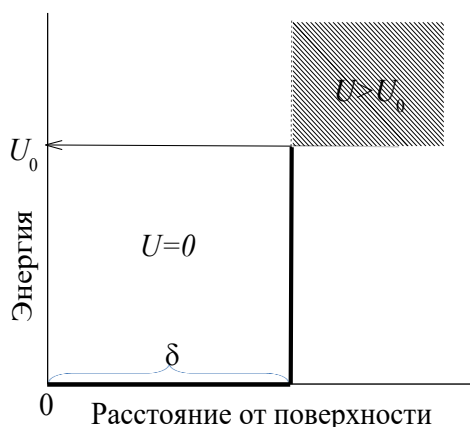
Учитывая, что в данной постановке задачи (имеется в виду смысл введенной величины δ) $n_s/\delta = n$, полученное выражение (4.5) полностью совпадает с выражением (4.2), полученном при использовании функции распределения Максвелла.

При выводе формулы (4.5) мы воспользовались упрощенной моделью поверхностного слоя толщиной δ , для которого мы приняли условие, что энергия атомов, находящихся в этом слое минимальна и равно нулю. По сути, это значило, что поверхностные атомы находятся в прямоугольной потенциальной яме с плоским дном и высотой U_0 (смотри левый рисунок внизу). Усложним нашу модель, приблизив ее к реальности. В действительности, энергия поверхностных атомов, U , зависит от величины удаления атомов от поверхности, x , то есть, $U = U(x)$. Из общих соображение мы можем утверждать:

1) Когда атом находится на поверхности, чему соответствует его координата x_0 , его энергия минимальна. Примем энергию атома в этом положении равной нулю, то есть, $U(x_0) = 0$.

2) Должна быть горизонтальная асимптота $U = U_0$ при $x \rightarrow \infty$. Это значит, что при удалении атома от поверхности происходит растяжение химической связи, удерживающей атом на поверхности. Потенциальная энергия атома должна расти до тех пор, пока связь не порвется. Фактически, энергия U_0 равна энергии этой связи.

3) Должна быть вертикальная асимптота $U = \infty$ при $x < x_0$. Это значит, что при вдавливании атома вглубь он испытывает сопротивление со стороны атомов второго поверхностного слоя материала и его потенциальная энергия должна расти. Это условие непроницаемости второго поверхностного слоя. Вид зависимости $U(x)$ схематически изображен на правом рисунке внизу.



Зависимости $U(x)$ обычно называются потенциалом парного взаимодействия. Для описания потенциала парного взаимодействия, подобного упомянутому, используются разные функции. Наиболее распространенные из них – это потенциалы Ленарда-Джонса, Букингема, Морзе, Ми и др. Все они имеют такую же форму – две асимптоты и минимум.

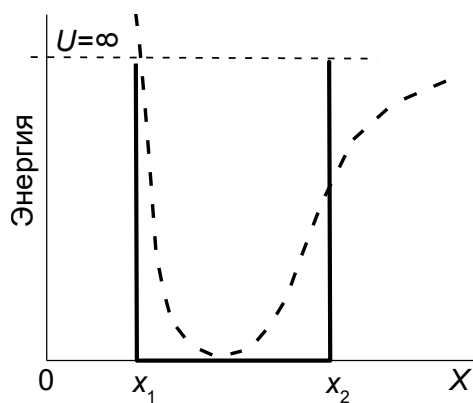
Далее будем рассматривать не просто координату атома, а величину его смещения вдоль нормали к поверхности от своего равновесного положения x_0 , которую определим как $\xi = x_0 - x$. Энергию атома будем рассматривать от аргумента ξ , то есть, $U = U(\xi) = U(x_0 - x)$, что не влияет на общий вид зависимости, изображенной на предыдущей странице внизу на правом рисунке. При малых смещениях функцию $U(\xi)$ можем разложить в ряд Тейлора, ограничившись тремя первыми членами разложения:

$$U(\xi) = U(\xi = 0) + U'(\xi = 0)\xi + \frac{1}{2!}U''(\xi = 0)\xi^2 + \dots = \frac{1}{2}\gamma\xi^2. \quad 4.6$$

Первые два слагаемых равны 0, так как при $\xi = 0$ атом находится на дне потенциальной ямы, где энергия атома $U = 0$, а дну ямы соответствуем минимуму функции $U(\xi)$ и, следовательно, $U'(\xi = 0) = 0$. Здесь мы ввели обозначение $U''(\xi = 0) = \gamma$ – упругая постоянная химической связи. Легко убедиться, продифференцировав (4.6), что сила взаимодействия атома с поверхностью ($F = dU/d\xi$) описывается законом Гука ($F = \gamma\xi$). Таким образом, $\frac{1}{2}\gamma\xi^2$ – это потенциальная энергия атома в связанном состоянии (на поверхности тела), для свободного атома сохраним условие $U \geq U_0$.

Теперь введем величину δ_{eff} , которую будем называть эффективной толщиной слоя, из которого атомы «улетают» в пар, следующим образом:

$$\delta_{eff} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(\xi)}{k_B T}\right) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\gamma\xi^2}{2k_B T}\right) d\xi. \quad 4.7$$



Каков же физический смысл этого выражения? Для этого рассмотрим упрощенную модель одномерной потенциальной ямы – ямы прямоугольной формы, которая изображена на рисунке слева сплошными линиями. Математически такая яма описывается следующим образом:

$$\text{для } X \in [0, x_1], U = \infty,$$

$$\text{для } X \in [x_1, x_2], U = 0,$$

$$\text{для } X \in [x_2, \infty], U = \infty.$$

4.8

Эта яма отличается от вышеописанного потенциала парного взаимодействия (ямы) только тем, что она имеет плоское дно и имеет бесконечную глубину на всем протяжении интервала $[x_1, x_2]$. Рассмотрим интеграл вида $\int_0^\infty \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx$, где $U(x)$ определена соотношениями (4.8). Представим его в виде суммы трех интегралов:

$$\int_0^{x_1} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx + \int_{x_1}^{x_2} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx + \int_{x_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx.$$

Поскольку на интервалах $[0, x_1]$ и $[x_2, \infty]$ энергия $U = \infty$, экспоненты в подынтегральных выражениях первого и третьего интеграла равны 0 и сами интегралы равны 0. На интервале $[x_1, x_2]$ энергия $U = 0$, следовательно, экспонента в подынтегральном выражении второго интеграла равна 1, а сам интеграл равен $x_2 - x_1$. Итого, для данной прямоугольной потенциальной ямы имеем:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx = \int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1.$$

Видим, что этот интеграл равен длине пространства, в котором находится атом. В трехмерной (кубической) потенциальной яме такой интеграл был бы равен объему пространства, где «проживает» атом. Если дно ямы не плоское, а такое, как показано пунктирной линией на рисунке на предыдущей странице, то такой интеграл будет равен некой длине пространства, в которой можно реально найти атом. В статистической физике интегралы такого типа называются конфигурационными интегралами. Эффективная толщина слоя δ_{eff} , которая определяется выражением (4.7) – это толщина поверхностного слоя, в котором атом еще привязан к поверхности материала. Осталось только взять этот интеграл. Значение определенного интеграла в (4.7) известно ($\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/a}$), откуда следует, что

$$\delta_{eff} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\gamma}}.$$

Подставив δ_{eff} в ранее полученное выражение для $G \uparrow$ (4.5) на место δ , имеем:

$$G \uparrow = n_s \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\gamma}{m}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 4.9$$

Напомню, что собственная частота пружинного маятника (шарик массой m на пружинке), ν_0 , определяется выражением: $\nu_0 = (1/2\pi)\sqrt{\gamma'/m}$, где γ' – упругая константа пружины, которая совпадает с упругой постоянной из закона Гука ($F = -\gamma'x$), и которая определяется как вторая производная потенциальной энергии маятника в минимуме, то есть, $\gamma' = U''(x_0)$, где x_0 – координата минимума потенциальной энергии маятника (шарик на дне потенциальной ямы). Выше мы определили $\gamma = U''(\xi = 0)$, но так как координате шарика x_0 соответствует смещение атома от равновесия, равное нулю ($\xi = 0$), мы имеем право написать, что $\gamma' = \gamma$ и, следовательно,

множитель $(1/2\pi)\sqrt{\gamma/m}$ в (4.9) приравнять собственной частоте колебаний атома на поверхности. Для этой частоты сохраним обозначение ν_0 . Тогда выражение для скорости сублимации/испарения (4.9) приобретает простой вид:

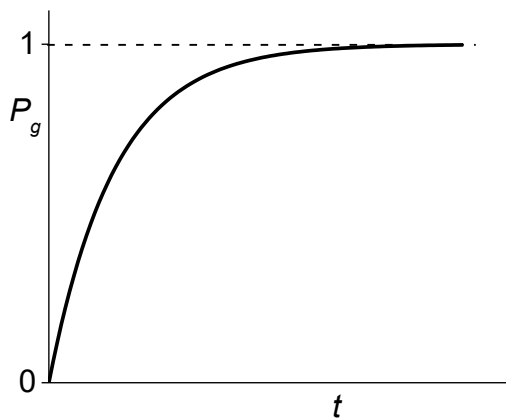
$$G \uparrow = n_s \nu_0 \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 4.10$$

Что же в итоге? Данное выражение носит фундаментальный характер для всех активационных процессов. Мы получили очень важный результат, а именно: ясную интерпретацию физического смысла предэкспоненциального множителя. Действительно, $G \uparrow$ по определению – это число атомов, улетающих с единицы поверхности за время dt . Поэтому физический смысл множителя $\nu_0 \exp(-U_0/k_B T)$ в (4.10) – это доля из всех n_s , которые испаряются в единицу времени или, другими словами, это частота испарений ν ($\nu = \nu_0 \exp(-U_0/k_B T)$), пропорциональная вероятности испарения атома за единицу времени, а $\nu n_s = G \uparrow$. Очевидно, что величина обратная частоте ν – это среднее время пребывания атома на поверхности до его испарения. Традиционно это время обозначается буквой τ (не путать с фундаментальной температурой), то есть, $\tau = 1/\nu$ или $\tau = \tau_0 \exp(+U_0/k_B T)$, где $\tau_0 = 1/\nu_0$. Величина τ_0 , естественно, равна периоду собственных колебаний атомов, а величина τ называется (по Я. Френкелю) *временем оседлой жизни* атомов.

Как зависит вероятность того, что атом не покинет поверхность, от времени? Рассмотрим промежуток времени t и разобьём его на q равных промежутков длительностью, естественно, равной t/q . Ранее мы получили, что вероятность испарения атома в единицу времени прямо пропорциональна частоте ν . Следовательно, вероятность, что атом испарится за время t/q , пропорциональна $\nu \cdot t/q$, тогда вероятность того, что он не испарится, пропорциональна $(1 - \nu \cdot t/q)$. Вероятность, $P_s(t)$, что атом не испарится ни на одном из промежутков времени длительностью t/q , пропорциональна

произведению вероятностей на каждом таком отрезке времени, то есть, $P_s(t) \propto (1 - \nu \cdot t/q)^q$. По сути, это вероятность, что атом не испарится за время t . Воспользовавшись известным пределом, $\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{x}\right)^x = e^a$, получим: $P_s(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\nu t}{q}\right)^q = e^{-\nu t} = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}$. Тогда, вероятность того, что атом улетит в газообразную фазу, P_g , будет пропорциональна выражению:

$$P_g(t) \propto 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$



где $\tau = \tau_0 \exp(U_0/k_B T)$ – время оседлой жизни атома, которое также часто называют временем релаксации. График этой функции, нормированной на единицу, (на рисунке слева) говорит о том, что атом неизбежно должен когда-нибудь покинуть поверхность. Вот

поэтому-то на морозе белье и сохнет. Как можно видеть, время высыхания зависит от отношения U_0/T , поскольку частоты собственных колебаний атом не сильно отличаются в разных материалах. Это так называемые фоновые частоты ($\approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$), которые не зависят от U_0 и T , а определяются только массами атомов и упругой константы связей.

Что упущено из рассмотрения в изложенной модели?

- 1) Силы, которые испытывает атом в направлении касательном к поверхности и препятствующие в его перемещениях вдоль поверхности.
- 2) Возможность неупорядоченности тела (в жидкости и стеклах), которая приводит к наличию дисперсии величины U_0 , следовательно, и к дисперсии τ .

3) Возможность внедрения поверхностных атомов внутрь тела (в междоузлия) – суть, диффузия атомов.

Учет всех этих обстоятельств привел бы лишь к появлению постоянного множителя в выражении для G , но не изменили бы его смысл.

В рамках данного курса, на этом закончим рассмотрение физических процессов на поверхности. Другие физические процессы на поверхности были рассмотрены ранее в курсе Д. К. Таганцева «Физическая химия наноструктурированных материалов». Теперь рассмотрим химические процессы на поверхности.

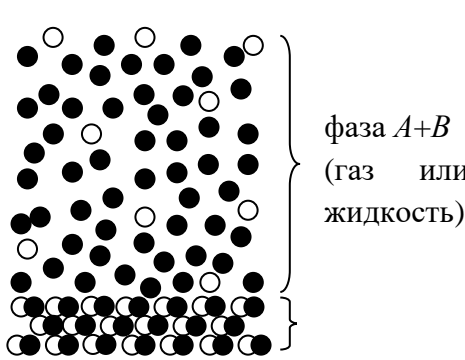
5 Химические процессы (реакции) на поверхности

Под химическим процессом будем понимать то, что обычно называют химической реакцией, то есть, образование нового вещества в результате взаимодействия двух или более разных веществ. Нас будет интересовать, что же меняется в описании кинетики одной и той же химической реакции (процесса), если мы мысленно превратим гомогенную систему в гетерогенную. Для начала рассмотрим простейшую химическую реакцию в гомогенной системе, когда реагирующие вещества содержатся в одной фазе, то есть, в отсутствии фазовых границ (поверхности раздела фаз).

5.1 Кинетика химической реакции в гомогенной системе

Рассмотрим гомогенную двухкомпонентную систему, в которой протекает простейшая химическая реакция между молекулами (веществом) типа A и молекулами (веществом) типа B , а при их взаимодействии образуются молекулы (вещество) AB , которое выпадает в нерастворимый осадок, то есть, твердую фазу, не участвующую в протекающих химических процессах, при этом пусть $V = const$. Формально эту реакцию можно выразить уравнением $A + B = AB \downarrow$, а схематическое изображение такой системы представлена на рисунке снизу слева.

Вообще говоря, для определения скорости реакции, то есть величины производной dN_{AB}/dt , надо было бы для начала вывести выражение для числа бинарных соударений молекул A и B в единицу времени. Здесь N_{AB} – это число молекул в осадке. Для вывода этого выражения нам понадобилось бы целая лекция, в которой мы должны были бы воспользоваться аппаратом статистической физики. Однако, мы этого делать не будем.



○ - молекула A
● - молекула B
●● - молекула AB

фаза $A+B$
(газ или жидкость)

Мы получим качественно правильное выражение из общих соображений. Очевидно, что чем больше число молекул B окружает молекулу A , тем вероятнее столкновение молекулы A с молекулой B . Следовательно, скорость $dN_{AB}/dt \propto N_B$, где N_B – концентрация молекул B в жидкой (газообразной) фазе. В то же время, чем больше самих молекул A в системе, тем эта скорость также будет выше, то есть, $dN_{AB}/dt \propto N_B N_A$.

Пусть наш раствор является ультраразбавленным, то есть $N_B \gg N_A$. Тогда образование одной молекулы AB не приведет к изменению количества молекул B , окружающих все оставшиеся молекулы A . Поэтому в кинетическом уравнении можно положить $N_B = const$. Так как с очевидностью $dN_{AB} = -dN_A$, вводя коэффициент пропорциональности k (который называют константой скорости реакции), кинетическое уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dN_A}{dt} = -\lambda N_A, \quad 5.1$$

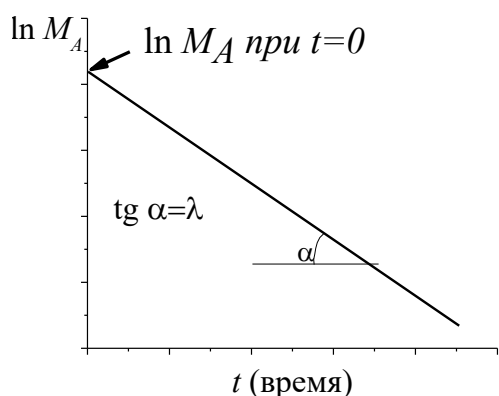
где $\lambda = kN_B = const$. Его решение известно: $N_A(t) = N_{A_{t=0}} \exp(-\lambda t)$. Если известна масса молекулы A (обозначим ее, как m_A), то масса вещества A в растворе $M_A = m_A N_A$ и, следовательно, кинетику процесса можно записать относительно изменения массы вещества A от времени: $M_A(t) = M_{A_{t=0}} \exp(-\lambda t)$. В логарифмическом масштабе это линейная

зависимость: $\ln M_A(t) = \ln M_{A_{t=0}} - \lambda t$,

которая изображена на рисунке слева.

Тангенс угла наклона, α , этой линейной зависимости равен λ , то есть, $\text{tg } \alpha = \lambda = kN_B$. Так как N_B известно, мы можем вычислить константу скорости реакции k .

Если известна масса молекул B , то



величину M_A можно определить по массе осадка состава AB , так как одна молекула A входит в состав одной молекулы AB .

Параметры, от которых зависит величина константы k (суть – константа скорости реакции), которая была введена, как коэффициент пропорциональности, позволяющий в кинетическом уравнении $dN_{AB}/dt \propto N_B N_A$ заменить знак \propto на знак $=$, и точная связь константы k с этими параметрами может быть определена с помощью аппарата статистической физики. Это очень длинный путь. Однако, смысл величины k (и вывод выражения для k) очевиден. Выясним его.

Совершенно очевидно, что $dN_{AB}/dt \propto \omega$, где ω – частота бинарных соударений, то есть, число соударений молекул A и B в единицу времени в объеме V . Именно выражение для ω (от каких параметров молекул и системы в целом зависит эта частота) может дать статистическая физика. Но мы пойдем простым логическим путем для определения этих параметров.

Во-первых, допустим, что все частицы неразличимы, и это частицы типа B . Очевидно, что, чем меньше среднее расстояние между частицами, тем больше частота соударений, то есть эта частота является функцией среднего расстояния между молекулами, l : $\omega = \omega(l)$. Во-вторых, чем больше поперечный размер молекул, r_B , при фиксированной величине l , тем больше ω , то есть, $\omega = \omega(l, r_B)$. В-третьих, чем больше средняя скорость молекул B , $\langle v \rangle$, тем больше ω , то есть, $\omega = \omega(l, r_B, \langle v \rangle)$. Но $\langle v \rangle = \sqrt{2k_B T / m_B}$, так как, независимо от агрегатного состояния системы, средняя кинетическая энергия молекул пропорциональна температуре: $k_B T \propto m_B \langle v \rangle^2 / 2$. Следовательно, $\omega = \omega(l, r_B, m_B, T)$, где k_B и m_B – константа Больцмана и масса молекул B .

Пока у нас молекулы были неразличимы (пусть, типа B). Заменяем одну молекулу типа B на молекулу типа A . Очевидно, что, чем больше вокруг молекулы A молекул B , тем больше должно быть соударений молекул B с добавленной молекулой A . Кроме того, частота соударений станет зависеть еще и от размера и массы молекулы A . Следовательно, для частоты

соударений добавленной молекулы A с молекулами типа B , ω_{AB} , мы должны написать $\omega_{AB} = \omega(l, T, r_A, r_B, m_A, m_B)N_B$, где N_B – концентрация молекул B , выраженная в отношении их числа к общему числу частиц в единице объема. Заменяем еще одну молекулу типа B на молекулу типа A . Очевидно, что частота ω_{AB} должна увеличиться в два раза. Заменяем еще одну молекулу типа B на молекулу типа A . Очевидно, что частота ω_{AB} должна увеличиться не в два раза, а три раза. Пока нашу систему можно считать ультраразбавленной (то есть, мы добавили не настолько много молекул типа A , чтобы они начали соударяться между собой), частота ω_{AB} будет расти прямо пропорционально числу добавленных молекул типа A . Следовательно, для частоты ω_{AB} будет справедливо записать, что

$$\omega_{AB} = \omega(l, T, r_A, r_B, m_A, m_B)N_A N_B. \quad 5.2$$

Не всякая пара молекул A и B при столкновении образует молекулу AB . Выясним, каковы условия для образования молекулы AB . Пусть молекулы A и B двигаются навстречу друг другу со скоростями v_A и v_B , соответственно. Их относительная скорость по модулю равна $u = v_A + v_B$. Их суммарная кинетическая энергия равна

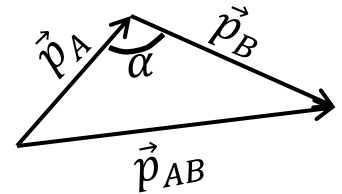
$$W_{A+B} = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2. \quad 5.3$$

Ловушка для студента! Представим v_A , как $v_A = u - v_B$, и подставим v_A в выражение для энергии в виде $v_A = u - v_B$ и раскроем его:

$$\begin{aligned} W_{A+B} &= \frac{1}{2}(m_A v_A^2 + m_B v_B^2) = \frac{1}{2}[m_A(u - v_B)^2 + m_B v_B^2] \\ &= \frac{1}{2}[(m_A + m_B)v_B^2 + m_A u(u - 2v_B)]. \end{aligned} \quad 5.4$$

Если после соударения молекулы «слиплись», образуя молекулу AB (абсолютно неупругий удар), то их относительная скорость станет равной нулю ($u = 0$), а кинетическая энергия образовавшейся молекулы AB должна быть равной тому, что осталось от выражения для кинетической энергии после подстановки $u = 0$, то есть, $0,5(m_A + m_B)v_B^2$, так как второе слагаемое в выражении для энергии (5.4) при $u = 0$ равно 0. В то же время, если бы мы в (5.3) вместо $v_A = u - v_B$ подставили $v_B = u - v_A$, то выражения для кинетической энергии образовавшейся молекулы AB стало бы $0,5(m_A + m_B)v_A^2$. Так какова же будет энергия образовавшейся молекулы AB : $0,5(m_A + m_B)v_B^2$ или $0,5(m_A + m_B)v_A^2$? Ответ: и не та, и не другая. В предложенной оценке кинетической энергии образовавшейся молекулы AB кроется ошибка, так как при неупругом ударе механическая энергия не сохраняется (часть энергии идет на образования химической связи). А как правильно?

Для определения кинетической энергии образовавшейся молекулы AB надо воспользоваться законом сохранения импульса: $\vec{p}_A + \vec{p}_B = \vec{p}_{AB}$, где \vec{p}_A и \vec{p}_B – импульсы молекул A и B до столкновения, а \vec{p}_{AB} – импульс образовавшейся после неупругого удара молекулы AB . Согласно теореме косинусов, для модуля $|\vec{p}_{AB}| = p_{AB}$ мы можем написать: $p_{AB}^2 = p_A^2 + p_B^2 - 2p_A p_B \cos \alpha$, где α – угол между векторами \vec{p}_A и \vec{p}_B , а p_A и p_B – их модули (смотри рисунок справа). Будем искать среднюю величину квадрата модуля импульса молекулы AB , которую обозначим треугольными скобками, $\langle p_{AB}^2 \rangle$. Так как среднее суммы случайных величин равно сумме их средних величин, справедливо соотношение:



$$\langle p_{AB}^2 \rangle = \langle p_A^2 \rangle + \langle p_B^2 \rangle - 2\langle p_A p_B \cos \alpha \rangle$$

Величины p_A , p_B и α – это случайные независимые величины, поэтому $\langle p_A p_B \cos \alpha \rangle = \langle p_A p_B \rangle \langle \cos \alpha \rangle$. Угол α с равной вероятностью может

принимать любое значение от 0 до π , поэтому вероятность того, что атомы столкнулись при данном угле α из этого интервала равна $1/\pi$. Воспользовавшись определением среднего случайной величины, найдем среднее значение $\cos \alpha$: $\langle \cos \alpha \rangle = \int_0^\pi \cos \alpha \frac{1}{\pi} d\alpha = 0$ (столкновение под углом больше π не имеет смысла). Поэтому $\langle p_{AB}^2 \rangle = \langle p_A^2 \rangle + \langle p_B^2 \rangle$. Далее опустим треугольные скобки: $p_{AB}^2 = p_A^2 + p_B^2$. Учитывая, что $p = mv$ (и $\langle p \rangle = m\langle v \rangle$), запишем закон сохранения импульса: $(m_A + m_B)^2 v_{AB}^2 = m_A^2 v_A^2 + m_B^2 v_B^2$ (здесь мы также опустили треугольные скобки у скоростей). Теперь выпишем выражение для модуля средней скорости образовавшихся молекул AB : $v_{AB} = (m_A^2 v_A^2 + m_B^2 v_B^2)^{1/2} / m_{AB}$, где $m_{AB} = (m_A + m_B)$ – масса молекул AB , а их средняя кинетическая энергия будет равна:

$$W_{AB} = \frac{m_{AB}}{2} \left(\frac{\sqrt{m_A^2 v_A^2 + m_B^2 v_B^2}}{m_{AB}} \right)^2 = \frac{m_A^2 v_A^2 + m_B^2 v_B^2}{2m_{AB}}.$$

Потеря (ΔW) суммарной кинетической энергии молекул A и B (W_{A+B}) при неупругом ударе равна:

$$\begin{aligned} \Delta W &= W_{A+B} - W_{AB} = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 - \frac{m_A^2 v_A^2 + m_B^2 v_B^2}{2m_{AB}} \\ &= \frac{1}{2} m_A v_A^2 \left(1 - \frac{m_A}{m_{AB}} \right) + \frac{1}{2} m_B v_B^2 \left(1 - \frac{m_B}{m_{AB}} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, при неупругом ударе молекула каждого типа теряет часть своей кинетической энергии, пропорциональную доле ее массы в молекуле AB , то есть, величинам $m_{A(B)}/m_{AB}$.

Куда же делась энергия? В случае «слипания» молекул, то есть, образования молекулы AB , пропавшая кинетическая энергия пошла на преодоление потенциального барьера U_0 , необходимого для образования

химической связи $A - B$. Образование связи происходит, когда молекулы A и B находятся на вершине этого барьера и они уже неподвижны относительно друг друга, то есть, в этот момент $u = 0$. После образования связи, часть накопленной при сближении молекул потенциальная энергия, U_0 , идет именно на образование химической связи, а оставшаяся часть – в энергию колебаний образовавшейся связи $A - B$ и кинетическую энергию образовавшейся молекулы AB .

Из вышесказанного следует, что, если $W_{A+B} < U_0$, то удар будет упругим и молекулы A и B не соединятся в молекулу AB , а разлетятся со скоростями, удовлетворяющими закону сохранения импульса. Образование молекулы AB произойдет, если выполняется условие: $W_{A+B} \geq U_0$. Таким образом, из всех соударений молекул A и B , частота которых определяется величиной ω_{AB} , следует отселектировать такие, для которых справедливо условие $W_{A+B} \geq U_0$. Доля таких соударений, согласно (2.16), пропорциональна фактору $\exp(-U_0/k_B T)$, а скорость образования молекул AB , то есть, величина dN_{AB}/dt , должна быть равна произведению частоты ω_{AB} (см. (5.2)) и этого фактора, который отбирает из всех соударений такие, которые привели к образованию молекул AB :

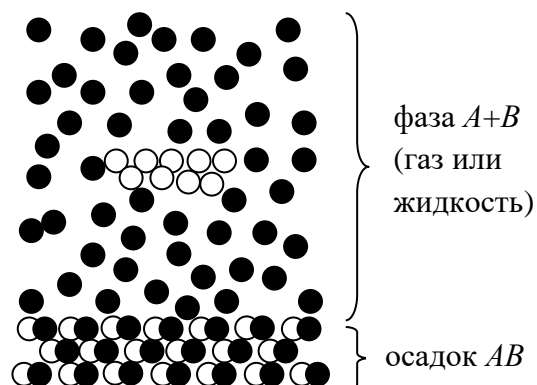
$$\frac{dN_{AB}}{dt} = \omega_{AB} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) = \omega(l, T, r_A, r_B, m_A, m_B) N_A N_B \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 5.5$$

Теперь сравним это выражение с выражением (5.1), в котором мы заменим dN_A на $-dN_{AB}$ (то есть, $dN_{AB}/dt = kN_A N_B$). Как можно видеть, $k = \omega \exp(-U_0/k_B T)$ – это константа скорости процесса. Величину ω часто обозначают как k_0 , смысл которой – это частота попыток (соударений) молекул A соединится с молекулами B . Для процессов, протекающих в твердых телах, она соответствует частотам собственных колебаний атомов (фононной частоте $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$).

5.2 Кинетика химической реакции в гетерогенной системе

5.2.1 Формальная кинетика (форм-фактор)

Теперь превратим нашу систему из гомогенной в гетерогенную. Для этого объединим все молекулы типа A , изображенные на рисунке, представленном в самом начале раздела 5.1, в одну фазу, как это изображено на рисунке ниже. Формально, протекает та же реакция $A + B = AB \downarrow$.



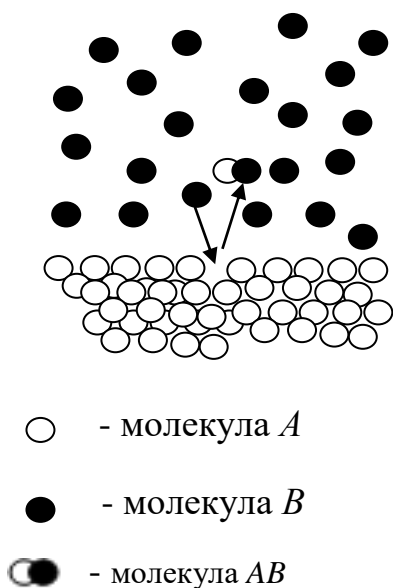
○ - молекула A

● - молекула B

●○ - молекула AB

Формально концентрация молекул B и A (их содержание в объеме системы) тоже не изменилась. Формально можно было бы написать такое же кинетическое уравнение $dN_A/dt = -kN_A N_B$ и для низких концентраций молекул типа A ($N_A \ll N_B$) можно считать, что $N_B = const$ и, следовательно, это кинетическое уравнение принимает,

как и раньше, следующий вид $dN_A/dt = -\lambda N_A$, где $\lambda = kN_B$. Однако, можно ли считать, что величина N_A в правой части этого уравнения имеет тот же смысл, что и величина, обозначенная той же буквой в левой части этого уравнения, то есть, что это уравнение того же вида, что было получено для случая гомогенной системы (уравнение типа $df(x)/dx = kx$). Ясно, что нет. Величина N_A в правой части записанного выше уравнения $dN_A/dt = -\lambda N_A$ не та же, что в левой части этого кинетического уравнения, а является самостоятельной (другой) функцией времени, и мы ее обозначим, как N_{AS} . Что же это за величина N_{AS} ? Величина N_{AS} – это не все молекулы типа A , которые содержатся в объеме системы, а только те, которые способны вступить в реакцию, а именно, только те, которые находятся на поверхности твердой фазы, состоящей из молекул A . Как же теперь решить нашу кинетическую задачу?



Вот один из способов. Представим себе фрагмент поверхности бесформенного тела вещества A достаточно маленький, чтобы его можно было считать плоским. Я такой фрагмент поверхности изобразил на рисунке слева. На рисунке показан элементарный акт химической реакции на поверхности: молекула типа B ударяется с одной из молекул A на поверхности, при этом образуется молекула AB , которая отрывается от поверхности. Как и раньше,

будем считать, что реакция необратима и образовавшиеся молекулы AB уже не участвуют в процесс, образуя нерастворимый осадок. Так как все молекулы A на поверхности равноценны, а среднее число ударов молекулы B по единице поверхности не зависит от положения этой поверхности, форма поверхности меняться не будет; поверхность всегда будет оставаться подобной самой себе, то есть, будет оставаться той же формы и иметь тот же состав. В таких условиях, очевидно, что толщина растворенного слоя, d , будет изменяться со временем линейно. Нет ни одной причины, чтобы это было не так, то есть, чтобы скорость растворения менялась бы со временем. Пока под скоростью растворения будем понимать скорость увеличения толщины растворенного слоя со временем (метр/секунда). Введем величину, характеризующую скорость растворения, k' , следующим образом:

$$d(t) = k't, \quad 5.6$$

где t – время, а $k' = const$ (константа скорости растворения).

Теперь кинетику химической реакции $A + B = AB \downarrow$, по сути, скорость растворения фазы A , в самом общем виде можно формально записать

следующим образом (для образца вещества A в форме параллелепипеда со сторонами a , b и c):

$$M_A(t) = V_A(t)\rho, \quad 5.7$$

где $V_A(t) = (a - 2d(t))(b - 2d(t))(c - 2d(t))$, M_A – масса вещества A , V_A – объем растворяемого образца вещества A , а ρ – его плотность. Цифра 2 перед толщиной растворенного слоя, d , указывает на то, что растворение происходит с двух противоположных сторон параллелепипеда. Для простоты положим, что $a = b = c$, то есть, образец имеет форму куба. Тогда кинетическое уравнение с учетом (5.6) приобретает вид:

$$M_{A_c}(t) = \rho(a - 2d(t))^3 = \rho(a - 2k't)^3$$

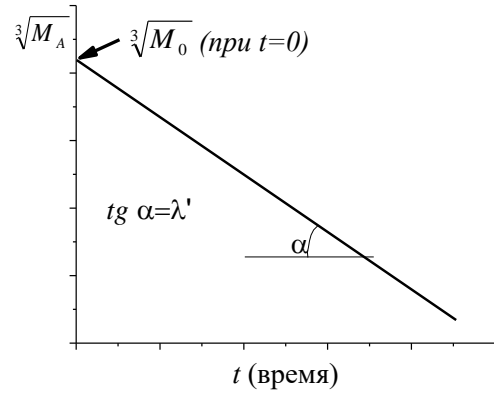
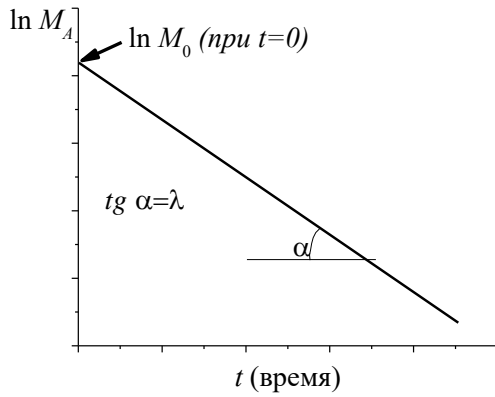
или

$$\sqrt[3]{M_{A_c}(t)} = \sqrt[3]{\rho a} - 2\sqrt[3]{\rho k't}, \quad 5.8$$

где ρ – плотность вещества A , нижний индекс c обозначает, что образец имеет кубическую форму (cube). Учитывая, что $\sqrt[3]{\rho a} = \sqrt[3]{M_0}$, где M_0 – масса образца при $t = 0$, и вводя обозначение $\lambda' = 2\sqrt[3]{\rho k'}$, уравнение приобретает простой вид:

$$\sqrt[3]{M_{A_c}(t)} = \sqrt[3]{M_0} - \lambda't. \quad 5.9$$

Сравним кинетики одной и той же реакции в гомогенном и гетерогенном случае. На левом рисунке (не следующей странице) представлен график кинетики для гомогенной реакции (он уже был представлен выше), а на права рисунке – для гетерогенной реакции, в случае, когда зерна фазы A имеют форму куба.



Как можно видеть, в гомогенном случае эта зависимость линейна в координатах $[\ln M_A, t]$, а в гетерогенном случае, если образец имеет форму куба, эта зависимость линейна в координатах $[\sqrt[3]{M_A}, t]$. Однако, разница существенная.

Можно пойти другим путем; записать кинетическое уравнение в дифференциальной форме. Для этого найдем функциональную связь между величинами N_{AS} и N_A , то есть, представим N_{AS} в виде функции от величины N_A . Напомню, что N_A – это концентрация молекул A в системе, независимо от того гетерогенная или гомогенная эта система. Очевидно, что число молекул A на поверхности образца, то есть, величина N_{AS} , прямо пропорциональна площади поверхности образца, $S(t)$, которая в общем случае зависит от времени, поэтому кинетическое уравнение может быть представлено в виде:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_S S(t), \quad 5.10$$

где $k_S = const$. Здесь под величиной N_A следует понимать общее число молекул A в системе (объем которой фиксирован), то есть, общее число молекул A в твердой фазе. Теперь найдем упомянутую выше связь между величинами N_{AS} и N_A , а точнее связь между площадью поверхности образца S

и числом молекул A на поверхности образца кубической формы и объемом V . Как и раньше, пусть ρ – плотность фазы A , а m – масса молекул A . Тогда

$$S(t) = 6V^{2/3} = 6 \left(\frac{mN_A(t)}{\rho} \right)^{2/3}.$$

Подставим это выражение для площади образца в (5.10)

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_S 6 \left(\frac{m}{\rho} \right)^{2/3} N_A^{2/3}, \quad 5.11$$

Теперь N_A в правой и левой части этого дифференциального уравнения одна и та же функция и уравнение можно проинтегрировать. Вот результат:

$$\sqrt[3]{N_A} = \sqrt[3]{N_{A_{t=0}}} - 2k_S \left(\frac{m}{\rho} \right)^{2/3} t. \text{ Помножим это выражение на } \sqrt[3]{m}:$$

$$\sqrt[3]{M_A} = \sqrt[3]{M_0} - 2k_S m^2 \rho^{-\frac{2}{3}} \cdot t, \quad 5.12$$

где M_0 – масса твердой фазы A при $t = 0$.

Из выражений (5.9) и (5.12) следует, что $\lambda' = \sqrt[3]{\rho k'} = k_S m^2 \rho^{-\frac{2}{3}}$, что позволяет определить связь между коэффициентами k' и k_S : $k_S = k' \left(\frac{\rho}{m} \right)^2$, но $\frac{\rho}{m} = \frac{mN_A/V}{m} = \frac{N_A}{V} = C_A$, где V – объем твердой фазы, следовательно, C_A – концентрация молекул A в твердой фазе. Итого $k_S = k' C_A^2$

Однако, не все так просто. Универсально ли уравнение, описывающее кинетику растворения твердой фазы (5.12)? Вернемся к первому способу описания зависимости массы твердой фазы от времени для параллелепипеда (5.7) $M_A(t) = V_A(t)\rho$, где $V_A(t) = (a - 2d(t))(b - 2d(t))(c - 2d(t))$. Пусть теперь $a \gg c$, $b \gg c$, а $c \geq 2d$. Эти условия соответствуют тому, что образец

твердой фазы A имеет форму тонкой пластины толщиной c и большими гранями площадью $a \times b$. Учитывая (5.6), то есть, что $d(t) = k't$, в этом случае выражение для зависимости объема образца от времени приобретает следующий вид: $V_A(t) = ab(c - 2d(t)) = abc - 2abk't$. Помножив его на плотность твердой фазы вещества A , ρ , получим выражение для кинетики растворения пластины: $\rho V_A(t) = abc\rho - 2ab\rho k't$. Так как $\rho V_A(t)$ это текущая масса пластины $M_{A_p}(t)$, а $abc\rho = M_0$ – масса исходной пластины, кинетика растворения приобретает следующий вид:

$$M_{A_p}(t) = M_0 - k''t, \quad 5.13$$

где $k'' = 2ab\rho k' = const$. Видим, что, в отличие от образца в виде куба, для которого кинетика растворения описывается линейной зависимостью в координатах $[\sqrt[3]{M_A}, t]$, кинетика растворения тонкой пластины описывается линейной зависимостью в координатах $[M_A, t]$.

Теперь посмотрим, какова кинетика растворения сферической частицы вещества A . Запишем кинетическое уравнение для растворения образца сферической формы (здесь нижний индекс s обозначает сферу):

$$M_{A_s}(t) = \rho V_s = \rho \frac{4}{3} \pi (R - d(t))^3 = \rho \frac{4}{3} \pi (R - k't)^3. \quad 5.14$$

Теперь извлечем кубический корень

$$\sqrt[3]{M_{A_s}(t)} = \sqrt[3]{M_{0_s}} - \sqrt[3]{\rho(4/3)\pi k'}t. \quad 5.15$$

где $M_{0_s} = \rho \frac{4}{3} \pi R^3$ – масса исходного образца. Как можно видеть, вид этой зависимости совпадает с кинетикой растворения кубического образца (5.8) с

точностью до постоянного множителя, то есть, $M_{A_s}(t) \propto t^3$. Этого следовало ожидать, так как куб и сфера — это трехмерные фигуры.

Зададим себе вопрос; кто растворится быстрее? – куб или сфера и во сколько раз быстрее (медленнее), если их исходные массы равны: $M_{0_s} = M_{0_c}$. Приведем полученное выше выражение для кинетики растворения куба (5.8)

$$\sqrt[3]{M_{A_c}(t)} = \sqrt[3]{M_{0_c}} - 2\sqrt[3]{\rho k' t},$$

здесь нижний индекс c обозначает куб. При полном растворении $M_{A_s} = M_{A_c} = 0$, чему соответствуют времена растворения t_s и t_c , соответственно. Таким образом, мы можем записать равенство:

$$\sqrt[3]{\rho(4/3)\pi k' t_s} = 2\sqrt[3]{\rho k' t_c}.$$

Произведя соответствующие сокращения, имеем: $\sqrt[3]{(4/3)\pi} t_s = 2t_c$.
 Ответ: $t_c/t_s = \sqrt[3]{\pi/6} \approx 0,8$ или $t_c \approx 0,8t_s$. Образец кубической формы растворится быстрее, что и следовало ожидать, так как общая площадь поверхность куба больше площади поверхности шара, если их массы в начале процесс растворения были одинаковы.

Аналогичное сравнение кинетики растворения куба (5.8) и пластины (5.13) одинаковых масс приводит нас к соотношению $t_c/t_p = ab\sqrt[3]{\rho^2}$, где t_p – время растворения пластины. Видим, что пластина растворится быстрее, так как площадь ее поверхности больше, однако в данном случае отношение этих времен не является постоянной величиной, а зависит от плотности вещества A и от площади поверхности больших граней пластины, суть, от того, какой толщины мы сделаем эту пластину (чем тоньше пластина, больше площадь граней ($a \times b$)).

Пока мы сравнивали скорости растворения трехмерных и одномерных образцов. Каков будет результат сравнения с двумерным образцом, например, куском волокна.

Пусть мы имеем образец вещества A в форме шара радиусом R и массой M_0 и кусок волокна из того же вещества такой же массы длиной l и радиусом r , причем $l \gg r$. Зависимости изменения массы шарика от времени нам уже известна – это выражение (5.14), которое выпишем еще раз: $M_s(t) = \rho V_s(t) = \rho \frac{4}{3} \pi (R - k't)^3$. Аналогичное выражение для волокна очевидно:

$$M_f(t) = \rho V_f(t) = \rho \pi (r - k't)^2 (l - k't), \quad 5.16$$

где $M_f(t)$ и $V_f(t)$ – масса и объем волокна. Обозначим времена полного растворения шара и волокна как t_s и t_f , соответственно. Из условия $M_s(t_s) = M_f(t_f) = 0$ вытекает очевидное равенство $\rho \frac{4}{3} \pi (R - k't_s)^3 = \rho \pi (r - k't_f)^2 (l - k't_f)$, которое после сокращений имеет вид: $\frac{4}{3} (R - k't_s)^3 = (r - k't_f)^2 (l - k't_f)$. Так как всегда выполняется неравенство $r > k't$, а $l \gg r$, мы можем записать, что всегда $(l - k't) \approx l$, и полученное равенство приобретает вид:

$$\frac{4}{3} (R - k't_s)^3 = (r - k't_f)^2 l. \quad 5.17$$

Если шарик и волокно имеют одинаковую массу (и объем), то длина волокна l не может быть любой, и она контролируется соотношением $\frac{4}{3} \pi R^3 = \pi r^2 l$, следовательно, $l = \frac{4R^3}{3r^2}$. Подставив l в (5.17), после небольших преобразований получим:

$$\left(1 - \frac{k'}{R} t_s\right)^3 = \left(1 - \frac{k'}{r} t_f\right)^2. \quad 5.18$$

Записать в явной форме отношение времени t_s к времени t_f не представляется возможным. Однако, если волокно действительно тонкое, то можно считать, что $R \gg r$. В таком случае это выражение может выполняться только при условии $t_s \gg t_f$, так как выражения в скобках в (5.18) меньше единицы. В глаза бросается, что скобки в правой и левой части выражения (5.18) имеют разные показатели степени, и может показаться, что в этом выражении что-то не так с размерностями. Однако, с размерностями все в порядке, так как в скобках стоят безразмерные величины. Действительно, $k' = [м/с]$, R и $r = [м]$, а t_s и $t_f = [с]$.

Для полноты изложения, выпишем выражение для кинетики растворения волокна (5.16) при условии $l \gg r$: $M_f(t) = \rho\pi l(r - k't)^2$. Извлекая квадратный корень, имеем:

$$\sqrt[2]{M_f(t)} = \sqrt[2]{M_0} - \sqrt[2]{\rho\pi l k' t}, \quad 5.19$$

где учтено, что $\rho\pi r^2 l = M_0$.

Таким образом, кинетика растворения в гетерогенной системе зависит от формы образцов твердой фазы. Ее вид определяется размерностью образцов; для размерности 1D (пластина) кинетика растворения описывается линейной зависимостью ($M(t) \propto t$), для 2D (волокно) она описывается квадратичной зависимостью ($M(t) \propto t^2$), а для 3D (шар или кубик) кубической зависимостью ($M(t) \propto t^3$). Вообще говоря, для образцов неопределенной формы эта зависимость может иметь дробный показатель степени ($M(t) \propto t^n$, где n – не целочисленное число). Вот вам и проблема, связанная с появлением фазовой границы. Форм-фактор (форма зерна), оказывается, очень важен для описания кинетики химической реакции на поверхности. Он определяет не только скорость растворения твердой фазы, но и влияет на вид зависимости массы растворяемого вещества от времени.

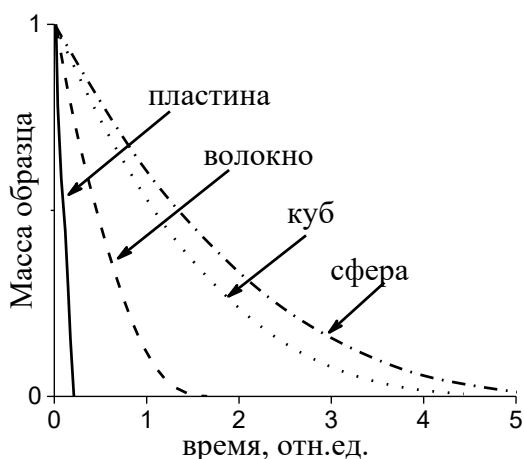


Рисунок слева иллюстрирует, как изменяется вид кинетики растворения образцов одинаковой массы при изменении их форм-фактора.

Отметим, что иногда возникает проблема оптимизации какого-то химического процесса. Скажем, вам нужно оптимизировать поступление

какого-нибудь реагента (например, катализатора) в химический реактор, а этот реагент является продуктом растворения твердой фазы. Условия часто таковы, что никакие параметры процесса менять нельзя (концентрации, температуру, др.). Тогда форма зерен твердой фазы может стать «инструментом» оптимизации дозировки этого реагента: скорости его подачи и временного закона, по которому он должен поступать в реактор.

5.2.2 Константа скорости растворения

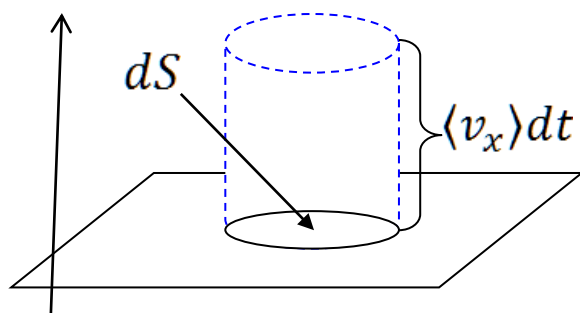
Что могут дать эксперименты по растворению для изучения свойств поверхности? Если коротко, то один эксперимент по изотермическому растворению дает величину константы k' , которую мы выше определили с помощью выражения (5.6), а именно: $d(t) = k't$. Константу растворения, k' , находят из тангенса угла наклона, α , зависимостей $M(t)$, построенных для образцов разной формы в соответствующих координатах (смотри формулы (5.8) для куба, (5.13) для пластины, (5.15) для шара и (5.19) для волокна):

Форма	Зависимость	Координаты	$tg \alpha =$
Куб	$\sqrt[3]{M(t)} = \sqrt[3]{M_0} - (2\sqrt[3]{\rho})k't$	$[\sqrt[3]{M}, t]$	$(2\sqrt[3]{\rho})k'$
Пластина	$M(t) = M_0 - (2ab\rho)k't$	$[M, t]$	$(2ab\rho)k'$
Шар	$\sqrt[3]{M(t)} = \sqrt[3]{M_0} - (\sqrt[3]{\rho(4/3)\pi})k't$	$[\sqrt[3]{M}, t]$	$(\sqrt[3]{\rho(4/3)\pi})k'$
Волокно	$\sqrt{M(t)} = \sqrt{M_0} - (\sqrt{\rho\pi l})k't$	$[\sqrt{M}, t]$	$(\sqrt{\rho\pi l})k'$

Примечание: 3D – куб и шар, 2D – волокно, 1D – пластина

Так как плотность и размеры образцов заведомо известны, найти k' из $tg \alpha$ не составит труда. Выясним, что же такое константа k' для реакции на поверхность, то есть, как она связана со свойствами растворителя, свойствами растворяемого вещества и другими параметрами, при которых протекает процесс растворения. Для простоты выберем в качестве растворителя газ, состоящий из молекул B , а за твердую фазу, как и раньше, вещество A . Выбрав в качестве растворителя жидкость, мы усложнили бы ход наших рассуждений, но получили бы качественно такие же результаты. Химические реакции на границе двух твердых тел мы не рассматриваем.

Очевидно, что $k' \propto \omega$, где ω – как и раньше, общее число ударов молекул B по поверхности вещества A в единицу времени. Сколько их?



Рассмотрим элемент поверхности вещества A площадью dS (смотри рисунок слева). Очевидно, что по площадке dS ударит $1/6$ всех молекул B , заключенных в объеме цилиндра высотой $\langle v_x \rangle dt$ и площадью основания

dS ; объем этого цилиндра равен $V_{cyl} = \langle v_x \rangle dt dS$.

Выше, в разделе 4.2.1 мы, используя распределение Максвелла, получили выражение для проекции средней скорости на одну из осей координат; тогда, для проекции средней скорости молекул B на ось X , $\langle v_x \rangle$ имеет силу выражение $\langle v_x \rangle = \sqrt{k_B T / 2\pi m_B}$, где m_B – масса молекул B . Следовательно, общее число ударов, ω , молекул B по поверхности вещества A площадью dS в единицу времени dt будет равно:

$$\omega = \frac{1}{6} \frac{C_B V_{cyl}}{dS dt} = \frac{1}{6} \frac{C_B \langle v_x \rangle dt dS}{dS dt} = \frac{1}{6} C_B \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_B}}, \quad 5.20$$

где C_B – концентрация (плотность) молекул растворителя (газа) B .

Обозначим буквой δ линейный размер молекул A . Следовательно, площадь, которую занимает молекула A на поверхности, равна δ^2 . Если ω – это число ударов по единице площади поверхности, то, очевидно, что произведение $\omega\delta^2$ – это число ударов молекул B по молекулами A на поверхности за время dt . Согласно (2.16), из этих соударений только доля, равная $\exp(-U_0/k_B T)$, будет удачной, то есть, приведет к образованию молекулы AB , где U_0 – высота потенциального барьера для образования связи $A - B$. Как и раньше, используем ω_{AB} для обозначения скорости (частоты) образования молекул AB , которая теперь определяется, как:

$$\omega_{AB} = \omega\delta^2 \exp\left(-\frac{U_0}{\tau}\right) = \frac{1}{6}\delta^2 C_B \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_B}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad 5.21$$

Если ω_{AB} это частота рождения молекул AB , на образование которых приходится одна молекула A с поверхности твердой фазы, то величина обратная ей $\omega_{AB}^{-1} = \tau_A$, где τ_A – среднее время жизни молекулы A на поверхности, которое Яков Френкель называл временем оседлой жизни молекулы. Через время τ_A все молекулы на поверхности должны ее покинуть. Другими словами, τ_A – это время оседлой жизни поверхностного монослоя молекул A . Молекулы A покинут поверхность не одновременно, а по очереди, но через время τ_A они улетят все, то есть, ни одной не должно остаться на поверхности.

Если молекулы A имеют характерный линейный размер δ (пусть они кубики с ребром δ), то за время τ_A растворится слой толщиной δ . Константа скорости k' в (5.6), а именно: $d(t) = k't$, по смыслу, как раз и определяет толщину растворенного в единицу времени слоя вещества A . Следовательно, $k' = \delta\omega_{AB}$ или, с учетом (5.21) и в развернутом виде имеем:

$$k' = \frac{1}{6} \delta^3 C_B \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_B}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad 5.22$$

Обобщим это выражение:

$$k' = V_A \times R \times \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad 5.23$$

где $V_A = \delta^3$ – объем молекулы A , а $R = \frac{1}{6} C_B \sqrt{k_B T / 2\pi m_B}$ – величина, которую мы назовем реакционной способностью растворителя. Действительно, в R входят только характеристики растворителя (газа) N_B и m_B и ничего, связанного с твердой фазой A ; по сути, это величина, пропорциональна частоте ударов молекул B по поверхности вещества A , которую выше мы обозначали буквой ω (смотри формулу (5.20)). Для жидкого растворителя в эту величину, скорее всего, должны были бы войта такие характеристики, как полярность молекул растворителя, их ионная сила и др., связанные с эффективностью соударения. Обобщенное выражение (5.23) для константы скорости рассматриваемой реакции носит фундаментальный характер, оно содержит три принципиальных сомножителя, содержащихся в выражениях для констант скорости любых активационных процессов, а именно: это масштаб (в нашем случае это объем улетающей с поверхности молекулы V_A), частота попыток преодолеть активационный барьер (в нашем случае это множитель R) и вероятность (доля) удачных попыток преодоления потенциального барьера U_0 (в нашем случае это множитель $\exp(-U_0/k_B T)$). Константы (обозначим их буквой K), характеризующие скорость любых возможных активационных процессов в твердом телах и жидкостях (растворение, явления переноса, такие, как вязкость стекол, диффузия, ионная проводимость и др.), всегда представляют собой произведение трех сомножителей:

$$K = (\text{масштаб}) \times (\text{частота}) \times (\text{вероятность}).$$

Смысл константы K понятен (в нашем случае это константа k'):

- 1) Чем больше величина V_A , тем быстрее растворяется образец фазы A . В кинетике такую величину называют объемом кинетической единицы или, просто, активационным объемом. В сложных веществах он может быть довольно большим. Величина этого объема может быть определена из кинетических экспериментов: зависимостям изменения массы образцов от времени. (Об этом будет обсуждаться ниже).
- 2) Чем ниже потенциальный барьер (энергия активации) U_0 , тем быстрее происходит растворение твердой фазы A .
- 3) Чем выше концентрация активного вещества в растворителе (в нашем случае это величина C_B , которая входит как множитель в величину R), тем быстрее идет растворение.
- 4) Чем выше температура процесса, тем быстрее идет растворение (что очевидно).

5.2.3 Определение параметров процесса растворения

И так, что могут дать эксперименты по растворению для изучения свойств поверхности? Один опыт по изотермическому растворению, когда растворителем является газ, дает величину константы растворения, k' , которая является функцией трех параметров: объема кинетической единицы (активационного объема) V_A , массы молекул растворителя m_B (фактически, величины множителя R) и величины энергии активации U_0 . Хорошо бы определить хотя бы один из этих параметров; останется только два параметра. Начнем с величины U_0 , для чего изучим кинетику растворения вещества A при двух разных температурах: T_1 и T_2 . В результате мы узнаем величины констант скоростей при этих температурах $k'(T_1)$ и $k'(T_2)$. Обозначим эти константы как k'_1 и k'_2 . Используя общее выражение для k' (5.22), запишем отношение этих констант для температур T_1 и T_2 :

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T_1} + \frac{U_0}{k_B T_2}\right).$$

Сделав небольшие перестановки и прологарифмировав это выражение, получим формулу для расчета величины U_0 :

$$U_0 = k_B \ln\left(\frac{k'_1}{k'_2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right) \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right). \quad 5.24$$

Однако лучше провести измерения кинетики при более, чем двух температурах, построить графики в координатах $\ln(k'/\sqrt{T})$ от $1/T$ и по тангенсу угла наклона этой линейной зависимости найти величину U_0 .

Одно замечание. Часто при определении энергии активации U_0 пренебрегают зависимостью R от температуры ($R \propto \sqrt{T}$). Константу скорости растворения находят из тангенса наклона зависимости $k'(1/T)$, а не зависимости $\frac{k'}{\sqrt{T}}(1/T)$. Функция \sqrt{T} , по сравнению с функцией $\exp(-1/T)$, слабая функция. Обычно кинетики растворения в водных растворах проводят в интервале температур 300-350 К (± 25 К), в котором множителем $\sqrt{T_2/T_1}$ в (5.24) действительно можно пренебречь ($\sqrt{T_2/T_1} = \sqrt{350/300} = 1,08 \approx 1$). Однако, если это не водные растворы, а, например, стекла, интервал исследуемых температур может составлять ± 100 К и более. В этом случае пренебрежение множителем \sqrt{T} нежелательно. Это замечание я привел, потому что подобную ошибку при вычислении энергий активации можно часто встретить в научных статьях даже авторитетных авторов. Будьте бдительны!

Теперь, зная величину U_0 , а также величину константы скорости k' , измеренной при известной температуре T_0 , легко вычислить величину объема кинетической единицы V_A , так как для газового растворителя теоретическая

величина реакционной способности растворителя может быть рассчитана по формуле $R(T = T_0) = \frac{1}{6} C_B \sqrt{k_B T_0 / 2\pi m_B}$, поскольку концентрация и масса молекул растворителя B , то есть, величины N_B и m_B , известны из условий проведенного эксперимента при температуре T_0 . И так, исходя из выражения (5.23), объем кинетической единицы, суть, молекулы A , может быть рассчитан по формуле:

$$V_A = \frac{k'(T = T_0)}{R(T = T_0)} \exp\left(\frac{U_0}{k_B T_0}\right).$$

Объем V_A также может быть получен из экспериментальной температурной зависимости $k'(T)$. Для этого представим выражение (5.22) в следующем виде:

$$\frac{k'}{\sqrt{T}} = V_A \sqrt{\frac{C_B^2 k_B}{72\pi m_B}} \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right),$$

и прологарифмируем его:

$$\ln \frac{k'}{\sqrt{T}} = \ln V_A + \frac{1}{2} \ln \frac{N_B^2 k_B}{72\pi m_B} - \frac{U_0}{k_B T} = C - \frac{U_0}{k_B T},$$

где $C = \ln V_A + \frac{1}{2} \ln \frac{C_B^2 k_B}{72\pi m_B}$. Построим зависимость $\ln \frac{k'}{\sqrt{T}}$ от $\frac{1}{T}$. Очевидно, что она должна быть линейной и что для построения такой зависимости надо будет определить k' хотя бы для двух температур (T_1 и T_2). Схематический

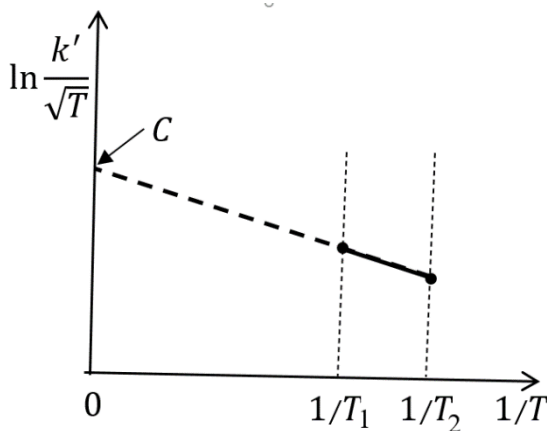


график этой зависимости показан на рисунке слева. Экстраполяция этой зависимости на $\frac{1}{T} = 0$ дает нам значение величины C и возможность рассчитать величину $\ln V_A$ (а значит и V_A) по формуле:

$$V_A = \exp\left(C - \frac{1}{2} \ln \frac{C_B^2 k_B}{72\pi m_B}\right).$$

Для жидкого растворителя все несколько сложнее. Рассмотрим для примера в качестве растворителя воду. Определение энергии активации в этом случае ничем не отличается от случая с газовым растворителем. Проблема в определении активационного объема и реакционной способности растворителя (воды), так как, чтобы рассчитать одну из этих величин, надо знать другую.

В принципе, реакционную способность воды (R_{H_2O}) можно рассчитать из теоретических соображений. Естественно, R_{H_2O} является функцией константы диссоциации воды, электроотрицательности и активности ионов водорода и др. Расчет этот не прост, так многие параметры заведомо не известны. Однако, представляется возможным определить R_{H_2O} экспериментальным путем, если выбрать систему, в которой механизм растворения очевиден. Например, очевидно, что при растворении в воде соли $NaCl$, активационный объем (V_{NaCl}) равен объему, который занимает пара ионов Na^+ и Cl^- в решетке кристаллов $NaCl$, и который можно узнать из химических справочников. Определив U_0 упомянутым выше способом и используя измеренную константу скорости k' при известной температуре T_0 , находим R_{H_2O} при этой температуре по формуле:

$$R_{H_2O} = \frac{k'(T = T_0)}{V_{NaCl}} \exp\left(\frac{U_0}{k_B T_0}\right).$$

Найденная таким образом величина R_{H_2O} , может быть использована для определения активационных объемов других, иногда более сложных, но подобных (ионных) соединений, растворяющихся в воде.

Например, рассмотрим систему $NaNO_3 + H_2O$. Найдя U_0 и k' (при какой-то фиксированной температуре T_0), можно рассчитать V_{NaNO_3} по очевидной формуле $V_{NaNO_3} = k'(R_{H_2O} \exp(U_0/k_B T_0))^{-1}$. Если величина V_{NaNO_3} равна объему, который занимает одна молекула в кристалле $NaNO_3$

(что логично предположить), а реакционная способность воды R_{H_2O} выбрана правильно, то должно быть справедливо равенство: $M_{NaNO_3}/(N_A V_{NaNO_3}) = \rho_{NaNO_3}$, где M_{NaNO_3} – молекулярная масса кристаллов $NaNO_3$, N_A – число Авогадро, ρ_{NaNO_3} – плотность кристаллов $NaNO_3$. В данном примере рассчитанная плотность ρ_{NaNO_3} превысила справочные данные всего на 5%. Такой способ расчета дает правильную величину активационного объема для более сложных ионных соединений с точностью, не превышающей 30%.

Описанное выше, следует рассматривать только как фундаментальный подход к проблеме, а не как руководство к действию. Конечно, все значительно сложнее и требует детального рассмотрения процессов.

При растворении простых (стехиометрических) кристаллов их мольный объем обычно не слишком велик и часто совпадает с активационным объемом. Признаком такого совпадения является неселективность травления поверхности, которая проявляется в том, что полированные поверхности образца после травления остаются полированными. Если активационный объем равен объему молекулы, покидающей поверхность в элементарном акте растворения, качество поверхности сохраняется.

Если поверхность образца после травления (растворения) становится матовой (полировка не сохраняется), есть только два объяснения этому: 1) продукты реакции растворения закрепляются на поверхности (адсорбция) или происходят последовательные реакции с продуктами растворения (это называется ингибированием поверхности), 2) селективное травление.

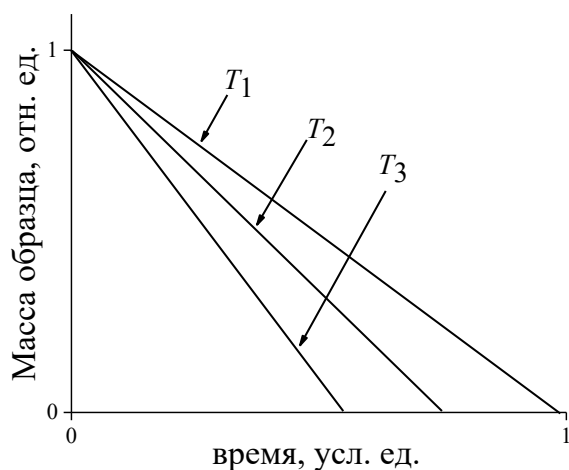
Селективное травление состоит в том, что растворитель может воспринимать стехиометрические вещества не как состоящие из одинаковых молекулу, а как, например, из двух или трех. Такие случаи характерны для стекол со стехиометрическим составом, но в которых сильно развиты флуктуации концентрации, составляющих основную причину микронеоднородного строения стекол. Другой пример. При охлаждении

расплава со стехиометрическим составом $Na_2O + Nb_2O_5$ должны образовываться кристаллы $NaNbO_3$ ($2NaNbO_3 = Na_2O + Nb_2O_5$). Однако, как известно, образовавшаяся твердая фаза всегда немонофазна, то есть, твердая фаза только на 95% состоит из $NaNbO_3$, остальные 5% приходятся на чистые Na_2O и Nb_2O_5 . Ниобат натрия в целом будут растворяться в соответствующем растворителе, но выход в растворитель ионов натрия и ионов ниобия происходит с нарушением стехиометрии в результате того, что реакционная способность растворителя, либо энергии активации растворения молекул Na_2O , Nb_2O_5 и $NaNbO_3$ могут быть разными. Полированная поверхность такого вещества после травления станет мутной.

В обоих случаях (ингибирование и селективное травление) обсуждаемые законы кинетики будут нарушены. Особое внимание следует уделить случаю, когда исходный образец имеет нестехиометрический состав. Если состав образца нестехиометрический, жди войны. В связи с этим, кинетика растворения стекол, для которых нестехиометрический состав часто явление, представляет особый интерес. Оказывается, из кинетики растворения таких стекол можно извлечь информацию о строении стекла.

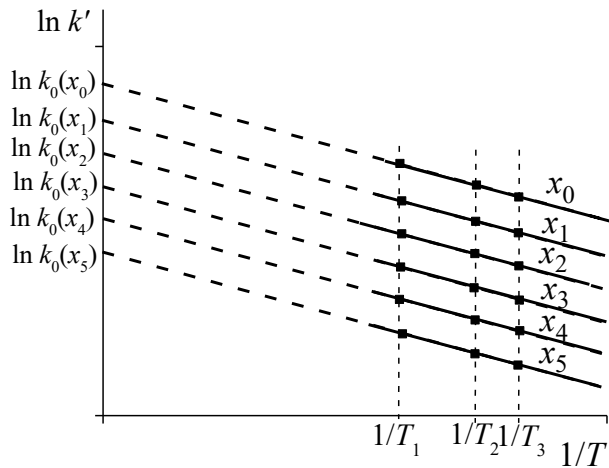
5.2.4 Зачем исследовать кинетику растворения твердой фазы (стекло)?

Какую же информацию о строении стекол можно извлечь при изучении кинетики их растворения? Рассмотрим результаты одного фактического эксперимента по растворению серии фосфатных стекол, а именно,



стеклообразующую систему $xNaPO_3(1-x)KPO_3$, в которой x меняется от 0 до 1 с шагом 0,2 (всего шесть стекол): $x_0 = 0$, $x_1 = 0,2$, $x_2 = 0,4$, $x_3 = 0,6$, $x_4 = 0,8$, $x_5 = 1$. На рисунке слева схематически представлены кинетики растворения

образцов стекол в виде тонкой пластины с определенным значением x_i . При изучении кинетики растворения использовались образцы в виде тонкой пластины. Кинетика каждого стекла изучалась при трех температурах: $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 45\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_3 = 65\text{ }^\circ\text{C}$. Из тангенсов наклона этих зависимостей находим значения констант скорости растворения при разных температурах: $k'(T = T_1)$, $k'(T = T_2)$ и $k'(T = T_3)$.



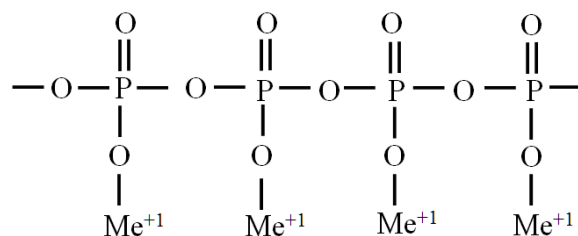
Для каждого стекла (то есть, для каждого значением x_i) можно построить температурные зависимости константы скорости растворения в координатах $\ln k'$ от $1/T$, которые схематически представлены на рисунке слева. На этом рисунке по оси Y не

использована величина $\ln(k'/\sqrt{T})$, так интервал используемых температур составил всего $40\text{ }^\circ\text{C}$ и, следовательно, аппроксимация для каждого стекла проводилась с использованием функции $\ln k' = \ln k_0 - Q/T$, где $Q = U_0/k_B$, величина, равная тангенсу наклона зависимостей $\ln k'$ от $1/T$, а $\ln k_0$ – значение $\ln k'$, экстраполированное к $1/T = 0$. В результате для изученных стекол был получен набор величин:

$x_0 = 0$	$x_1 = 0,2$	$x_2 = 0,4$	$x_3 = 0,6$	$x_4 = 0,8$	$x_5 = 1,0$
$k_0(x_0)$	$k_0(x_1)$	$k_0(x_2)$	$k_0(x_3)$	$k_0(x_4)$	$k_0(x_5)$
Q_{x_0}	Q_{x_2}	Q_{x_2}	Q_{x_3}	Q_{x_4}	Q_{x_5}

Экспериментальный факт состоит в том, что $Q_{x_0} = Q_{x_1} = Q_{x_2} = Q_{x_3} = Q_{x_4} = Q_{x_5} = 8600 \pm 12\% \text{ K}$, а $k_0(x_0) < k_0(x_1) < k_0(x_2) < k_0(x_3) < k_0(x_4) < k_0(x_5)$. О чем говорит нам эта информация? Для объяснения этого, вспомним, как устроена структура метафосфатов щелочных металлов и по

какому механизму происходит гидролиз фосфатов. Отметим, что стеклообразующая система $xNaPO_3(1-x)KPO_3$ по сути является смесью именно метафосфатов. Изобразим химическую структуру щелочного метафосфата и схему гидролиза метафосфатов.



Химическая структура щелочных метафосфатов (Me^{+1} обозначает атом щелочных металлов, которые могут отличаться друг от друга)

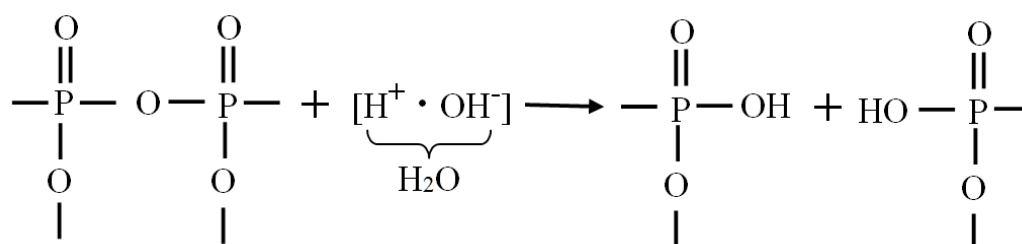


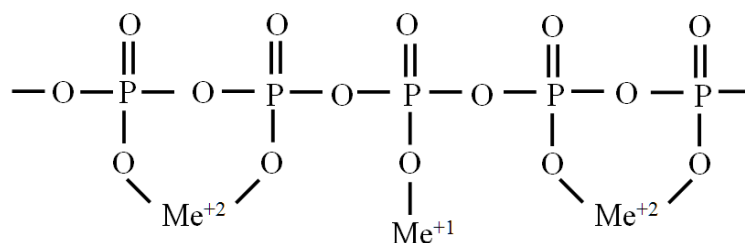
Схема гидролиза метафосфатов

Вообще говоря, используя эти схемы, результат приведенного эксперимента объясним в рамках изложенной выше теории. Представляется, что высота активационного барьера Q для стекол одной структуры (в нашем случае составы всех стекол соответствуют метафосфатам) не должна зависеть от типа щелочного металла, поскольку, независимо от типа металла, растворение образца происходит за счет разрыва связи $P-O$, следовательно, величина Q должна быть близка к энергии разрыва этой химической связи, то есть, к энергии связи $P-O$. Действительно величина Q одинакова для всех стекол и близка к энергии химической связи $P-O$; она примерно на 20% ниже энергии этой связи, что, очевидно, свидетельствует о специфичности атомов (молекул), «живущих» на поверхности раздела фаз.

Разница между Q и энергией связи – одна из характеристик поверхности, а именно: избыточной энергии атомов на поверхности. Эта энергия составляет то, что называется поверхностной энергией, а рассчитанная на единицу площади, она называется поверхностным натяжением.

А что же делать с величиной k_0 , которая увеличивается по мере увеличения концентрации в стекле калия за счет уменьшения натрия? Все согласуется с изложенной выше теорией, если построить зависимость $k_0(w)$, где w – молярный вес стекла (вес молекулы стекла, умноженный на число Авогадро), который определяется как $w(x) = xM_{NaPO_3} + (1 - x)M_{KPO_3}$, где M_{NaPO_3} и M_{KPO_3} – молекулярные веса соединений $NaPO_3$ и KPO_3 . Тут следует напомнить, что $k_0 = V_{act}R$, где V_{act} – активационный объем (или объем кинетической единицы), а кинетическая единица в данном случае это молекула стекла, которая для данной системы имеет состав $xNaPO_3(1 - x)KPO_3$. Учитывая, что $V_{act} \propto w/\rho$, при неселективном травлении (сохранение полировки поверхности) и в случае линейности зависимости $\rho(w)$, зависимость $k_0(w)$ (или $k_0(x)$), очевидно, тоже должна быть линейной. Линейность зависимости $k_0(x)$ для системы стекол с составами $xNaPO_3(1 - x)KPO_3$ была подтверждена в эксперименте, причем для этой системы, согласно справочным данным, зависимость $\rho(x)$ тоже линейна.

А что будет, если в нашем стекле заменить KPO_3 на $Ca(PO_3)_2$, то есть, рассмотреть систему $xNaPO_3(1 - x)Ca(PO_3)_2$. Химическая структура такого смешенного метафосфатов (Me^{+1} обозначает ион одновалентного щелочных металлов, а Me^{+2} – двухвалентного щелочноземельного иона, например, кальция), изображена на рисунке ниже.



Фактически, мы в нашей стеклообразующей системе заменили метафосфат одновалентного иона на метафосфат двухвалентного иона. Первое, что следует сказать, это то, что согласно экспериментальным данным, величина Q в этой системе также не зависела от x и практически не изменилась; стала больше всего на 20% от найденной при растворении чисто щелочных метафосфатов. Очевидно, что для отрыва от поверхности кинетических единиц необходимо разорвать те же связи, то есть, связи $P - O$. Зависимость k_0 от $w(x)$ теряет линейность и в среднем значительно круче. Придерживаясь изложенной теории, этого следовало ожидать. Кинетическая единица для чисто щелочного метафосфата, согласно выше приведенной схемы гидролиза, представляет собой частицу состава $Me^+(PO_4)^-$ (где Me^+ – это ионы либо, калия либо натрия), а для щелочноземельного метафосфата $Me^{+2}2(PO_4)^{-2}$ (где Me^{+2} – это ионы либо кальция, либо другого щелочноземельного элемента, например, магния). Объемы этих кинетические единицы отличаются примерно в два раза. Из-за этого растворение оказалось селективным, полированная поверхность стала мутной, а зависимость k_0 от $w(x)$ стала нелинейной.

Сделаем несколько общих выводов. И так! Эксперименты по растворению образцов (в жидком или газообразном растворителе) могут дать весьма полезную информацию о поверхности:

- 1) Энергетические состояния атом на поверхности твердой фазы (по разнице величин Q и энергии химической связи атомов в изучаемом веществе),
- 2) Размер «молекул» стекла (материала) и, следовательно, информацию о механизмах процессов, происходящих на поверхности,
- 3) Количество типов кинетических единиц (по виду зависимости k_0 от $w(x)$). Если эта зависимость линейна, то имеется только один тип (при этом травление не селективно и поверхности остаются полированными), если линейность отсутствует, велика вероятность, что имеется несколько типов (травление селективно, поверхности мутнеют).

6 Ионный обмен на границе раздела фаз

6.1 Постановка задачи

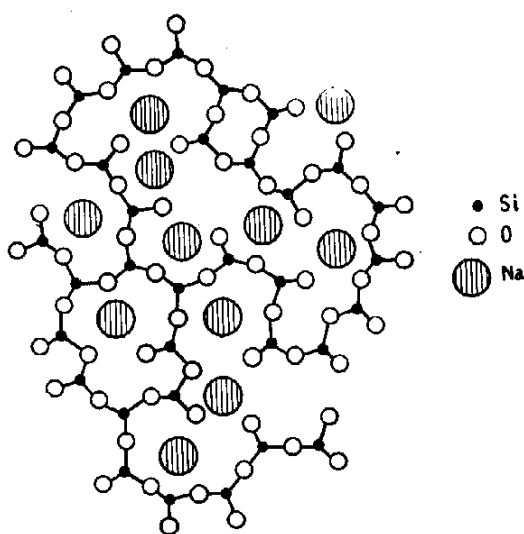
Две среды, а по сути, две фазы. Они соприкасаются. Эти соприкасающиеся фазы могут быть обе твердыми, твердой и жидкой, твердой и газообразной, жидкой и жидкой, жидкой и газообразной, др. В любом случае налицо граница раздела фаз. Каждую фазу можно охарактеризовать своим составом и структурой. В термодинамическом равновесии химические потенциалы каждого компонента в обеих фазах должны быть равны, то есть, $\mu_1^I = \mu_1^{II}$, $\mu_2^I = \mu_2^{II}$, ... $\mu_i^I = \mu_i^{II}$, где буквой μ обозначен химический потенциал, верхний индекс обозначает номер фазы, нижний индекс – номер компонента. Чтобы химические потенциалы сравнивались, необходим обмен частицами (атомами, молекулами или ионами) между фазами, так как химический потенциал является функцией концентрации: $\mu = const + RT \ln C\gamma$, где C – концентрация, а γ – коэффициент активности, который при невысоких концентрациях можно принять за 1. Обмен может происходить только через поверхность раздела фаз, а свойства поверхности определяют скорость такого обмена. Такова общая картина процесса, теоретическая модель которого мы рассмотрим в этом разделе. Когда в обмене участвуют только ионы, то такой процесс называется ионным обменом.

Если в процессе ионного обмена участвует много типов ионов и фаз, модель будет содержать слишком много параметров. Если эти параметры не известны, модель не будет востребована и ее использование для решения прикладных задач становится невозможно, в частности, из-за отсутствия экспериментальных методов определения этих параметров. Однако, есть ионообменные системы, для которых эта задача разрешима и имеет исключительное прикладное значение. Именно такую модельную систему мы и рассмотрим.

Пусть имеется только одна граница раздела двух фазы, в которых способны к обмену только два разных, но однотипных иона. Наиболее наглядным примером таких соприкасающихся фаз может быть контакт многокомпонентного оксидного стекла, содержащего подвижные щелочные катионы и расплав соли щелочных катионов, который представляет собой электролит с высоким содержанием свободных катионов щелочных катионов, концентрация которых зависит от константы диссоциации соли.

Несколько слов о стеклах. Стеклообразователями в оксидных системах преимущественно являются соединения с ковалентными связями, такие как SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Ge_2O_4 , др., в которые добавляют, так называемые модификаторы: оксиды щелочных, щелочноземельных и других элементов. При быстром охлаждении расплавов смесей этих соединений из области температур выше ликвидуса в область ниже солидуса из-за кинетических ограничений (низких коэффициентов диффузии и высоких вязкостей при температуре плавления) расплавы можно переохладить и при этом избежать их кристаллизации. В результате образуется то, что называется стеклом.

На рисунке ниже приведено изображение на плоскости структуры натриевосиликатного стекла, согласно Уоррену.



Изображение на плоскости натриевосиликатного стекла по Уоррену

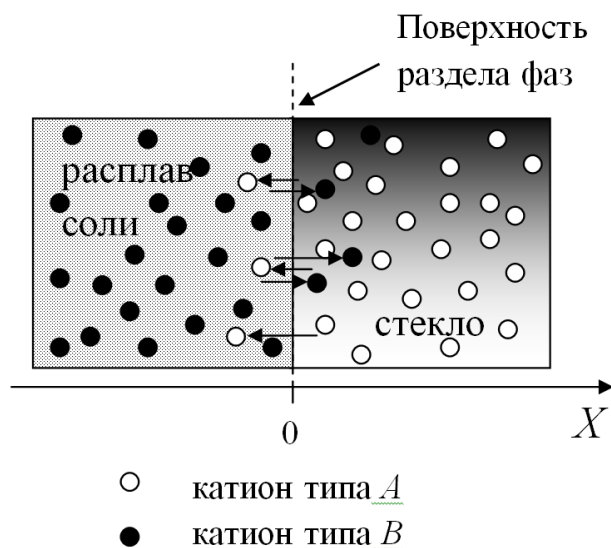
В основе структуры лежит непрерывная сетка тетраэдров $[SiO_4]$, а ионы натрия беспорядочно заполняют большие пустоты. Не все атомы кислорода связаны с двумя атомами кремния, как в плавленом кварце. Это вызвано тем, что избыточные атомы кислорода вводятся вместе с оксидом натрия, при этом отношение O/Si увеличивается и становится больше 2. Так появляются немостиковые атомы кислорода, на которых сосредоточен отрицательный заряд. Немостиковые атомы кислорода и катионы натрия, несущие положительный заряд, связаны относительно слабо. Формально, структура такого стекла напоминает слабый электролит, в котором подвижны только положительные катионы.

Высокая подвижность щелочных катионов в таких стеклах подтверждается результатами исследования их электропроводности: 1) при прохождении тока через стекло на катоде выделяется оксид натрия, который, взаимодействуя с силикатной матрицей стекла, превращается в пленку с составом метасиликата натрия, 2) аррениусовская зависимость проводимости от температуры говорит об активационном механизме проводимости, где носителем заряда являются катионы натрия. И так, мы выбираем щелочное стекло в качестве твердой фазы.

В качестве второй фазы выберем расплав соли щелочного катиона, отличного от того, который содержится в стекле. Нитраты щелочных ионов ($LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 , др.) имеют температуры плавления, которые существенно ниже температур размягчения выбранных стекол. Температуры плавления нитратов этих металлов лежат в пределах 300 ± 60 °С, а температуры размягчения таких стекол выше 550 °С. Такое соотношение температур гарантирует, что при проведении процесса ионного обмена образцы стекла сохраняют свою форму. Так же важно, что выбранные стекла имеют высокую химическую стойкость по отношению к расплавам этих солей. Кроме того, эти расплавы являются электролитами с высокой степенью диссоциации.

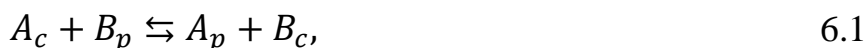
6.2 Кинетика ионного обмена на поверхности

Таким образом, мы имеем две фазы (щелочное силикатное стекло и расплав нитрата щелочного металла) с высокой концентрацией подвижных одновалентных катионов. Схема ионообменной системы, модель которой будет рассмотрена ниже, представлена на рисунке ниже слева. В этой схеме



учтено, что выход одного катиона A из стекла в расплав сопровождается входом одного катиона B из расплава в стекло. Обмен один-на-один обеспечивает выполнение принципа электронейтральности. В результате такого обмена система достигнет термодинамического равновесия, которое определяется следующими

равенствами: $\mu_A^p = \mu_A^c$ и $\mu_B^p = \mu_B^c$, где верхние индексы p и c обозначают расплав и стекло, соответственно. Формально, процесс ионного обмена может быть представлен реакцией



поскольку, так как ионы имеют одинаковый положительный заряд, согласно принципу электронейтральности, должны выполняться соотношения:

$$[A_c] + [B_c] = 1 \text{ и } [A_p] + [B_p] = 1, \quad 6.2$$

где квадратные скобки обозначают концентрации катионов в мольных долях. В уравнении (6.1) я использовал знак \rightleftharpoons , поскольку вероятность выхода катиона B_c обратно в расплав не равна нулю, так как процесс основан на активационном и случайном движении этих ионов. С точки зрения

формальной кинетике, согласно химическому уравнению (6.1), скорости прямого (выхода из стекла) и обратного (входа в стекло) процесса для ионов A определяются как: $\vec{v} = \vec{k}[A_p][B_c]$ и $\bar{v} = \bar{k}[A_c][B_p]$, где \vec{k} и \bar{k} – константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно. Общая скорость изменения концентрации катионов A в стекле, v_{A_c} , определяется разностью скоростей (потоков через единичную поверхность, S) прямой и обратной реакции (далее, для краткости записи, квадратные скобки будем опускать):

$$v_{A_c} = \frac{dA_c}{Sdt} = \vec{k}A_pB_c - \bar{k}A_cB_p. \quad 6.3$$

С учетом принципа электронейтральности (6.2), это уравнение может быть переписано, используя подстановку $B_c = 1 - A_c$:

$$v_{A_c} = \frac{dA_c}{Sdt} = \vec{k}A_p(1 - A_c) - \bar{k}A_cB_p = (\vec{k}A_p + \bar{k}B_p) \left(\frac{\vec{k}A_p}{\vec{k}A_p + \bar{k}B_p} - A_c \right).$$

Выясним физический смысл сомножителей этого уравнения. Для этого рассмотрим случай, когда система находится в равновесии, то есть, когда $v_{A_c} = 0$. Если расплав перемешивается и его объем много больше объема образца стекла, изменениями концентраций A_p и B_p можно пренебречь. При $v_{A_c} = 0$, нулю может быть равна только вторая круглая скобка в полученном выше выражении для v_{A_c} , так как первая круглая скобка не может быть равна нулю никогда. Приравняв вторую круглую скобку нулю, имеем: $A_c^\infty = \vec{k}A_p / (\vec{k}A_p + \bar{k}B_p)$, где A_c^∞ - концентрация катионов A в стекле, когда система пришла в равновесие. Тогда выражение для скорости v_{A_c} приобретает простой вид:

$$v_{A_c} = \alpha \Delta A_c, \quad 6.4$$

где, $\alpha = S(\vec{k}A_p + \bar{k}B_p)$ – постоянная, которая называется коэффициентом массопередачи, характеризует скорость массообмена в системе и связана только с составом расплава соли, а $\Delta A_c = (A_c^\infty - A_c)$ – отклонение текущей концентрации ионов A в стекле (то есть, концентрации A_c) от ее равновесного значения A_c^∞ . Исходя из (6.4) размерность α такова: $[c^{-1}m^{-2}m^3]=[m/c]$. Обращаю внимание, что мы получили фундаментальное выражение для скоростей практически любых процессов, происходящих в макроскопических системах, выведенных из термодинамического равновесия. Ведь v_{A_c} – это скорость приближения системы к состоянию термодинамического равновесия, то есть, скорость процесса, который обычно в научной литературе называют релаксацией. При не слишком больших отклонениях системы от равновесия скорость релаксации любой ее физической величины всегда прямо пропорциональна отклонению этой величины от ее равновесного значения; в терминах рассматриваемого процесса это значит, что $v_{A_c} \propto \Delta A_c$. Для того чтобы поставить знак равенства в этом выражении вводится коэффициент пропорциональности, определяющий абсолютную скорость процесса релаксации, который называется константой скорости релаксации; в терминах рассматриваемого нами процесса – это упомянутый выше коэффициент α . Итого, выражение (6.4) (то есть, $v_{A_c} = \alpha \Delta A_c$) можно было бы написать из общих соображений, однако, в этом случае мы не раскрыли бы связь константы α (коэффициента массопередачи) с кинетическими параметрами нашей системы \vec{k} и \bar{k} .

6.2.1 Константа равновесия ионного обмена

Вернемся к исходному уравнению кинетики ионного обмена (6.3), которое воспроизведем здесь еще раз: $v_{A_c} = \vec{k}A_pB_c - \bar{k}A_cB_p$. Когда наступает равновесие, $v_{A_c} = 0$, и мы можем записать равенство:

$$0 = \vec{k}A_p^\infty B_c^\infty - \bar{k}A_c^\infty B_p^\infty,$$

которое может быть приведено к следующему виду:

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{A_c^\infty B_p^\infty}{A_p^\infty B_c^\infty} \equiv K, \quad 6.5$$

где величина K называется *константой равновесия ионного обмена*.

Используем условия электронейтральности (6.2) для стекла, когда система находится в термодинамическом равновесии, а именно: $A_c^\infty + B_c^\infty = 1$, а также для расплава $A_p^\infty + B_p^\infty = 1$. Учитывая, что при большом соотношении объемов расплава и образца стекла состав расплава практически не меняется в ходе ионного обмена, для расплава условие электронейтральности может быть сведено к следующему $A_p + B_p = 1$. Из этих соотношений следует, что $B_c^\infty = 1 - A_c^\infty$ и $B_p = 1 - A_p$. Подставив представленные таким образом выражения для B_c^∞ и B_p в выражение для константы равновесия ионного обмена (6.5) и сделав соответствующие перестановки, получим:

$$A_c^\infty = \frac{KA_p}{1 - A_p + KA_p}. \quad 6.6$$

Как можно видеть, число параметров для расчета величины A_c^∞ уменьшилось вдвое. Напомню, что первый раз эта величина определялась равенством $A_c^\infty = \vec{k}A_p / (\vec{k}A_p + \bar{k}B_p)$, и для ее расчета требовалось знать два параметра системы, а именно: \vec{k} и \bar{k} , а не один, как теперь, то есть, K . Это может оказаться весьма важным, что станет скоро понятным.

Константа равновесия K является функцией температуры. Покажем это. Напомню, что условием термодинамического равновесия является равенство химического потенциала каждого компонента во всех фазах; в нашем случае это условие содержит всего два равенства: $\mu_A^c = \mu_A^p$ и $\mu_B^c = \mu_B^p$, а сам химический потенциал i -того компонента определяется соотношением,

связывающем его с его концентрацией следующим образом: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \gamma_i$, где μ_i^0 – химический потенциал i -того компонента в стандартном состоянии, C_i – концентрация i -того компонента, а γ_i – коэффициент активности i -того компонента. Теперь запишем условия термодинамического равновесия для компонентов A и B в развернутом виде и вычтем их друг из друга:

$$\mu_{A_c}^0 + RT \ln A_c^\infty \gamma_{A_c} = \mu_{A_p}^0 + RT \ln A_p^\infty \gamma_{A_p}$$

–

$$\mu_{B_c}^0 + RT \ln B_c^\infty \gamma_{B_c} = \mu_{B_p}^0 + RT \ln B_p^\infty \gamma_{B_p}$$

$$\mu_{A_c}^0 - \mu_{B_c}^0 + RT \ln \frac{A_c^\infty \gamma_{A_c}}{B_c^\infty \gamma_{B_c}} = \mu_{A_p}^0 - \mu_{B_p}^0 + RT \ln \frac{A_p^\infty \gamma_{A_p}}{B_p^\infty \gamma_{B_p}}.$$

Перегруппируем полученное выражение:

$$\frac{A_c^\infty B_p^\infty}{A_p^\infty B_c^\infty} \gamma = \exp\left(\frac{\Delta\mu_A^0 - \Delta\mu_B^0}{RT}\right),$$

где $\gamma = (\gamma_{A_c} \gamma_{B_p}) / (\gamma_{B_c} \gamma_{A_p})$ – константа, которая при очень высоких суммарных концентрациях обменивающихся катионов, порядка единицы, а $\Delta\mu_A^0 = \mu_{A_p}^0 - \mu_{A_c}^0$ и $\Delta\mu_B^0 = \mu_{B_p}^0 - \mu_{B_c}^0$. Заметим, что правая часть этого выражения равна $K\gamma$. Итого, имеем:

$$K(T) = \exp\left(\frac{\Delta\mu_A^0 - \Delta\mu_B^0}{RT}\right) \gamma^{-1}.$$

И так, зная температурную зависимость $K(T)$ и используя формулу (6.6), мы имеем возможность, изменяя концентрацию ионов A в расплаве, то есть, величину A_p , задавать значение равновесной концентрации этих

катионов на поверхности, то есть, величину A_c^∞ , при выбранной температуре проведения процесса ионного обмена!

До сих пор мы рассматривали исключительно процесс ионного обмена через поверхность раздела фаз. Величина, выбранная для описания кинетики ионного обмена, была концентрация ионов A в стекле, то есть, A_c . Этого было достаточно, так как концентрация ионов B_c определена через принцип электронейтральности: $B_c = 1 - A_c$, а концентрации этих ионов в расплаве (при большом отношении объема расплава к объему образца) можно считать постоянными. Все было бы правильно, если бы не одно обстоятельство. Концентрации в химическом уравнении (6.1), то есть, $A_c + B_p \rightleftharpoons A_p + B_c$, соответствуют концентрациям участвующих в ионном обмене ионов в областях, примыкающих к поверхности раздела расплава соли и образца стекла. Если при проведении процесса ионного обмена расплав перемешивается, то концентрации участвующих ионов у поверхности раздела фаз и в объеме расплава одинаковы. Этого нельзя сказать про стекло. Сразу, как начинается ионный обмен, концентрация A_c у поверхности стекла становится меньше, чем в объеме стекла, следовательно, в стекле должен возникнуть диффузионный поток ионов A из объема стекла к поверхности, а вошедших в стекло ионов B – поток вглубь стекла. Таким образом, концентрация ионов A у поверхности контролируется не только процессом ионного обмена, но и их диффузией в стекле. Попробуем учесть это обстоятельство.

6.3 Ионный обмен с диффузионными ограничениями.

Во-первых, так как, согласно принципу электронейтральности, $A_c + B_c = 1$, нам достаточно следить только за одной концентрацией. И мы уже выбрали концентрацию A_c . Для удобства введем новое обозначение: $A_c \equiv C$. Перепишем кинетическое уравнение для ионного обмена на поверхности

(6.4) в новых обозначениях: $dC/dt = \alpha(C^\infty - C)$, и введем безразмерную концентрацию, разделив это уравнение на равновесную концентрацию C^∞ :

$$\frac{dc}{dt} = \alpha(1 - c), \quad 6.7$$

где $c = C/C^\infty$ – безразмерная концентрация ионов A в стекле ($0 < c < 1$). Найдем решение этого уравнения, пока не учитывая диффузию ионов в стекле. Это решение нам понадобится для иллюстрации влияния диффузионного фактора на кинетику изменения концентрации c у поверхности стекла. И так, решим уравнение (6.7):

$$\frac{dc}{dt} = \alpha(1 - c) \rightarrow \dots d \ln(1 - c) = -\alpha dt \rightarrow \dots \ln(1 - c) = -\alpha t + const,$$

где $const$ – константа интегрирования, которую найдем из условия, что при $t = 0$ концентрация c должна быть равна начальной концентрации ионов A в исходном стекле, которую обозначим как c_0 . Тогда $const = \ln(1 - c_0)$, а решение уравнения (6.7) будет таковым:

$$\frac{1 - c}{1 - c_0} = \exp(-\alpha t). \quad 6.8$$

Вообще говоря, это решение подходит для границы фаз двух несмешивающихся жидкостей, которые аккуратно перемешивают, так что концентрации ионов у поверхности раздела фаз равны таковым в объеме жидкостей. Однако, когда одна из фаз является твердым телом (стеклом) приходится учитывать диффузионный фактор. В этом случае, реальная концентрация на поверхности управляется не только коэффициентом α , но и коэффициентом диффузии этих катионов в стекле. Диффузия – это не

«мгновенный» процесс и от него зависит скорость поставки катионов из глубины образца стекла к поверхности. Отмечу, что, написав слово «концентрация», мы всегда имеем в виду концентрацию ионов A , однако, теперь эта концентрация не только у поверхности, а во всем образце стекла, которая является функцией координаты; для плоской границы $c = c(x)$, где x – расстояние, отсчитанное от поверхности стекла в глубину.

Чтобы учесть это обстоятельство, надо написать условие «сшивки» потоков со стороны расплава и стороны стекла. Это условие определяет равенство потоков ионов через поверхность из стекла с потоком, связанным с потоком, связанным с поставкой ионов из глубины стекла к поверхности. Если эти потоки не равны, то на поверхности должны были бы накапливаться эти ионы, что противоречит принципу электронейтральности. Другими словами, сколько ионов в единицу времени вышло из стекла через поверхность, столько же ионов должно быть поставлено за то же время к поверхности из объема образца по диффузионному механизму.

Поток со стороны расплава через поверхность раздела, то есть, при $x = 0$, мы уже знаем, он равен скорости изменения концентрации на поверхности (6.7), то есть, он равен $\alpha(1 - c)|_{x=0}$, а поток со стороны стекла определяется диффузией, которая подчиняется первому закону Фика, то есть, $-D dc/dx|_{x=0}$, где D – коэффициент взаимодиффузии. Условие «сшивки» постулирует равенство этих потоков, и оно приобретает вид:

$$D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = -\alpha(1 - c) \Big|_{x=0}. \quad 6.9$$

Естественно, что значение производной $\frac{dc}{dx} \Big|_{x=0}$ контролируется не только процессом ионного обмена на поверхности, а также определяется диффузией ионов во всем объеме образца стека. Чтобы разрешить эту задачу, надо просто дополнить задачу уравнением диффузии, которое

распространяется только на стеклообразный образец. Для одномерного случая (диффузии в пластину бесконечной толщины) уравнение диффузии имеет вид $dc/dt = D d^2c/dx^2$ (если $D = const$). Таким образом, задача в целом представляет собой систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \\ D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = -\alpha(1-c) \Big|_{x=0} \end{cases} . \quad 6.10$$

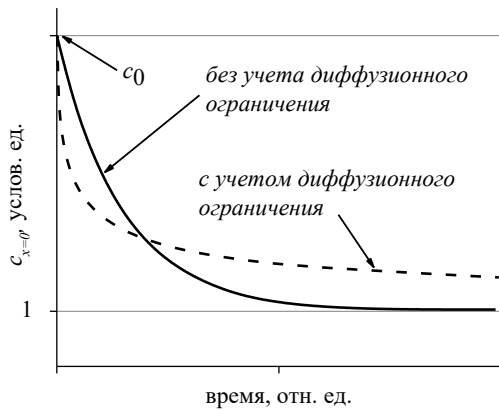
Второе уравнение, по сути, представляет собой то, что называется граничными условиями третьего рода. Решением этой системы уравнений являются функции $c(x, t)$. Нас будут интересовать не все решения, а только те, для которых $x = 0$, то есть, $c(x = 0, t)$ – кинетику изменения концентрации на поверхности. Решать эту систему – удел математики. Я выпишу это решение, которое позволит, положив $x = 0$ определить интересующую нас кинетику изменения поверхностной концентрации от времени. Вот это аналитическое решение для диффузии в пластину бесконечной толщины с граничными условиями третьего рода:

$$\frac{1 - c(x, t)}{1 - c_0} = \operatorname{erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{\alpha}{D}x + \frac{\alpha^2}{D}t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \alpha\sqrt{\frac{t}{D}}\right),$$

где erfc – дополнение к функции Лапласа erf : $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$, а функция Лапласа определяется, как $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-q^2} dq$. Положив $x=0$, имеем искомую зависимость:

$$\frac{1 - c(x = 0, t)}{1 - c_0} = \exp(\theta t) \operatorname{erfc}(\sqrt{\theta t}),$$

где $\theta = \frac{\alpha^2}{D}$ – постоянная для данной ионообменной системы «стекло-расплав соли». Имеет смысл сравнить кинетику изменения поверхностной концентрации без учета диффузионного ограничения со случаем, когда диффузия в объеме учтена.



Соответствующие кинетики изменения поверхностной концентрации представлены на рисунке слева (кинетики рассчитаны для значений $\alpha = 1$ и $D = 1$).

Сравнение представленных кинетических кривых говорит о том, что, действительно, диффузия в объеме образца стекла сильно влияет на зависимость $c(x = 0, t)$, однако, более важный вопрос совсем другой. Ни

как влияет диффузия в образце на $c(x = 0, t)$, а как влияет скорость ионного обмена, то есть, величина α , на диффузию, а именно, на форму диффузионного профиля $c(x, t)$?

Почему? Потому что существует весьма прогрессивная технология фотонных структур, основанная на ионном обмене. Дело в том, что при ионном обмене одного типа катионов на другой тип катионов (катионов натрия на катионы лития, калия на литий, натрия на калий, или натрия на серебро) меняется показатель преломления стекла, n , а так как при ионном обмене под поверхность образца образуется диффузионный профиль концентрации, $c(x)$, то должен образоваться и профиль показателя преломления, $n(x)$, где x – расстояние от поверхности образца вглубь. Для объяснения сказанного, приведу известное уравнение Клаузиуса-Моссотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i \frac{m_i}{V} \varphi_i,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая константа, m_i – число катионов i_i -ого типа, нормированное на общее число обменивающихся катионов, V – объем образца, φ_i – поляризуемость

катионов i -ого типа. Используя формулу Максвелла, $\varepsilon = n^2$, для ионного обмена один на один (например $A \leftrightarrow B$) уравнение Клаузиуса-Моссотти приобретает вид:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{m_A \varphi_A + m_B \varphi_B + M\Psi}{V}, \quad 6.11$$

где M – общее число атомов ковалентного остова стекла в объеме V , Ψ – усредненная величина поляризуемости атомов ковалентного остова. Учитывая, что $m_A + m_B = 1$ и после ионного обмена обменялось Δm катионов, для изменения величины, стоящей в левой части уравнения (6.11), мы можем написать:

$$\Delta \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{1}{3\varepsilon_0} \left(\frac{m_A \varphi_A + m_B \varphi_B + M\Psi}{V} - \frac{(m_A - \Delta m) \varphi_A + (m_B + \Delta m) \varphi_B + M\Psi}{V} \right) = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\Delta m}{V} \Delta \varphi, \quad 6.12$$

где $\Delta \varphi = |\varphi_A - \varphi_B|$ – модуль разности поляризуемостей катионов A и B . Легко показать, что, если в результате ионного обмена изменение показателя преломления, Δn , много меньше показателя преломления исходного стекла, n , то есть, $\Delta n \ll n$, то левая часть уравнения (6.12) равна $6n(n^2 + 2)^{-2} \Delta n$, а само выражение (6.12) может быть представлено в виде явной функции Δn от Δm или от изменения концентрации обменивающихся катионов $\Delta c = \Delta m/V$:

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2 \Delta \varphi}{18n\varepsilon_0 V} \Delta m = \frac{(n^2 + 2)^2 \Delta \varphi}{18n\varepsilon_0} \Delta c. \quad 6.13$$

Итого, изменение показателя преломления стекла при ионном обмене линейно связано с изменением концентрации рассматриваемого катиона:

$\Delta c = \text{const } \Delta n$, то есть, пространственное распределение показателя преломления симбатно распределению концентрации, причем замена Δc и Δn просто на c и n , не нарушит линейность этой зависимости, то есть, $c = \text{const} \times n$. В результате ионного обмена с последующей диффузией под поверхностью стекла образуется среда с неоднородным распределением показателя преломления $n(x, y, z)$. Согласно принципу Ферма, в такой среде лучи распространяются по криволинейным траекториям. Это обстоятельство используется для создания с помощью ионного обмена различных фотонных градиентных структур, таких как граданы, интегрально-оптические волноводные элементы (X и Y разветвители, планарные волноводные мультиплексоры/димультимплексоры, интерферометры, усилители, модуляторы), растровые планарные системы для робототехники и систем наведения, фотонные кристаллы, фазовые дифракционные решетки и др. Такие структуры функционируют только при соответствующих распределениях $n(x, y, z)$, а формы распределения $n(x, y, z)$ могут контролироваться условиями проведения процесса ионного обмена, а именно: составами расплава солей, температурой, граничными условиями, формой образцов, использованием непроницаемых для обмен масок, др.

А теперь посмотрим, как влияет величина α на формы распределения $n(x, y, z)$. Используя $c = \text{const } n$, перепишем задачу (6.10) в терминах показателя преломления, заменив в ней c на $\text{const } n$. Очевидно, что const сократится. Пусть образец имеет форму пластины толщиной L :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = D \frac{d^2n}{dx^2} \\ D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} = -\alpha(1-n) \Big|_{x=0} \\ D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=L} = \alpha(1-n) \Big|_{x=L} \end{array} \right. , \quad 6.14$$

Здесь будем использовать показатель преломления, нормированный на Δn_{max} , то есть, при фиксированной координате $n(t) = \left| \frac{(n_t - n_{t=\infty})}{(n_{t=0} - n_{t=\infty})} \right|$, так что $n \in [0,1]$. Теперь приведем задачу к безразмерному виду. Введем безразмерное время, τ , и безразмерную координату, y , которые определим, как $\tau = t \frac{D}{L^2}$ и $y = \frac{x}{L}$, следовательно, $t = \tau \frac{L^2}{D}$ и $x = yL$. Подставим эти t и x в (6.14):

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2n}{dx^2} \rightarrow \frac{D}{L^2} \frac{dn}{d\tau} = \frac{D}{L^2} \frac{d^2n}{dy^2} \rightarrow \frac{dn}{d\tau} = \frac{d^2n}{dy^2}$$

$$D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0,L} = \mp \alpha (1-n) \Big|_{x=0,L} \rightarrow \frac{dn}{dy} \Big|_{y=0,1} = \mp \frac{\alpha L}{D} (1-n) \Big|_{y=0,1}.$$

Теперь наша задача имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{d\tau} = \frac{d^2n}{dy^2} \\ \frac{dn}{dy} \Big|_{y=0,1} = \mp Bi (1-n) \Big|_{y=0,1} \end{array} \right. , \quad 6.15$$

где введено обозначение $\frac{\alpha L}{D} = Bi$ – безразмерный комплекс (или число Био, так названное в честь французского математика по фамилии Biot). Для выбранных условий (составов стекла и расплава, коэффициенты α и D , размера образца) число Био – это постоянная величина, характеризующая поведение системы, которая выполняет функцию критерия подобия (по аналогии с числами Рейнольдса, Эйлера, Струхалья и др.). Все величины и производные, входящие в задачу, теперь безразмерные и меняются в пределах от 0 до 1, за исключением числа Био, которое может принимать, в зависимости от постановки эксперимента, любые значения. Чтобы понять смысл критерия Био, сделаем первый шаг к решению нашей задачи и

проинтегрируем уравнение диффузии (первое уравнение в (6.15)). Для начала перепишем уравнение диффузии следующим образом:

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{df}{dy},$$

где $f = dn/dy$. Теперь проинтегрируем его от $y = 0$ до $y = 1$. Получим:

$$\frac{d\langle n \rangle}{d\tau} = \int_{f(y=0)}^{f(y=1)} \frac{df}{dy} dy = \frac{dn}{dy} \Big|_{y=1} - \frac{dn}{dy} \Big|_{y=0},$$

и с учетом граничных условий третьего рода (второе уравнение в (6.15)) имеем:

$$\frac{d\langle n \rangle}{d\tau} = 2Bi(1 - n_s), \tag{6.16}$$

где $n_s = n_{y=1} = n_{y=0}$, а $\langle n \rangle$ определяется интегралом:

$$\langle n \rangle = \int_0^1 n(y, \tau) dy,$$

который фактически равен усредненному показателю преломления, где $n(y, \tau)$ – неизвестная функция. Собственно говоря, решить задачу – это как раз найти функцию $n(y, \tau)$, так что выше проделанные процедуры являются просто манипуляциями, позволяющие представить задачу в удобном для ее анализа виде.

Рассмотрим граничные условия при условии $Bi \ll 1$, для чего выпишем их еще раз:

$$\frac{dn}{dy} \Big|_{y=0,1} = \mp Bi(1 - n) \Big|_{y=0,1}. \tag{6.17}$$

При $Bi \ll 1$ левая часть этого уравнения $\cong 0$, поскольку $(1 - n) \in [0,1]$, следовательно, $\frac{dn}{dy}|_{y=0,1} \cong 0$. Как это может быть? Это может быть только в том случае, если в любой момент времени имеет место равномерное заполнение пластины, исключая очень малый начальный интервал времени. Действительно, малые значения критерия Био означают, что $\alpha \ll D$, и разумно ожидать, что найдется такая толщина пластинки, при которой диффузия будет выравнивать концентрацию диффузанта (показатель преломления) во всем объеме образца быстрее, чем успевает заметно вырасти его поверхностная концентрация, то есть, n_s . Иными словами, термодинамическое равновесие внутри образца устанавливается быстрее, чем изменяется концентрация диффузанта на его поверхности (то есть, n_s). В этом случае мы в праве написать, что $n_s = \langle n \rangle = n(\tau)$. Тогда уравнение (6.16) переходит в обыкновенное дифференциальное уравнение:

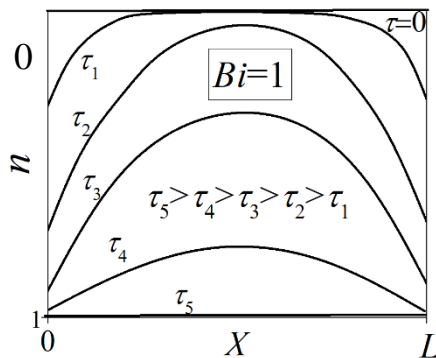
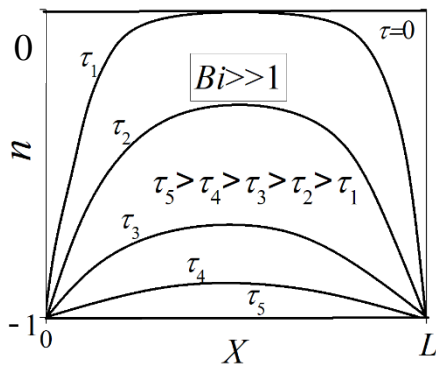
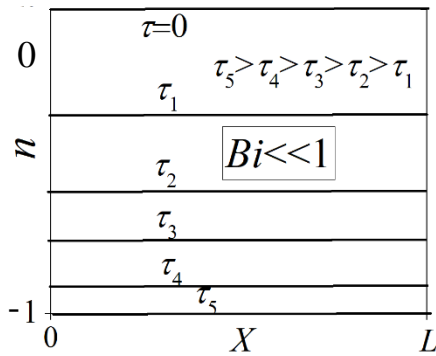
$$\frac{dn}{d\tau} = 2Bi(1 - n),$$

в котором n – показатель преломления образца, который в любой момент времени при условии $Bi \ll 1$ однороден по всему объему образца. Решение этого уравнения с учетом, что, при $\tau = 0$, $n \equiv n_0 = 0$, имеет вид:

$$n(\tau) = 1 - \exp(-2Bi \tau), \quad 6.18$$

где n_0 – показатель преломления исходного стекла (при $\tau = 0$). Как можно видеть, это решение полностью совпало с решением данной задачи без учета диффузии (см. (6.8)). Кинетика ионного обмена при условии $Bi \ll 1$, вернее эволюция изменения профилей показателя преломления в образце, имеющим форму пластины, когда ионный обмен приводит к уменьшению показателя

преломления стекла (при замене в стекле катиона A на B), схематически изображена на верхнем рисунке слева (для случая $\Delta\varphi < 0$).



Выясним теперь, что будет, если $Bi \gg 1$. Опять обратимся к граничным условиям (6.17).

Выше уже говорилось, что в безразмерной задаче все величины и производные, входящие в нее, меняются в пределах от 0 до 1. Это касается и производной $\frac{dn}{dy}$ в левой части условия (6.17).

Чтобы удовлетворить это условие, скобка $(1 - n)|_{y=0,1}$ в правой части этого уравнения должна стремиться к 0, так как $Bi \gg 1$.

Следовательно, нормированный показатель преломления на поверхности в любой момент времени должен быть равен 1, и граничные условия третьего рода вырождаются в граничные условия первого рода, когда на границе поддерживается постоянное значение показателя преломления, $n|_{y=0,1} = 1$.

Эволюция изменения профилей показателя преломления в образце, имеющим форму пластины, схематически изображена на центральном рисунке выше. При больших значениях критерия Био формирование профиля концентрации перестает зависеть от кинетики на поверхности и целиком определяется диффузионным процессом внутри образца стекла. Большие значения Био достигаются при условии $\alpha \gg D$, что подразумевает «мгновенное» установление показателя преломления на поверхности, равным его равновесному значению. Простыми словами; на поверхности установилось равновесное значение показателя преломления, а диффузия практически едва началась. Важно отметить, что при $Bi \gg 1$, задача подчиняется граничным условиям первого рода (а не, исходно,

третьего рода), что с математической точки зрения существенно упрощает решение задачи.

Наконец, при условии $Bi \approx 1$, задачу следует решать в ее полной формулировке (6.15) с граничными условиями третьего рода. Эволюция изменения профилей показателя преломления в образце, имеющим форму пластины и при условии $Bi \approx 1$, схематически изображена на нижнем рисунке на предыдущей странице – характерные времена диффузии на пол глубины пластины и достижения показателя преломления на поверхности своей равновесной величины имеют один порядок. Численные расчеты показали, что условие $Bi \gg 1$ достигается уже, когда $Bi > 100$, условие $Bi \ll 1$, когда $Bi < 0,01$.

Каков же вывод из всего выше сказанного. Напомню, что $Bi = \frac{\alpha L}{D}$. Если стекло выбрано и, следовательно, коэффициент диффузии известен, а размер образца продиктован размерами заданной градиентной структуры, то остается только параметр α , который определит, какой моделью процесса ионного обмена следует пользоваться; а именно, следует использоваться для расчета диффузионных профилей граничные условия первого ($Bi \gg 1$) или третьего рода ($Bi \approx 1$), и возможно ли вообще получить градиентную структуру, так как при $Bi \ll 1$ в образце всегда отсутствует градиент показателя преломления. В связи с этим, имеет смысл рассмотреть экспериментальные возможности определения величины коэффициента α .

6.4 Определение параметров ионного обмена на поверхности

В рамках данного курса нас, несомненно, интересуют в первую очередь параметры, характеризующие процессы на поверхности. В данном случае таким параметром является коэффициент α , определяющий скорость процесса ионного обмена. Однако, мы уже знаем, что вся картина происходящего фактически зависит от величины числа Bi , то есть, не только от величины коэффициента α , но также от коэффициента диффузии D . На

первый взгляд представляется, что чтобы определить α надо знать D и наоборот. Получается замкнутый круг, выйти из которого может помочь еще один параметр, входящий в число Bi , а именно, толщины пластины L .

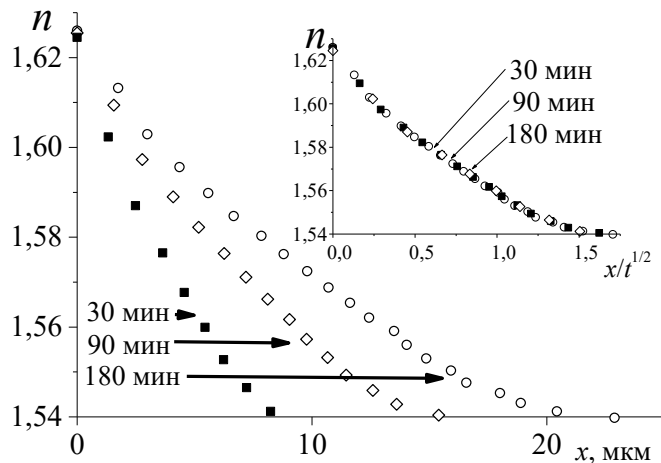
Для любого отношения $\frac{\alpha}{D}$ возможно подобрать такую толщину пластины, чтобы $Bi \gg 1$ ($Bi > 100$) или $Bi \ll 1$ ($Bi < 0,01$). Исходно отношение $\frac{\alpha}{D}$ неизвестно и, следовательно, неизвестно какие толщины надо выбирать для обеспечения того или иного условия. Ясно одно, соотношение толщин, удовлетворяющих условиям $Bi > 100$ или $Bi < 0,01$, таково: $L_{Bi>100} = 10^4 L_{Bi<0.01}$. Удовлетворить условие $Bi > 100$ заведомо возможно, так как толщину пластины всегда можно увеличивать, а уменьшать толщину пластины можно только до определенного предела (сделать пластину толщиной меньше 100 мкм представляет трудность).

Исследование ионообменной диффузии в толстых образцах позволяет определить коэффициент D , так как, при достаточно толстых образцах $Bi \gg 1$, граничные условия третьего рода (6.9) вырождаются в граничные условия первого рода: $n|_{y=0,1} = 1$, а аналитическое решение уравнения диффузии в полубесконечную пластину при граничных условиях первого рода известно (если $D = const$):

$$n(x, t) = n_{x=0} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad 6.19$$

Достаточно аппроксимировать экспериментальный профиль, полученный за известное время, функцией (6.19), используя D в качестве подгоночного параметра.

Однако есть другой метод, в котором не требуются измерений профилей концентраций или показателя преломления, связанных с большими трудозатратами. Если, действительно, $Bi \gg 1$, эти профили должны быть автомодельны. Это значит, что профили, построенные в координатах $n(x/\sqrt{t})$ для разных времен ионного обмена при фиксированной



температуре, должны полностью совпадать. Используем реальные данные для иллюстрации автомодельности. На рисунке слева представлены профили показателя преломления (зависимости n от x), сформированные в оксидном стекле при натриево-серебряном

ионном обмене при одной температуре за три разных времени. На вставке представлены те же профили с использованием автомодельного аргумента x/\sqrt{t} . Можно видеть, что в этих координатах все профили лежат на одной кривой. Еще раз отметим, что всегда есть возможность проводить ионный обмен в полубесконечную пластину столько времени, чтобы глубины профилей были таковы, чтобы $Bi = \frac{\alpha}{D}L > 100$, где L , в данном случае, это глубина диффузионного профиля (толщина пластины должна быть больше, чем $2L$). И так, пусть условия проведения ионного обмена в толстую пластину удовлетворяют неравенству $Bi = \frac{\alpha}{D}L > 100$. В этом случае можно считать, что сформированные за разные времена диффузионные профили с обеих сторон пластины автомодельны. При построении профилей в качестве автомодельного аргумента φ будем использовать не x/\sqrt{t} , а комбинацию $x/\sqrt{4Dt}$ ($\varphi \equiv x/\sqrt{4Dt}$), что не повлияет на форму профилей, а лишь изменит масштаб. Теория данного метода основана на использовании не профилей показателя преломления, а профилей концентрации. При условии $Bi > 100$, все диффузионные профили концентрации $C(x, t)$, полученные за разные времена ионного обмена, могут быть представлены единственной для данного стекла функцией $C(\varphi)$, где C – частичная концентрация диффузанта в $[\text{см}^{-3}]$. Если атомные веса обменивающихся ионов (то есть, ионов из расплава и собственных ионов стекла) отличаются на величину Δm , то

очевидно, что удвоенный (так как диффузия идет с двух противоположных сторон пластины) определенный интеграл функции $C(\varphi)$ по объему пластины, V , и площадью больших сторон, S , пропорционален изменению ее массы, ΔM , которое растет в процессе ионного обмена со временем как:

$$\Delta M(t) = 2\Delta m \iiint_V C(\varphi(x, t)) dx dy dz = 2\Delta m S \int_0^\infty C(\varphi(x, t)) dx,$$

так как в плоскостях YZ , параллельных поверхности пластины, $C = const$. Здесь функция времени определена неявно через автомодельную переменную $\varphi \equiv x/\sqrt{4Dt}$. Естественно, времена ионного обмена должны быть выбраны так, чтобы диффузионные профили с противоположных сторон пластины еще не встретились, так как в противном случае использование автомодельной переменной недопустимо². Выполним следующую подстановку $x = \varphi\sqrt{4Dt}$. Учитывая, что $dx = \sqrt{4Dt}d\varphi$, получаем линейную зависимость ΔM от \sqrt{t} :

$$\Delta M(t) = \left(4\Delta m S \sqrt{D} \int_0^\infty C(\varphi) d\varphi \right) \sqrt{t}, \quad 6.20$$

где выражение в круглых скобках – константа, равная тангенсу угла наклона, $\text{tg}\alpha$, зависимости ΔM от \sqrt{t} . Для линейного случая, при котором профили концентрации для любых времен автомодельны и описываются зависимостью $C(\varphi) = C_0 \text{erfc}(\varphi)$, выражение для $\Delta M(t)$ можно переписать:

$$\Delta M(t) = \left(2\Delta m S \sqrt{D} C_0 \int_0^\infty \text{erfc}(\varphi) d\varphi \right) \sqrt{t}. \quad 6.21$$

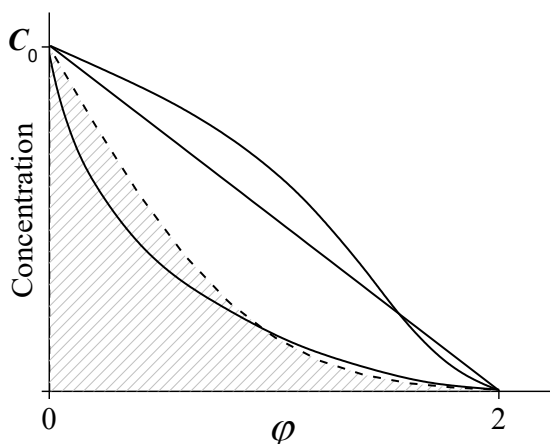
² Задача не удовлетворяет условию диффузии в полубесконечную пластину.

Величина определенного интеграла известна: $\int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(\varphi) d\varphi = 0,56$ (см. математический справочник). Вообще говоря, если объем расплава соли много больше объема образца, концентрацию диффузанта в расплаве можно считать постоянной величиной, не зависящей от времени. Обычно, в таком случае, на поверхности образца происходит практически полное замещение всех обменивающихся ионов исходного стекла на ионы расплава, то есть, C_0 можно приравнять суммарной концентрации всех щелочных ионов в исходном стекле. Тогда из (6.21) следует, что для линейного случая

$$D = \left(\frac{\operatorname{tg}\alpha}{2.24 \times \Delta m S C_0} \right)^2 \quad 6.22$$

Отметим, что, поскольку $\operatorname{erfc}(\varphi > 2) \cong 0$, замена верхнего предела интегрирования ∞ в (6.21) на 2 не изменяет результат интегрирования.

В реальных стеклах, как правило, коэффициент взаимодиффузии зависит от концентрации, то есть, $D = D(C)$, и уравнение диффузии становится нелинейным, но при этом система подчиняется уравнению диффузии, что проявляется в автомодельности экспериментальных диффузионных профилей. Эти профили могут быть аппроксимированы функцией $C(\varphi) = C_0 \operatorname{erfc}(\varphi)$, где, как и раньше, $\varphi = x/\sqrt{4Dt}$, но в этом случае D является усредненным значением коэффициента взаимодиффузии



на интервале концентраций $[0, C_0]$, а концентрационные профили, полученный после аппроксимации, должны монотонно убывать до нуля при $\varphi = 2$. На рисунке слева представлены модельные диффузионные профили в виде функции от автомодельной

переменной φ . Штриховая линия (erfc-функция) на рисунке соответствует линейному случаю ($D = const$), сплошные линии соответствуют различным типам диффузионной нелинейности, встречающихся в реальных стеклах при ионообменной диффузии: сильно вогнутый, выпуклый и гипотетически линейный диффузионный профиль. Напомню, что площадь под диффузионными профилями равны интегралу $\int_0^\infty C(\varphi)d\varphi$ в (6.20). Как видно из этого рисунка, площадь под сильновогнутым профилем практически не отличается или немного меньше площади под графиком erfc-функции (равной 0.56), под линейным профилем точно равна 1, а под выпуклым профилем не сильно больше 1. Таким образом, для случая нелинейной диффузии значение интеграла в (6.21) лежит в пределах $0,5 \div 1$. Так как нас интересует только порядок величины D , мы вольны выбирать любое значение из этого интервала. Вместо 0,56 логично выбрать среднюю величину для этого интервала, то есть, 0,75. При таком выборе ошибка определения среднего D не превысит 25%. Тогда формула для расчета величины среднего коэффициента диффузии (6.22) приобретает вид:

$$D = \left(\frac{\operatorname{tg}\alpha}{3\Delta m S C_0} \right)^2. \quad 6.23$$

Формула (6.23) универсальна, так как она годится для расчетов величины D по результатам ионного обмена, проведенного при любых температурах, как выше, так и ниже температуры стеклования, T_g . Для определения D ниже T_g можно измерения зависимости изменения массы образца от времени заменить на изменение его плотности. Это возможно благодаря тому, что при ионном обмене при T_g и ниже времена механической релаксации стекла очень велики и, следовательно, изменением объема стекла, $V = Sh$, в результате обмена ионов разного радиуса, что должно приводить к изменению равновесного мольного объема стекла, можно

пренебречь. Перепишем (6.21) для произвольной формы диффузионного профиля $C(\varphi) = C_0 f(\varphi)$ следующим образом:

$$\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_0 = 2 \frac{(\Delta m S \sqrt{4DC_0} \int_0^\infty f(\varphi) d\varphi)}{Sh} \sqrt{t}. \quad 6.24$$

где ρ_0 – плотность исходного стекла. Здесь использовано то, что $Sh\Delta\rho(t) = \Delta M(t)$. Численное значение определенного интеграла сохраним ($\int_0^\infty f(\varphi) d\varphi = 0.75$), а выражение (6.24) приведем к более компактному виду:

$$\rho(t) = \operatorname{tg}\beta \sqrt{t} + \rho_0, \quad 6.25$$

где $\operatorname{tg}\beta = (3h^{-1}\Delta m\sqrt{DC_0})$, а β – угол наклона линейной зависимости $\rho(\sqrt{t})$. Тогда формула для расчета среднего значения коэффициента взаимодиффузии будет иметь следующий вид

$$D = \left(\frac{h \operatorname{tg}\beta}{3\Delta m C_0} \right)^2. \quad 6.26$$

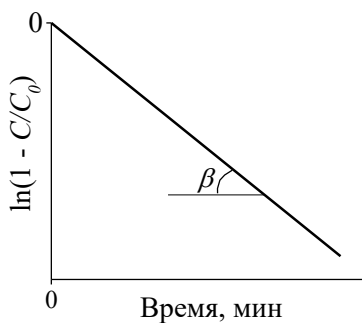
Из вышесказанного следует, что судить о правильном выборе времен ионного обмена можно по отклонению зависимости $\rho(\sqrt{t})$ от линейной, так как начиная с некоторого времени эта зависимость должна проявить отклонение от линейности в следствии того, что диффузионные профили с противоположных сторон пластины встретились, и говорить о диффузии в полубесконечную пластину уже будет некорректно. Определение величины $\operatorname{tg}\beta$ следует проводить только по линейному участку зависимости $\rho(\sqrt{t})$.

Как определить величину α ? Выше было показано, что, если $Bi \ll 1$, то решение задачи ионообменной диффузии сводится к простому дифференциальному уравнению; его решение (6.18) запишем ниже еще раз в

терминах концентрации, полагая, что при $\tau = 0$ исходному показателю преломления стекла соответствует размерная концентрация A_c (напомню, что $A_c \equiv C$), равная C_0 :

$$C(\tau) = C_0[1 - \exp(-2Bi \tau)], \quad 6.27$$

здесь τ , как и раньше, безразмерное время ($\tau = Dt/L^2$), а C – концентрация в образце, которая не зависит от x , то есть, образец всегда однороден по концентрации или, другими словами, диффузионные ограничения отсутствуют, если $Bi \ll 1$. Вспомним, что $Bi = \alpha L/D$ и, следовательно, величина Bi зависит от толщины пластины L . Так как при выполнении условия $Bi \ll 1$ образцы в любой момент времени ионного обмена всегда однородны по концентрации ($C \neq C(x)$), их можно просто перетирать в порошок и определить среднюю концентрацию диффузанта с помощью обычного химического анализа. При этом, нет никакой необходимости в проведении сложных экспериментов по измерению профилей концентрации



или показателя преломления. Остается только построить график (смотри рисунок слева) зависимости (6.27), предварительно прологарифмировав ее и подставив в нее безразмерные величины $Bi = \alpha L/D$ и $\tau = Dt/L^2$, то есть, представить ее в размерном виде следующим образом,

$$\ln\left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) = -2Bi \tau = 2 \frac{\alpha L}{D} \frac{Dt}{L^2} = -2 \frac{\alpha}{L} t$$

и по тангенсу ее наклона, $\text{tg } \beta = 2\alpha/L$, определить величину α :

$$\alpha = \frac{1}{2} L \text{tg } \beta.$$

Очевидно, что наиболее универсальной величиной является величина α/S , так как она не зависит от условий постановки эксперимента (см. (6.4)), но далее, для удобства, мы будем полагать, что $S = 1$.

Правильность выбора толщины пластины, L , обеспечивающей условие $Bi \ll 1$, а фактически $Bi < 0.01$, можно проверить, сосчитав саму величину $Bi = \alpha L/D$, используя найденные значения величин α и D . Если рассчитанное значение величины Bi окажется меньше, чем 0,01, толщина пластины выбрана правильно.

Однако, есть такие системы, для которых не изготовить (по техническим причинам) пластин достаточно тонких, чтобы удовлетворить условию $Bi \ll 1$. Тогда можно использовать не пластины, а порошки, приготовленные перетиранием образцов стекла до размера зерен, который мог бы удовлетворить этому условию. Так как при условии $Bi \ll 1$, образцы в любой момент времени однородны по концентрации, форма образцов уже не влияет на результат, и за величину L можно принять средний поперечный размер зерен порошка. Гарантией того, что зерна достаточно малы, может быть линейность зависимости $\ln(1 - C/C_0)$ от t . Однако, наиболее убедительным аргументом, что условие $Bi \ll 1$ удовлетворено, будет прямой расчет числа Био, используя найденные значения величин α и D и толщины пластины или размера зерна порошка L ; отношение $\frac{\alpha L}{D}$, то есть, число Био, должно оказаться меньше, чем 0,01.

Итого: мы знаем, как определить параметр α , характеризующий скорость ионного обмена на поверхности. Но есть еще один важный параметр, характеризующий поверхностную реакцию ионного обмена. Это константа равновесия ионного обмена на поверхности, K , которая определяется соотношением (6.5), то есть:

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{A_c^\infty B_p^\infty}{A_p^\infty B_c^\infty} \equiv K.$$

Выше было показано, что это соотношение может быть преобразовано в зависимость равновесной концентрации диффузанта в стекле, A_c^∞ , от его концентрации в расплаве A_p , в которой K является параметром, то есть, в зависимость $A_c^\infty = f(A_p)$ вида (6.6), которую воспроизведем здесь еще раз:

$$A_c^\infty = \frac{KA_p}{1 - A_p + KA_p}. \quad 6.28$$

Если величины α и D известны, легко рассчитать время, необходимое для достижения термодинамического равновесия, при котором концентрация диффузанта одинакова по всей толщине образца, то есть, когда $A_c = A_c^\infty \neq f(x)$. Для определения величины K надо провести серию экспериментов при фиксированной температуре, получить набор пар точек $[A_c^\infty, A_p]$ и построить зависимость A_c^∞ от A_p . С помощью метода наименьших квадратов эту зависимость следует аппроксимировать функцией (6.28), используя параметр K в качестве подгоночного параметра.

И так, казалось бы, зная величины α и K , мы полностью охарактеризовали специфические свойства поверхности. Однако, по определению, $\alpha = \vec{k}A_p + \bar{k}B_p$ (или $\alpha = \vec{k}A_p + \bar{k}(1 - A_p)$), то есть $\alpha = f(A_p)$. Иными словами, α – параметр, зависящий от условий проведения эксперимента. Параметры, независимые от условий проведения эксперимента, а являются кинетическими характеристиками системы, это \vec{k} и \bar{k} . Мы знаем, что константа ионного обмена, K , определена как $K = \frac{\vec{k}}{\bar{k}}$, следовательно, $\vec{k} = K\bar{k}$. Тогда $\alpha = K\bar{k}A_p + \bar{k}(1 - A_p) = \bar{k}(KA_p + 1 - A_p)$, то есть, α – линейная функция от аргумента $(KA_p + 1 - A_p)$, причем величина K уже известна. Достаточно определить коэффициент α при двух (и более) значениях A_p , построить график в координатах α от $(KA_p + 1 - A_p)$, тангенсу угла наклона которой равен константе скорости обратного ионного

обмена, \bar{k} . Константа скорости прямого ионного обмена \vec{k} определяется из соотношения $\vec{k} = K\bar{k}$. Вот теперь полный набор параметров, характеризующих поверхностную реакцию ионного обмена налицо; это \vec{k} и \bar{k} . Еще одно замечание. Все, что сказано выше, подразумевало, что эксперименты проводятся при одной температуре. Напомню, что \vec{k} , \bar{k} и D – экспоненциальные функции от обратной температуры.

Выпишем теперь задачу об изотермическом ионном обмене через поверхность в окончательном виде для трехмерного случая для исходно однородного образца (то есть, с начальными условиями: при $t = 0$, $C = C_0$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D\nabla C) \\ D\nabla C|_S \vec{n} = [(\vec{k} - \bar{k})C_p + \bar{k}] \left(\frac{\vec{k}/\bar{k} C_p}{1 - C_p + \vec{k}/\bar{k} C_p} - C \right)_S \end{array} \right., \quad 6.29$$

где C и C_p – размерные концентрации катионов A в образце и расплаве, \vec{n} – нормаль к поверхности образца.

7 Процессы на поверхностях в гетерогенных системах

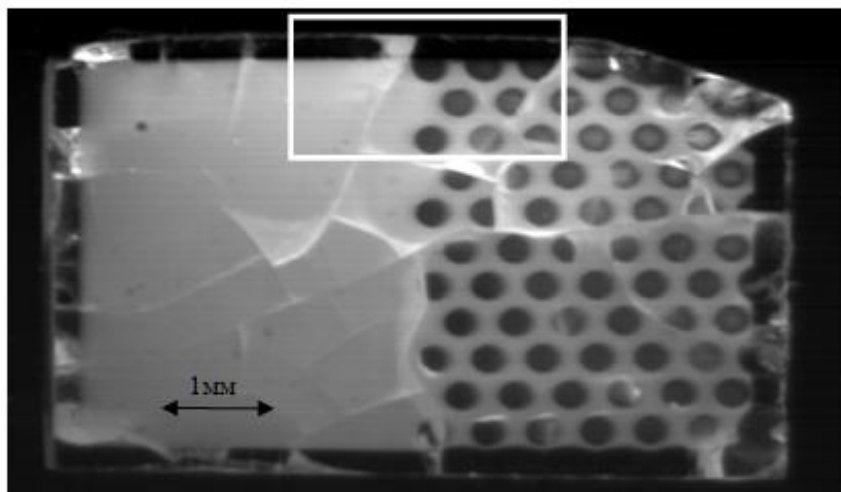
В этом разделе мы рассмотрим случай, когда одновременно имеют место два поверхностных процесса, причем кинетические закономерности каждого из них влияют друг на друга и на кинетическую картину происходящего в целом. Один из этих процессов – это растворение твердой фазы, который обсуждался в разделе 5, другой – ионный обмен на поверхности, рассмотренный в разделе 6. Где же найти пример такого сочетания этих двух процессов? Ответ: в технологии композитных (гетерогенных) материалов, включая наноматериалы.

Кусок (образец) любого материала всегда находится в окружении какой-то среды. Даже мы с вами находимся в окружении воздуха. Разумеется, окружающая среда может быть инертна и не взаимодействовать с материалом. Однако бывает и по-другому. Окружающая среда может вступать с рассматриваемым материалом во взаимодействия разного рода, приводящим к фазовым превращениям (поверхностная кристаллизация, эпитаксия, образование поверхностных кристаллических пленок, др.), физическим превращениям (сублимация, испарение, конденсация, др.), химическим превращениям (травление, растворение, ингибирование, др.), обменным взаимодействиям (ионный обмен, диффузия атомов среды в материал, обмен между ионами и атомами двух несмешивающихся жидких сред, др.). Это список может быть продолжен, но мы ограничимся одним случаем, который продемонстрирует основные принципы и подходы к описанию кинетики изменений структуры и свойств гетерогенного материала в процессе, в которой одновременно участвует два разных по природе процесса, упомянутых выше.

Как говорится, «на переправе коней не меняют!», поэтому вернемся к стеклам, а вернее к ситаллам (стеклокристаллическим материалам). Для начала, рассмотрим некоторые экспериментальные факты.

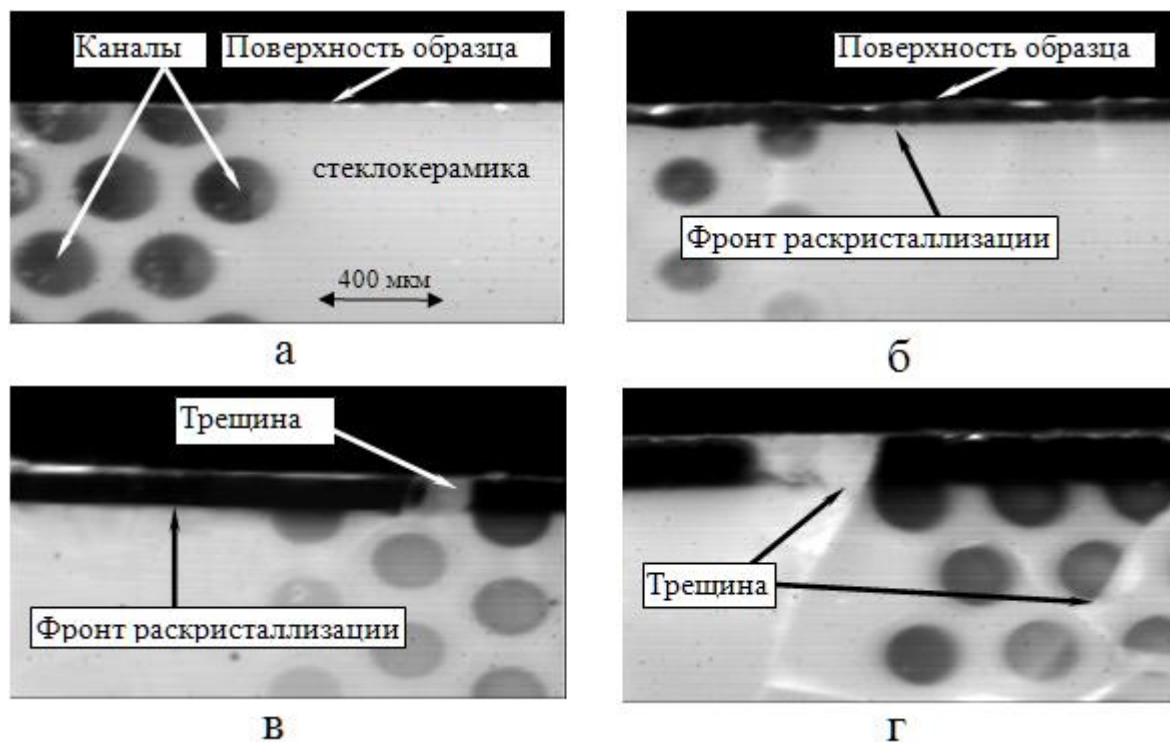
7.1 Экспериментальные факты

Образцы стеклокерамики, использованные в описанном ниже эксперименте, были получены из силикатных стекол, содержащих 20-25 мол% оксида лития, при их термообработке выше температуры стеклования. При термообработке выделялась кристаллическая фаза метасиликата лития (Li_2SiO_3), при этом другая составляющая стеклокерамики представляла собой силикатное стекло с отличным от исходного стекла составом, содержащее не вошедшие в кристаллическую фазу ионы лития. Образцы стеклокерамики толщиной порядка 3 мм подвергались ионному обмену в расплаве NaNO_3 при температуре (560 ± 2) °С (которая выше температуры стеклования исходного стекла примерно на 100 градусов) в течение 1,5, 3 и 5 часов. Вязкость исходного (не закристаллизованного) стекла при этой температуре составляла приблизительно 10^8 Па с. После ионообменной обработки образцы отмывались в теплой воде, две большие грани шлифовались до момента, когда общая толщина образца составляла 0,75 мм, затем полировались. Удаление слоев такой толщины с больших граней образцов позволяло видеть и изучать слои, прилегающие к торцевым поверхностям образцов, с помощью оптического микроскопа (смотри фото ниже).



На этой фотографии видно, что ионный обмен привел к раскристаллизации подповерхностных слоев стеклокерамик, то есть, к

исчезновению кристаллической фазы. Толщина раскристаллизованного слоя зависела от времени ионного обмена, что иллюстрируют фотографии, представленные на рисунке ниже.

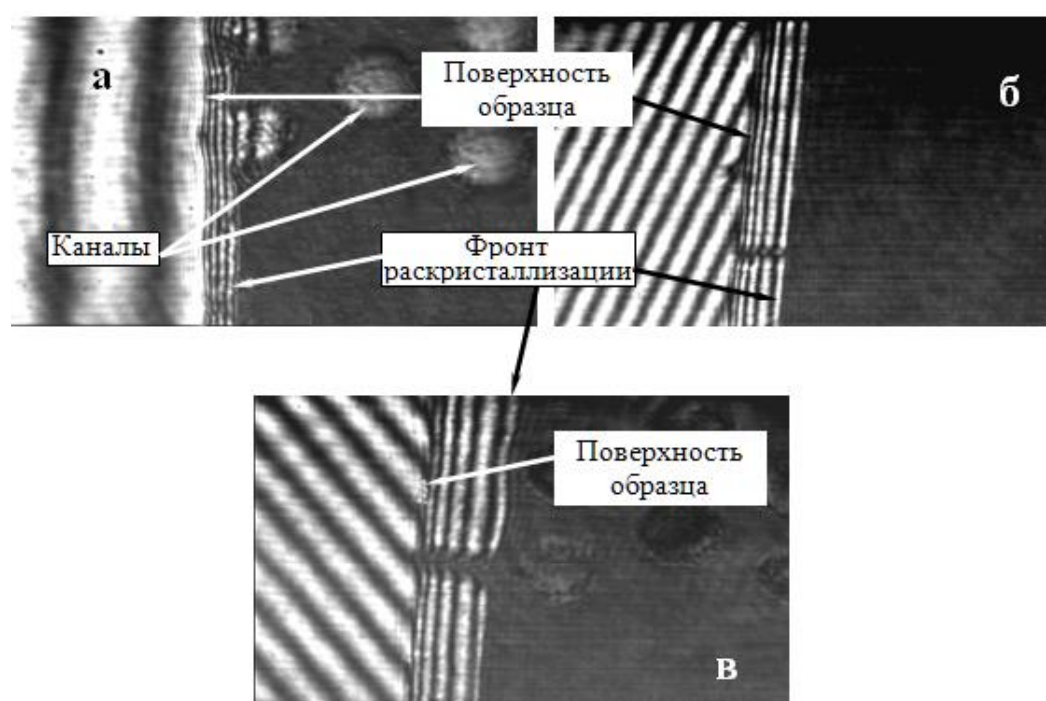


На этом рисунке представлены фотографии приповерхностных слоев стеклокерамики до ионного обмена (а) и после 1,5, 3 и 5-часовой ионообменной обработки (б-г). Измеренные толщины этих слоев после 1,5, 3 и 5-часовой ионообменной обработки составляли 120, 190 и 270 мкм, соответственно³. Обращает на себя внимание тот факт, что фронт раскристаллизации очень резкий (не размытый). Предлагаю запомнить этот факт.

Напомним, что в ионном обмене принимало участие только два катиона: ионы лития в стеклообразной составляющей стеклокерамики

³ На представленных фотографиях видны торцы каналов (черные и серые пятна круглой формы). Их наличие связано с решением задачи, не имеющей отношения к рассматриваемой проблеме.

обменивались на ионы натрия из расплава. Для бинарного обмена справедлива формула Клаузиуса-Моссотти в виде выражения (6.13), согласно которой градиент концентрации ионов натрия (либо лития) симбатен градиенту показателя преломления. Поэтому полученные после ионного обмена образцы также исследовались интерферометрическим методом (с использованием интерферометра Маха-Цендера). На рисунке ниже представлены интерферограммы образцов после 1,5 (а), 3 (б) и 5-часовой (в) ионообменной обработки.



Можно видеть, что в раскристаллизованной области число интерференционных полос между краем образца и фронтом раскристаллизации одинаково. Это значит, что щелочной состав (то есть, соотношение концентраций обменивающихся ионов натрия и лития) на фронте раскристаллизации для всех образцов одинаков и не зависит от времени ионного обмена. Запомним и этот факт.

Полученные результаты демонстрируют эффект, который, как уже было упомянуто выше, был назван эффектом раскристаллизации.

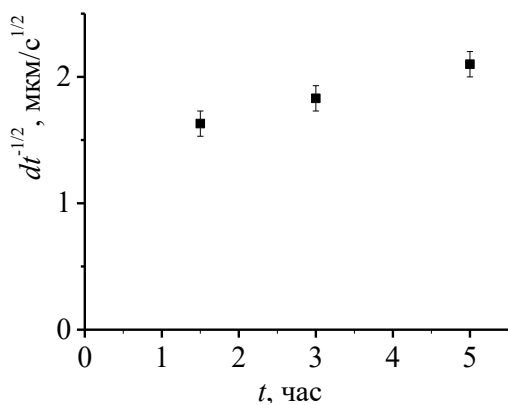
Раскристаллизация имела место ниже температуры ликвидуса (и солидуса). Для того, чтобы понять происходящее, необходимо расширить подход, предложенный в начале этого раздела, и ввести термины, в которых наблюдаемый эффект может быть объяснен. Стеклообразующая система при температурах, попадающих в интервал между температурой стеклования и температурой ликвидуса (или солидуса), представляет собой равновесную метастабильную жидкость. В этом случае мы имеем право рассматривать закристаллизованное стекло как гетерогенную равновесную систему – жидкий раствор, содержащий осадок (твердую фазу) в виде взвеси мелких кристаллов пространственно распределенных по всему объему раствора. В нашем случае осадком являются микрочастицы $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, а растворителем – стеклообразная составляющая стеклокерамики. Предположительно, стеклообразная составляющая содержит небольшое количество катионов лития, причем их концентрация такова, что при температуре формирования стеклокерамики она соответствует концентрации насыщения, то есть концентрации, при которой равновесно сосуществуют твердая и жидкая фазы. В таких терминах литий-натриевый обмен (литий выходит из стеклообразной составляющей стеклокерамики, а на его место входят катионы натрия) должен приводить к нарушению фазового равновесия или, другими словами, к нарушению соотношения объемов твердой и жидкой фазы. Благодаря ионному обмену концентрация лития в жидкой фазе (в растворителе) уменьшается, что вызывает растворение твердой фазы (осадка в виде кристаллов $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$), чтобы восстановить концентрационный баланс, обеспечивающий сосуществование фаз, ибо концентрация лития в растворителе должна соответствовать его концентрации в насыщенном состоянии, которое, в свою очередь, определяется произведением растворимости для данной гетерогенной системы. Опуская детали идентификации компонентов, входящих в произведение растворимости, мы можем с очевидностью полагать, что при выводе катионов лития из

стеклообразующей составляющей (из растворителя), несмотря на появление катионов натрия, процесс будет длиться до полного растворения всех кристаллов. Таким образом, эффект раскристаллизации стеклокерамики интерпретируется в рамках теории фазовых равновесий в жидких гетерогенных растворах. При этом не нарушаются основные термодинамические постулаты, так как в предложенных терминах следует полагать, что при образовании стеклокерамики из стекла система не покидала своего метастабильного состояния, а лишь пришла в основное состояние (данного метастабильного состояния), которое имеет минимум свободной энергии при наличии двух фаз. Следует отметить, что твердая фаза сама по себе тоже метастабильна (как уже упоминалось, равновесной фазой для данного состава является дисиликат лития, а не моносиликат). При изменении состава (за счет введения с помощью ионного обмена еще одного компонента – натрия) согласно правилу фаз Гиббса одна фаза должна исчезнуть.

В рамках предложенных терминов фронт раскристаллизации может быть определен как глубина, на которой все кристаллы уже растворились, а концентрация лития в пограничной с фронтом стеклообразной составляющей соответствует концентрации насыщенного раствора. При прочих равных условиях и в отсутствие кинетических ограничений эта концентрация строго определена растворимостью силиката лития в матрице стеклообразной составляющей. Тогда разумно предположить, что концентрации лития на границе фронта раскристаллизации во всех ионообмененных образцах равны. Именно это следует из эксперимента. Напомним, что показатель преломления силикатного стекла, содержащего два щелочных катиона, является репликой отношения их концентраций. Поэтому одинаковое число интерференционных полос в раскристаллизованных слоях образцов, сформированных при разных временах ионного обмена, свидетельствует о том, что, действительно, концентрации лития у фронтов раскристаллизации равны, поскольку при использованных условиях ионного обмена можно

полагать, что стационарное значение отношения концентраций лития и натрия на границе стекло-расплав устанавливается за время много меньшее, чем времена проведения ионного обмена. Тот факт, что известна глубина, на которой концентрация лития одна и та же во всех образцах, подвергнутых ионному обмену, позволяет понять, как процессы растворения кристаллов и диффузии влияют друг на друга.

Напомним, что при фиковской диффузии (система подчиняется законам Фика) все профили концентрации автомодельны, если диффузия проведена в плоский образец и критерии Φ и Bi удовлетворяют неравенствам $\Phi > 10^5$ и $Bi > 10^3$. Используемые условия ионного обмена являются типичными для этого случая. До сих пор критерием автомодельности служило совпадение профилей, построенных от автомодельного аргумента x/\sqrt{t} . В данных обстоятельствах имеет смысл переформулировать этот критерий. О фиковской диффузии (или автомодельности) может свидетельствовать постоянство во времени величины d/\sqrt{t} , где d – координаты равных концентраций диффузанта на диффузионных профилях, сформированных за разные времена t , или короче, $d/\sqrt{t} = const$. В нашем случае d – это толщина раскристаллизованного слоя. Как уже упоминалось, толщины раскристаллизованных слоев после 1,5-, 3- и 5-часового обмена составили 120, 190 и 270 мкм, соответственно. На рисунке слева приведена



зависимость произведения d/\sqrt{t} от времени ионного обмена. Из рисунка видно, что произведение имеет слабую зависимость от времени, что свидетельствует о незначительном нарушении фиковского характера диффузии.

Проведенный качественный анализ позволяет заключить, что диффузия не является процессом, лимитирующим процесс растворения кристаллов.

При условиях проведения эксперимента, представленного выше, более вероятно, что процесс растворения кристаллов влияет на характер протекания диффузионного процесса и является лимитирующей стадией. Тем не менее, разумно предположить, что характерное время диффузии меньше времени скорости растворения кристаллов, а фронт раскristаллизации мешает диффузии благодаря тому, что коэффициент диффузии лития внутри кристаллов много меньше, чем в стеклообразной составляющей. Кроме того, инжекция катионов лития в диффузионный слой за счет растворения кристаллов также нарушает фиковский характер диффузии через дополнительную зависимость концентрации лития от времени и изменение объема стеклообразной составляющей. Чтобы понять происходящее в полной мере, необходимо решить задачу о диффузии в среде с растворяющимися кристаллами в полном объеме. Процессы диффузии, в которых принимают участие процессы растворения или образования новых фаз или веществ, называются *реактивной диффузией*.

7.2 Модель реактивной диффузии в стеклокерамике

В данном разделе мы рассмотрим не только вопрос, связанный с процессами на поверхности, но и с принципиальным подходом к решению любой физической проблемы и разработки феноменологической модели рассматриваемого процесса – сперва качественному, а затем к количественному.

7.2.1 Качественное рассмотрение модели реактивной диффузии

Сначала рассмотрим модель реактивной диффузии в самом общем виде, что позволит сделать качественные оценки возможных сценариев диффузии в стеклокерамике и понять определяющие факторы, влияющие на характер процесса. Феноменологическая модель раскristаллизации сводится

к уравнению диффузии, в которое добавлен дополнительный член, так называемая мощность источника. Такие задачи, как было сказано выше, имеют общее название – это задачи о *реактивной диффузии*. Для задач массопереноса в неравновесной термодинамике мощность источника определяется как число новых частиц, образующихся в единице объема в единицу времени. Если частицы со временем исчезают, то говорят о мощности стока. Для описанного выше эксперимента этот дополнительный член должен учитывать увеличение концентрации катионов лития со временем, связанное с растворением кристаллических зерен силиката лития. Используя линейное приближение, опишем скорость растворения единичного зерна выражением $Sk(C_p - C)$, где S – площадь поверхности кристаллического зерна, k – константа скорости растворения с единичной поверхности зерна, $C = C(x, t)$ – концентрация катионов лития в стеклообразной составляющей стеклокерамики и C_p – то же, что и C , но для равновесного (насыщенного) состояния. Пусть зерна имеют форму куба, а N – это размер зерна, выраженный в числе элементарных структурных фрагментов в зерне в данный момент времени, которые представляют собой кинетические единицы, участвующие в единичном акте растворения. Очевидно, при растворении силиката лития – это «молекула» Li_2SiO_3 . Очевидно, что размер зерна зависит от его положения и времени, t , то есть, $N = N(\mathbf{r}, t)$, где \mathbf{r} – координата центра зерна. Тогда скорость растворения единичного зерна может быть описана уравнением $\frac{\partial N}{\partial t} = Sk(C_p - C)$. Представим площадь поверхности кристаллического зерна как $S = 6(MN/\rho)^{\frac{2}{3}}$, где M и ρ – молекулярный вес и плотность кристаллического Li_2SiO_3 . Тогда кинетическое уравнение для скорости растворения имеет вид:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -6 \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} N^{\frac{2}{3}} k (C_p - C), \quad 7.1$$

где минус в левой части учитывает тот факт, что при растворении зерна его размер уменьшается. После интегрирования (7.1) имеем

$$\sqrt[3]{N} = \sqrt[3]{N_0} - 2k \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \int_0^t (C_p - C) dt, \quad 7.2$$

где N_0 – число кинетических единиц лития в зерне в момент времени $t = 0$. Комбинируя (7.1) и (7.2), получаем скорость растворения кристаллического зерна как функцию двух переменных C и t ,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -6 \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} k (C_p - C) \left[\sqrt[3]{N_0} - 2k \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \int_0^t (C_p - C) dt \right]^2. \quad 7.3$$

Пренебрегая разностью в плотностях кристалла и стеклообразной составляющей стеклокерамики и учитывая, что скорость растворения зерен имеет знак, противоположный скорости увеличения концентрации лития в стеклообразной составляющей, и что одна кинетическая единица (молекула силиката лития) содержит в себе два атома лития, запишем одномерное уравнение диффузии с источником для катионов лития в стеклообразной составляющей стеклокерамики:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - 2n \frac{\partial N}{\partial t}, \quad 7.4$$

где D – коэффициент взаимодиффузии (в общем случае, зависящий от концентрации), а n – численная объемная концентрация зерен, которая для данной стеклокерамики является постоянной величиной. Полагая n величиной постоянной, мы автоматически допустили, что все зерна имеют одинаковый размер и, следовательно, модель не учитывает дисперсию зерен

по размерам. После подстановки (7.3) в (7.4), уравнение (в безразмерном виде), описывающее диффузионный процесс в стеклокерамике, принимает следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + 12\beta(C_p - C) \left[\sqrt[3]{N_0} - 2n^{-1}\beta \int_0^\tau (C_p - C) d\tau \right]^2, \quad 7.5$$

где $\tau = \frac{D}{L^2}t$ и $y = \frac{x}{L}$ – безразмерные время и координата, соответственно, L – характерная толщина диффузионного слоя и $\beta = n(M/\rho)^{2/3}L^2 \frac{k}{D}$. Уравнение (7.5) должно быть дополнено соответствующими граничными

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = Bi (C_{t \rightarrow \infty} - C_{y=0}) \quad 7.6$$

и начальными

$$C_{t=0} = C_p \quad 7.7$$

условиями. Система уравнений (7.5)-(7.7) – это и есть задача, решение которой обеспечит нас информацией о характере концентрационных профилей диффузанта (катионов лития). Однако, безразмерный комплекс β позволяет проанализировать возможные варианты диффузионной кинетики на качественном уровне.

Очевидно, что при $\beta \rightarrow 0$ уравнение (7.5) переходит в обыкновенное уравнение диффузии ($\partial C / \partial \tau = \partial^2 C / \partial y^2$), при этом концентрационные профили диффузанта подчиняются фиковской кинетике и должны быть автомодельны. Условие $\beta \rightarrow 0$ подразумевает, что $D \gg k$, то есть, процесс диффузии много быстрее процесса растворения зерен, поэтому можно считать, что концентрационные профили в этом случае формируются в среде с практически нулевой мощностью источников и величина d/\sqrt{t} не должна зависеть от времени диффузии.

При $\beta \rightarrow \infty$ в уравнении (7.5) *a priori* трудно судить о характере диффузионного процесса. Тем не менее можно утверждать, что при $\beta \rightarrow \infty$, или $D \ll k$, что то же самое, зерна растворяются мгновенно в сравнении со скоростью диффузии. Заметим, что максимальное значение, которое может принимать выражение $2n^{-1}\beta \int_0^{\tau} (C_p - C)d\tau$ в (7.5), равно $\sqrt[3]{N_0}$. Если $Bi > 10^2$, при $\beta \rightarrow \infty$, это значение может достигаться еще до установления стационарной поверхностной концентрации диффузанта, так что мощность источника (второе слагаемое в (7.5)) становится равной нулю за счет его истощения уже в самом начале процесса диффузии, что позволяет считать, что основное время диффузия протекает в однородной стеклообразной среде без кристаллических зерен. Фронт раскристаллизации в этом случае очень резкий, то есть, переходная область от уже раскристаллизованного материала к еще невозмущенной диффузией стеклокерамики имеет форму ступеньки. Поэтому при больших β величина d/\sqrt{t} также может очень слабо зависеть или совсем не зависеть от времени диффузии. В описанном выше эксперименте (d/\sqrt{t} является слабой функцией времени) имеет место именно такая слабая зависимость при ступенчатом характере фронта раскристаллизации.

Очевидно, что в промежуточном случае, когда $\beta \cong 1$, следует ожидать сильного размытия фронта раскристаллизации, что можно проверить численным моделированием, так как система уравнений (7.5)-(7.7) не имеет аналитического решения. Кроме того, она представляет собой только качественную модель процесса в приближении малой объемной доли кристаллической фазы, так как она не учитывает изменение объема стеклообразной составляющей стеклокерамики в процессе растворения зерен. Для численного моделирования целесообразно рассмотреть строгую модель реактивной диффузии, которая учитывает упомянутые недостатки и позволяет определить не только функцию $C = C(x, t)$, но и функцию $R = R(x, t)$. Такая модель рассмотрена в следующем подразделе.

7.2.2 Строгое рассмотрение модели реактивной диффузии

Для начала введем ряд обозначений и раскроем их точный физический смысл. Будем считать, что кристаллические зерна однородно распределены в стеклообразной составляющей стеклокерамики и все имеют форму шара одинакового радиуса R_0 , то есть, мы исключаем из рассмотрения дисперсию зерен по размерам. Зерна заполнены катионами определённого сорта, которые будем называть «связанными», причем катионы того же сорта, находящиеся в межзерновом стеклообразном пространстве стеклокерамики, будем называть «свободными». Зерна представляют собой непроницаемую для «свободных» катионов часть стеклокерамики. Концентрацию «свободных» катионов в межзерновом пространстве обозначим буквой C , а их концентрацию при равновесии в системе, которому соответствует насыщенному состоянию и которое, в свою очередь, определяется произведением растворимости для химического соединения, из которого состоят кристаллические зерна, обозначим буквой C_p . Концентрацию «связанных» катионов в зернах обозначим буквой C_c ; эта концентрация является величиной постоянной, значение которой зависит только от плотности и состава кристаллических зерен. Здесь и далее будем использовать численные концентрации: C – число катионов данного сорта в единице объема межзернового стеклообразного («свободного») пространства материала и C_c – число катионов того же сорта в единице объема зерна.

При ионном обмене (замене рассматриваемого катиона в межзерновом пространстве на какой-то другой⁴) концентрация «свободных» катионов уменьшается, что приводит к нарушению химического равновесия, и зерна

⁴ При рассмотрении качественной модели (см. раздел 7.2.1) зернами были микрокристаллы $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, а межзерновым пространством – стеклообразная составляющая стеклокерамики. При ионном обмене катионы лития в межзерновом пространстве заменялись катионами натрия.

должны начать «растворяться», чтобы удовлетворить условию постоянства произведения растворимости при равновесии. Растворение зерна можно представить как переход «связанных» катионов из зерна в межзерновое пространство, при котором радиус зерна соответствующим образом уменьшается. Процесс растворения зерна (при поддержании концентрации «свободных» катионов меньше равновесной) продолжается вплоть до полного его растворения. Будем считать, что при растворении зерна на его месте остается среда, не отличающаяся по своим свойствам от межзернового пространства материала. Катионы, высвобождающиеся по мере растворения зерен, переходят в межзерновое пространство и становятся «свободными», при этом изменяется и доля межзернового пространства в единице объема материала. Таким образом, концентрация «свободных» катионов, помимо чисто диффузионных процессов и ионного обмена, изменяется, как за счет притока катионов из зерен, так и за счет изменения доли межзернового пространства в единице объема материала. Наша цель – создание математической модели вышеназванных процессов; искомыми функциями являются концентрация «свободных» катионов $C(\mathbf{r}, t)$ и радиус зерен $R(\mathbf{r}, t)$, где \mathbf{r} – координата (радиус вектор).

Описанные процессы могут быть рассмотрены в рамках модели сплошной среды на языке величин, усреднённых по объёму, содержащему большое число зёрен ($V \gg R_0^3$), но достаточно малому в отношении изменения концентрации «свободных» катионов внутри него.

Как известно, в линейном приближении (при небольших отклонениях от равновесия) скорость процесса растворения зерна пропорциональна разности равновесной концентрации C_p и текущей концентрации C в пространстве, окружающем зерно. Коэффициент пропорциональности равен произведению площади поверхности зерна $S = 4\pi R^2$ и кинетического коэффициента k , величина которого характеризует скорость растворения с

единичной площади зерна. Суммарное количество N «связанных» катионов в зерне радиуса R при их неизменной концентрации в зерне C_c будет равно

$$N(\mathbf{r}, t) = \frac{4}{3}\pi R^3(\mathbf{r}, t)C_c. \quad 7.8$$

Скорость изменения величины N , то есть скорость растворения зерна, определяется в соответствии с вышесказанным следующим образом:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = Sk(C - C_p) = 4\pi R^2k(C - C_p). \quad 7.9$$

Считая, что в начальный момент времени (система в насыщенном состоянии) существует равновесие между «связанными» катионами (принадлежащими зернам радиуса R_0 , равномерно распределенными в материале стекла) и «свободными», используя (7.8) и (7.9), приходим к следующему выражению для кинетики растворения зерна:

$$\frac{\partial R(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{k}{C_c}(C(\mathbf{r}, t) - C_p). \quad 7.10$$

На границе пластины (при $x = 0$) в течение всего процесса поддерживается концентрация «свободных» катионов C_0 , меньшая их равновесной концентрации C_p , а именно, имеет место следующее граничное условие при $t \geq 0$ и \mathbf{r}_S – координаты поверхности: $C(\mathbf{r}_S, t) = C_0 < C_p$.

Это приводит к возникновению градиента концентрации «свободных» катионов и, соответственно, появлению потока «свободных» катионов из объема в сторону поверхности. В тех сечениях пластины, в которых концентрация становится меньше равновесной, нарушается химическое равновесие и начинается процесс растворения зерен, который, с одной

стороны, приводит к увеличению числа «свободных» катионов в межзерновом пространстве, с другой стороны, изменяет долю межзернового пространства в единице объема материала и, тем самым, дополнительно влияет на изменение концентрации «свободных» катионов.

Запишем уравнения баланса «свободных» катионов в области G , выбранной произвольным образом в материале стеклокерамики (но так, чтобы выполнялось неравенство $V_G \gg dV \gg R_0^3$) с объемом V_G , на протяжении интервала времени $[t, t + \Delta t]$. Введем эффективную концентрацию «свободных» катионов C_{eff} , которая отличается от истинной концентрации C тем, что рассчитывается не на единицу объема «свободного» пространства в стекле (то есть, стеклообразной составляющей стеклокерамики), а на единицу объема всего материала. Введем обозначение G_z – объемная часть области G , приходящаяся на зерна, соответственно V_z – объём этой области, то есть области, занимаемой зернами. Тогда связь концентраций C_{eff} и C определяется равенством:

$$C_{eff}V_G = C(V_G - V_z) \Rightarrow C_{eff} = C \left(1 - \frac{V_z}{V_G}\right). \quad 7.11$$

Общее количество «свободных» катионов в области G равно:

$$\int_{G-G_z} C dV = \int_G C_{eff} dV. \quad 7.12$$

Обозначим через n численную концентрацию зерен в единице объема материала. При условии однородного и неизменного в течение всего процесса распределения зерен в стекле концентрация n является постоянной, не зависящей ни от координат, ни от времени, величиной. Переменной величиной является доля материала, приходящаяся на зерна (доля общего объема материала, который они занимают в области G), так как радиус зерен

может меняться от начального значения R_0 до нуля. В области G количество зёрен задаётся величиной nV_G . В свою очередь, объем, занимаемой зернами, то есть, величина V_Z , определяется с учетом того, что радиусы зерен $R(\mathbf{r}, t)$ могут меняться со временем. Воспользуемся (7.12) и запишем выражение для величины ΔQ – изменения за промежуток времени Δt количества «свободных» катионов в области G материала:

$$\Delta Q = \int_G C(\mathbf{r}, t + \Delta t) \left(1 - \frac{nV_G \frac{4}{3} \pi R^3(\mathbf{r}, t + \Delta t)}{V_G} \right) dV - \int_G C(\mathbf{r}, t) \left(1 - \frac{nV_G \frac{4}{3} \pi R^3(\mathbf{r}, t)}{V_G} \right) dV \quad 7.13$$

Из общих соображений баланса следует, что Q определяется двумя величинами J_1 и J_2 :

$$\Delta Q - (J_1 + J_2)\Delta t = 0, \quad 7.14$$

где J_1 – суммарный поток из области G «свободных» катионов через поверхность S_G области G , J_2 – суммарное количество «свободных» катионов, возникших в области G в единицу времени в результате растворения находящихся в этой области зерен. Запишем выражения для величин J_1 и J_2 .

Поток «свободных» катионов в стекле, не содержащем зерен, в общем случае задается первым законом Фика:

$$J = -D(C)\nabla C, \quad 7.15$$

где $D(C)$ – коэффициент диффузии катионов в стекле, зависящей от концентрации. В дальнейших рассуждениях мы ограничимся случаем

$D = const$, хотя постановка и метод решения задачи допускает обобщение на вариант $D = D(C)$.

Введём «эффективный» поток J_{eff} «свободных» катионов через единицу площади общей поверхности области G с помощью равенства $JS_p = J_{eff}S$, то есть,

$$J_{eff} = J \frac{S_p}{S}, \quad 7.16$$

где S – площадь элемента поверхности dS , S_p – площадь проницаемых участков элемента поверхности dS , то есть участков, не приходящихся на зерна. Величина S_p выражается через радиус зерен и их поверхностную концентрацию n_S по формуле

$$S_p = S - \langle S \rangle n_S S, \quad 7.17$$

где $\langle S \rangle$ – средняя площадь сечений зерен, секущихся поверхностью, охватывающей область G . Если все зерна секутся этой поверхностью по их большому диаметру, то $\langle S \rangle = \pi R(\mathbf{r}, t)^2$. Реально эта поверхность будет пересекать зерна на разных высотах от их центра, что в среднем уменьшает величину $\langle S \rangle$. Во сколько раз?

Рассчитаем величину $\langle S \rangle$, то есть, найдём площадь среднего сечения шара $\langle S \rangle$, считая любое сечение, параллельное максимальному сечению πR^2 , равновероятным. Вероятность встретить сечение на высоте h равна $f(h)dh$, где $f(h)$ – плотность вероятности ($0 \leq h \leq R$). Так как все события равновероятны, $f(h) = 1/R$. Легко показать, что площадь сечения зависит от h как $S(h) = \pi(R^2 - h^2)$. Тогда, согласно определению среднего,

$$\langle S \rangle = \int_0^R S(h) \cdot f(h) dh = \pi \cdot \int_0^R (R^2 - h^2) \cdot \frac{1}{R} dh = \frac{2}{3} \pi R^2 \quad 7.18$$

Подставив найденное выражение в (7.17), запишем окончательный результат:

$$S_P(\mathbf{r}, t) = S \left(1 - \frac{2}{3} \pi R(\mathbf{r}, t)^2 n_S \right). \quad 7.19$$

Соотношения (7.15), (7.16) и (7.19) позволяют записать величину потока J_1 в следующем виде (здесь \vec{n} – внешняя нормаль к площадке):

$$\begin{aligned} J_1 &= - \oint_{S_G} J_{eff} \cdot \vec{n} dS = - \oint_{S_G} J \frac{S_P}{S} \cdot \vec{n} dS = - \int_G \operatorname{div} \left(J \frac{S_P}{S} \right) dV = \\ &= \int_G \operatorname{div} \left[- \left(1 - n_S \frac{2}{3} \pi R(\mathbf{r}, t)^2 \right) D \nabla C \right] dV. \end{aligned} \quad 7.20$$

Для определения выражения для J_2 воспользуемся равенствами (7.8) и (7.9), из которых следует, что суммарное количество «свободных» катионов, появившихся в области G в единицу времени в результате растворения зерен, находящихся в области G , равно

$$J_2 = - \int_G \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(C_c \frac{4}{3} \pi R(\mathbf{r}, t)^3 \right) \right] n dV. \quad 7.21$$

Подставим найденные выражения для Q (7.13), J_1 (7.20) и J_2 (7.21) в уравнение баланса (7.14), разделим обе части на Δt и перейдем к пределу при $\Delta t \rightarrow 0$, в результате получим интегральное уравнение баланса «свободных» катионов в следующей форме:

$$\int_G \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \left[C \left(1 - n \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \right] - \operatorname{div} \left[\left(1 - n_S \frac{2}{3} \pi R^2 \right) D \nabla C \right] + \\ &C_c n \frac{4}{3} \pi \frac{\partial (R^3)}{\partial t} \end{aligned} \right\} dV = 0$$

где $C = C(\mathbf{r}, t)$ и $R = R(\mathbf{r}, t)$. Пользуясь произвольностью выбора области G , приходим к следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[C \left(1 - n \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \right] = \operatorname{div} \left[\left(1 - n_s \frac{2}{3} \pi R^2 \right) D \nabla C \right] - C_c n \frac{4}{3} \pi \frac{\partial (R^3)}{\partial t}. \quad 7.22$$

Пусть материал, в котором происходят вышеназванные процессы, имеет форму пластины толщиной L ; x – координата, отсчитываемая от поверхности пластины вглубь. Такая геометрия позволяет ограничиться одномерной постановкой задачи, так как в этом случае при однородных по (y, z) граничных условиях выполняются неравенства $\partial/\partial x \gg \partial/\partial y$ и $\partial/\partial x \gg \partial/\partial z$; таким образом искомыми функциями будут концентрация «свободных» катионов C и радиус зерен R . Тогда в одномерной постановке уравнение (7.22) принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[C \left(1 - n \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \right] = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(1 - n_s \frac{2}{3} \pi R^2 \right) \frac{\partial C}{\partial x} \right] - C_c n \frac{4}{3} \pi \frac{\partial (R^3)}{\partial t}, \quad 7.23$$

где $C = C(x, t)$ и $R = R(x, t)$.

Очевидно, что объемная и поверхностная концентрации зерен связаны однозначно. Найдем эту связь. Выделим мысленно в нашем материале слой толщиной $2R$. Плоское сечение, проходящее через середину слоя такой толщины, пересечет все зерна, попавшие в этот слой – пусть их число равно M при площади плоскости сечения, равной S . Запишем выражение для доли площади, f , занятой сечениями зерен на плоскости сечения: $f = \frac{\langle S \rangle M}{S} = \frac{2\pi R^2 M}{3S}$, так как, согласно (7.18), $\langle S \rangle = \frac{2}{3} \pi R^2$ – средняя площадь сечений сферических зерен, секущихся плоским сечением. Помножив числитель и знаменатель на толщину слоя, равную $2R$, получаем $f = \frac{4\pi R^3 M}{3(2SR)} = \frac{4\pi R^3 M}{3v}$, так как произведение $2SR = v$, где v – объем выделенного слоя. Тогда имеем

тождество $\frac{2\pi R^2 M}{3S} \equiv \frac{4\pi R^3 M}{3v}$ или, после сокращений, имеем $\frac{M}{S} = 2R \frac{M}{v}$, где $\frac{M}{S}$ – поверхностная концентрация зерен n_S , а $\frac{M}{v}$ – их объемная концентрация n . Таким образом, это тождество устанавливает следующую связь между n_S и n :

$$n_S = 2Rn \quad 7.24$$

Уравнение (7.10) и уравнение (7.23) с соответствующими начальными и граничными условиями представляют собой замкнутую систему нелинейных уравнений в частных производных второго порядка относительно функций $C = C(x, t)$ и $R = R(x, t)$. Теперь, используя соотношение $n_S = 2Rn$, выпишем построенную модель процесса диффузии «свободных» катионов в среде с растворяющимися зёрнами в окончательном виде:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{k}{C_c}(C - C_p), \quad 7.25$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[C \left(1 - n \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \right] = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(1 - n \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \frac{\partial C}{\partial x} \right] + C_c \frac{\partial \left(1 - n \frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\partial t}, \quad 7.26$$

$$x \in [0, L]: R(x, t = 0) = R_0, C(x, t = 0) = C_p, \quad 7.27$$

$$C(x = 0, t) = C(x = L, t) = C_0, \quad 7.28$$

$$x = \frac{L}{2}: \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad 7.29$$

Уравнение (7.26) является относительно функции $C = C(x, t)$ нелинейным уравнением в частных производных второго порядка с источником, зависящим от функции $C = C(x, t)$.

Представим задачу (7.25)-(7.29) в безразмерном виде, для чего введем безразмерные переменные и функции (координату, время, концентрацию и

радиус) следующего вида: $y = x/L$, $\tau = t(D/L^2)$, $c = C/C_p$ и $r = R/R_0$. Тогда размерные величины будут иметь вид: $x = yL$, $t = \tau(L^2/D)$, $C = cC_p$ и $R = rR_0$ (а также $C_0 = c_0C_p$, и $C_c = c_cC_p$, соответственно). Подставив эти размерные величины в систему уравнений (7.25)-(7.29), после несложных математических преобразований получим нашу задачу в безразмерном виде относительно безразмерных функций $c = c(y, \tau)$ и $r = r(y, \tau)$:

$$c_c \frac{\partial r}{\partial \tau} = -\Gamma(1 - c), \quad 7.30$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [c(1 - \Lambda r^3)] = \frac{\partial}{\partial y} \left[(1 - \Lambda r^3) \frac{\partial c}{\partial y} \right] + c_c \frac{\partial}{\partial \tau} (1 - \Lambda r^3), \quad 7.31$$

$$\tau = 0, y \in [0,1]: r = 1, c = 1, \quad 7.32$$

$$c(y = 0, \tau) = c(y = 1, \tau) = c_0, \quad 7.33$$

$$y = 1/2: \partial c / \partial y = 0. \quad 7.34$$

где $\Lambda = (4/3)\pi R_0^3 n$ – очевидно, что этот комплекс равен объемной доли кристаллической фазы в исходной стеклокерамике, а безразмерные комплекс Γ выражается через размерные параметры задачи по формуле $\Gamma = (k/R_0)(L^2/D)^{-1}$. Важно, что в задаче, представленной в безразмерном виде, все переменные и функции (y , τ , c и r) меняются только в интервале $[0,1]$, в то время как безразмерные комплексы Γ , Λ и c_c могут быть любыми и зависят от свойств стеклокерамики и условий проведения ионного обмена. Так как все переменные и функции (y , τ , c и r) меняются только в интервале $[0,1]$, численные значения упомянутых комплексов, которые являются сомножителями в слагаемых уравнений задачи, позволяют сравнивать величины этих слагаемых, что, в свою очередь, порой позволяет пренебречь какими-нибудь слагаемыми и сильно упростить задачу в целом.

Начнем с того, что критерий c_c также является безразмерным параметром. Очевидно, что при $c_c \rightarrow 0$ (общая доля в стеклокерамике всех катионов лития, содержащихся в зернах, пренебрежимо мала) растворение зерен фактически не влияет на концентрацию «свободных» катионов лития в межзерновом пространстве. Из (7.30) следует, что при этом условии $c \rightarrow 1$, так как $\Gamma \neq 0$ по смыслу, то есть, концентрация «свободных» катионов C совпадает с тем, что мы называли их равновесной концентрацией C_p (напомню, что $c = C/C_p$), что естественно, если в зернах практически нет катионов лития. Кроме того, при $c_c \rightarrow 0$ второе слагаемое в правой части уравнения (7.31) равно нулю и это уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [c(1 - \Lambda r^3)] = \frac{\partial}{\partial y} \left[(1 - \Lambda r^3) \frac{\partial c}{\partial y} \right]. \quad 7.35$$

Какой же процесс описывает выражение (7.35)? Второе слагаемое правой части уравнения (7.31) представляет собой производную функции $(1 - \Lambda r^3)$ по времени, то есть, скорость уменьшения объема зерна, умноженную на концентрации c_c . Иными словами, это слагаемое равно скорости «поставки» катионов лития в межзерновое пространство в результате растворения зерен. Если это слагаемое равно нулю и упомянутой «поставки» нет, то очевидно, что концентрация свободных катионов может меняться исключительно за счет их диффузии в межзерновом пространстве и увеличения объема этого пространства за счет уменьшения объемной доли кристаллической фазы в стеклокерамике. Таким образом, уравнение (7.35) описывает кинетику изменения концентрации свободных катионов только за счет их диффузии и изменения объема межзернового пространства.

Теперь рассмотрим безразмерный комплекс Λ . Как было сказано выше, этот комплекс равен объемной доли кристаллической фазы в исходной стеклокерамике. Очевидно, что значения Λ лежат в интервале $[0,1]$. Можно

видеть, что при условии $\Lambda \rightarrow 0$ скобка $(1 - \Lambda r^3) \rightarrow 1$ и, следовательно, уравнение (7.31) вырождается в обыкновенное параболическое уравнение, которое в отношении функции, равной концентрации, называется уравнением диффузии и выражает собой второй закон Фика

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad 7.36$$

Это ожидаемый результат. Действительно, если объемная доля кристаллической фазы равна нулю ($\Lambda \rightarrow 0$), то материал представляет собой обычное однородное стекло, в котором при ионном обмене должна происходить обычная диффузия. При $\Lambda \rightarrow 1$ материал уже не является стеклокристаллическим, а представляет собой полностью кристаллический материал. Это значит, что материал не имеет стеклообразной составляющей, в которой имеет место ионообменная диффузия и, следовательно, зерна не растворяются, то есть, $r = \text{const} = R_0$, а $(1 - \Lambda r^3) = 0$, и уравнение (7.31) вырождается в тождество $0 \equiv 0$. Задача (7.30)-(7.34) полностью перестает быть той, которую мы решаем.

А вот комплекс Γ , это другое дело. Перепишем его следующим образом

$$\Gamma = \frac{L^2}{D} \left(\frac{R_0}{k} \right)^{-1} = \frac{\tau_D}{\tau_p},$$

где выражения L^2/D и R_0/k имеют размерность времени и представляют собой характерное время диффузии на глубину L ($\tau_D = L^2/D$) и характерное время растворения зерна радиусом, равным R_0 ($\tau_p = R_0/k$). Действительно, согласно соотношению Эйнштейна, $x \sim \sqrt{Dt}$, если $t = \tau_D$, а $x = L$, то есть, с точностью до постоянного множителя $L = \sqrt{D\tau_D}$, то τ_D – это характерное время, за которое диффузионный фронт достигает глубины L , а величина τ_p –

это характерное время необходимое для растворения зерна радиусом R_0 , так как с точностью до постоянного множителя $k\tau_p = R_0$.

В отличие от величин Λ и c_c , безразмерный комплекс Γ в зависимости от условий проведения эксперимента и свойств стеклокерамики может принимать любые значения в интервале $[0, \infty]$. При $\Gamma \rightarrow 0$ и при $\Gamma \rightarrow \infty$ реализуются разные лимитирующие стадии процесса.

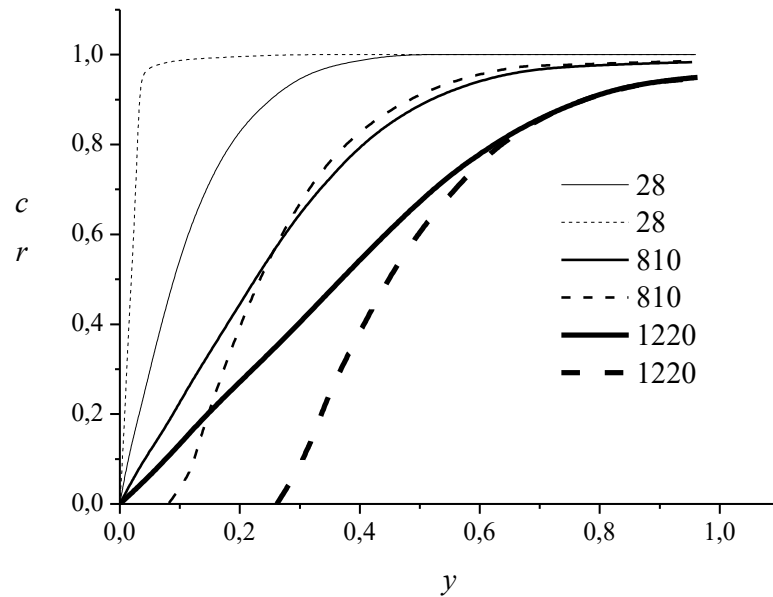
Из уравнения (7.30) следует, что при $\Gamma \rightarrow 0$ скорость растворения зёрен также должна стремиться к нулю ($\partial r / \partial \tau \rightarrow 0$) и это значит, что лимитирующей стадией всего процесса является кинетика растворения зёрен. Иными словами, диффузия «свободных» катионов протекает намного быстрее, чем процесс растворения зёрен. И действительно, условие $\Gamma \rightarrow 0$ выполняется, если $\tau_p \gg \tau_D$ (или $D \gg k$). Это дает основание считать, что на протяжении всего диффузионного процесса (до момента, когда во всем объеме образца установится концентрационная однородность и $\partial c / \partial y = 0$) $r = const = R_0$, и следовательно, $(1 - \Lambda r^3) = const$. Как можно видеть, в этом случае уравнение (7.31) переходит в обыкновенное уравнение диффузии вида (7.36), что естественно, так как, если зерна не растворяются, то и не происходит перераспределения объемов между кристаллической и аморфной составляющей материала, а также изменения концентрации в межзерновом пространстве за счет перехода «связанных» катионов в «свободные»; изменение концентрации происходит только за счет диффузии.

Очевидно, что при $\Gamma \rightarrow \infty$ лимитирующей стадией является процесс диффузии «свободных» катионов. И действительно, условие $\Gamma \rightarrow \infty$ выполняется, если $\tau_p \ll \tau_D$ (или $D \ll k$). Поскольку $\partial r / \partial \tau$ может лежать только в пределах $[0, 1]$, из уравнения (7.30) следует, что, при $\Gamma \rightarrow \infty$, скобка $(1 - c) \rightarrow 0$, то есть $c \rightarrow 1$ (концентрация «свободных катионов C » стремится к своему равновесному значению C_p , так как $c = C / C_p$), при этом скорость растворения зёрен стремится к своему максимальному значению ($\partial r / \partial \tau \rightarrow 1$), а это и значит, что лимитирующей стадией всего процесса

является диффузия «свободных» катионов. Иными словами, диффузия «свободных» катионов протекает намного медленнее, чем процесс растворения зёрен. Это дает основание считать, что при условии $\Gamma \rightarrow \infty$, профиль распределения величин радиусов зёрен, $r(y)$, всегда (в любой момент времени) имеет форму ступеньки, то есть, граница между раскристаллизованной подповерхностной областью и незатронутой диффузией внутренней областью стеклокерамики очень резкая, при этом концентрация диффузанта в непосредственной близости ступеньки равна равновесной концентрации, C_p . Таким образом, процесс диффузии имеет место только в раскристаллизованном (стеклообразном) приповерхностном слое и этот процесс должен описываться обычным уравнением диффузии. Однако задача усложняется довольно необычными граничными условиями. Фактически, мы имеем дело с решением уравнения диффузии в пластину с подвижной границей, то есть, с диффузией в раскристаллизованный слой, причем его толщина увеличивается со временем, а на одной его границе поддерживается постоянной концентрация C_0 (граница соприкосновения расплава с образцом), а на другой – C_p (граница раскристаллизованного слоя и стеклокерамики). Именно этот случай соответствует условиям проведения эксперимента, описанного в начале этого раздела (в подразделе 7.1. Экспериментальные факты), а данная задача при таких условиях не имеет аналитического решения.

Критические значения комплекса Γ , задающие ту или иную кинетику процесса, были определены численным моделированием функций $c = c(y, \tau)$ и $r = r(y, \tau)$ при разных значениях Γ . Здесь приведем лишь окончательный результат. Моделирование показало, что весь спектр поведения профилей концентрации $c = c(y, \tau)$ и радиуса кристаллов $r = r(y, \tau)$ заключен в следующем диапазоне изменения безразмерного комплекса Γ : $0,05 < \Gamma < 50$. При $\Gamma > 50$ наблюдается ступенчатый фронт раскристаллизации, соответствующий «мгновенному» (по сравнению с диффузией) растворению

зёрен. При $\Gamma < 0,05$, спустя некоторый промежуток времени, устанавливается однородное по всей толщине пластины (кроме тонкого граничного слоя) распределение концентрации диффузанта и радиусов кристаллических зерен. Затем (оставаясь однородным по y) радиус убывает до нуля, а концентрация – до граничного значения C_0 . На рисунке ниже приведен пример моделирования функций $c = c(y, \tau)$ и $r = r(y, \tau)$ для $\Lambda = 0,4$ и промежуточного значения комплекса Γ ($\Gamma = 0,5$);.



Распределение концентрации диффузанта c (сплошные линии) и радиусов кристаллических зерен r (штриховые линии) при $\Lambda = 0,4$ и $\Gamma = 0,5$; цифры на легенде обозначают безразмерные времена

Легко показать, что комплекс Γ с точностью до постоянной величины совпадает с комплексом β упрощенной модели (7.5):

$$\beta = n(M/\rho)^{\frac{2}{3}} L^2 \frac{k}{D} = n(M/\rho)^{\frac{2}{3}} l_0 \frac{L^2}{D} \left(\frac{l_0}{k}\right)^{-1} = \Theta \frac{\tau_D}{\tau_P} = \Theta \Gamma,$$

где l_0 – начальный линейный размер кристаллического зерна в форме куба (то же самое, что и R_0 для сферических зерен), времена τ_D и τ_P имеют тот же смысл, что и в выражении для комплекса Γ , а $\Theta = n(M/\rho)^{2/3} l_0$ – постоянная,

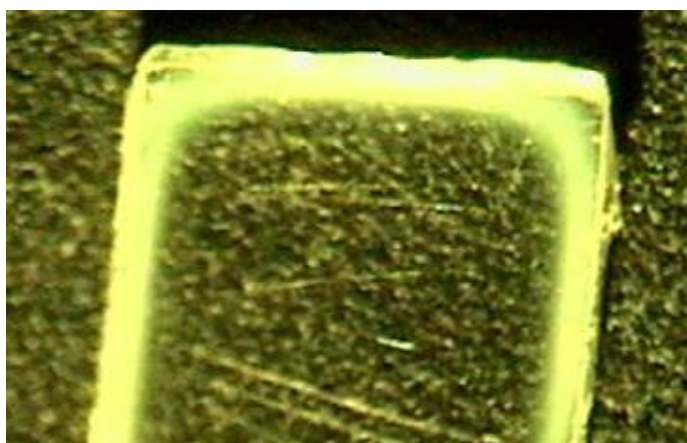
которая, как легко видеть, равна объемной доли кристаллической фазы в исходной стеклокерамике ($\Theta = V_Z/V_G$), так как $(M/\rho)^{2/3}l_0$ – объем кубического зерна (объемом l_0^3), а n – число зерен в объеме V_G .

Как и следовало ожидать, фундаментальные выводы при анализе модели (7.30)-(7.33) не отличаются от сделанных для модели (7.5)-(7.7), однако, в отличие от модели (7.5)-(7.7), модель (7.30)-(7.33) может служить для количественного описания процесса реактивной диффузии, следовательно, для его реального моделирования.

Безразмерная форма модели позволяет ввести понятие подобия процессов диффузии в стеклокерамике с растворяющейся кристаллической фазой. Два процесса подобны, если совпадают безразмерные значения начальной и граничной концентрации «свободных» катионов, начальные значения безразмерного радиуса, концентрации и два безразмерных комплекса Λ и Γ . Например, процессы на пластине толщиной 1 мм при коэффициенте диффузии $D = 10^{-12}$ м²/с подобны (при прочих равных условиях) процессам на пластине толщиной 10 мм при коэффициенте диффузии $D = 10^{-10}$ м²/с. При уменьшении начального радиуса зерен, скажем, в 3 раза, для соблюдения подобия процессов необходимо (как следует из выражений для Λ и Γ) потребовать увеличения в 3 раза численной концентрации зёрен в стеклокерамике и, кроме того, уменьшения в 3 раза кинетического коэффициента k .

В заключение этой части отметим, что задача (7.30)-(7.34) может быть применена для случая индуцированной ионным обменом кристаллизации, если температурные области возникновения зародышей и их последующего роста разнесены. В этом случае задача без изменений применима только к стадии роста кристаллов. Если эти области перекрываются, необходимо расширить задачу, а именно: добавить зависимость $n(x, t)$, которая, вообще говоря, плохо известна и в настоящее время не поддается адекватному изучению. В отличие от случая раскристаллизации, в модели

кристаллизации, индуцированной ионным обменом, в уравнении (7.30) общей модели (7.30)-(7.33) скобка $(1 - c) < 0$, что соответствует условию превышения концентрации диффузанта в исходном стекле над равновесной концентрацией C_p . При условии превышения текущей концентрации диффузанта равновесной концентрации C_p должны выпадать кристаллы в количестве, удовлетворяющем величине произведения растворимости этих кристаллов. На рисунке ниже представлен образец литиево-ниобатного силикатного стекла, подверженного ионному обмену в расплаве нитрата натрия при температуре 650 °С (это выше температуры стеклования) в течении нескольких часов. Как можно видеть, в приповерхностном слое стекла, в котором в результате ионного обмена ионы лития исходного стекла были заменены ионами натрия из расплава, образовалась кристаллическая фаза, а внутренние части образца остались чисто стеклообразными. Рентгенофазовый анализ показал, что это кристаллы ниобата натрия (NaNbO_3). Образование кристаллов ниобата натрия, а не лития, связано с тем, что при температуре эксперимента растворимость ниобата лития в матрице стекла значительно выше растворимости ниобата натрия.



8 Библиографический список

1. Киттель Ч. Статистическая термодинамика / Ч. Киттель. – Изд. Наука, М., 1977. – 336 с.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости / Я.И. Френкель. – М.; Л.: АН СССР, 1945. – 424 с.
3. Филиппов Л. П. Явления переноса / Л. П. Филиппов. – Изд. Московского университета, 1986. – 121 с.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Изд. Химия, Л. 1984. – 368 с.
5. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия (в двух томах)/ Э. А. Мелвин-Хьюз. – Изд. иностранной литературы, М., 1962.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхности / А. Адамсон. – Изд. МИР, М., 1979. 568 с.
7. Kurbatova G. I., Tagantsev D. K. Solving nonlinear problem of ion-exchange diffusion in a glass-melt system with allowance for the dynamics of equilibrium at the interface, *Glass Physics and Chemistry*, том 20, вып. 3, 1994, стр. 267-276.
8. Tagantsev D. K., Karapetyan G. O. Decrystallization of crystallized glasses by ion exchange, *J.Non-Cryst.Solids*, том 255, вып. 2-3, 1999, стр. 185-92.
9. Karapetyan G. O., Loboda V. V., Tagantsev D. K. Glass crystallization by ion exchange: formation of NaNbO_3 in thick films at glass surface, *J.Non-Cryst.Solids*, том 283, вып. 1-3, 2001, стр. 114-118.
10. Tagantsev D. K. Modeling of reactive diffusion in glass-ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.*, том 98, вып. 12, 2015, стр. 3775-3781.