

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов*

Н.Ф. Бункин, Ф.В. Бункин

Развиты теоретические представления о существовании в чистой воде и водных растворах электролитов, находящихся в равновесии с внешней газовой средой, стабильных газовых пузырьков — бабстонов. Предложена теоретическая модель адсорбции ионов на поверхности воды, на её основе дано количественное описание возникающего двойного электрического слоя. Эти результаты позволили провести и термодинамическое описание бабстонной структуры в системе "вода–внешняя газовая среда". Показано, что возникновение такой структуры при определённых значениях температуры и концентрации растворённых примесных ионов является фазовым переходом первого рода. В рассматриваемой задаче установлена уникальная роль гелия как внешней газовой среды: в этом случае бабстонная структура не возникает ни при каких начальных концентрациях ионов, а растворимость самого гелия возрастает с увеличением температуры. Рассмотрен механизм образования экспериментально наблюдаемых бабстонных кластеров.

Ключевые слова: стабильные газовые пузырьки, термодинамически равновесные системы, адсорбция ионов на поверхности воды, двойной электрический слой, фазовый переход первого рода

PACS numbers: 05.20.-y, 05.70.Np, 61.20.Qg

DOI: 10.3367/UFNr.2016.05.037796

Содержание

1. Введение (933).
 2. Модель адсорбции растворённых в воде ионов на её поверхности — границе с газом (936).
 3. Возникновение бабстонных зародышей в водных ионных растворах (937).
 4. Двойной электрический слой на поверхности газового пузырька, находящегося в водном ионном растворе (939).
 5. Термодинамика бабстонной структуры водных растворов электролитов (941).
 - 5.1. Термодинамический потенциал ионного раствора и внешней газовой среды.
 - 5.2. Уравнения, определяющие стационарную точку рассматриваемой системы.
 - 5.3. Равновесные параметры рассматриваемой системы.
 6. Радиус бабстонов и их плотность (946).
 7. Образование бабстонных кластеров (948).
 8. Образование бабстонной структуры — фазовый переход первого рода (949).
 9. Заключение (950).
- Приложение А (950).
 Приложение Б (951).
 Список литературы (952).

1. Введение

При изучении кавитационных явлений давно вставала проблема объяснения наличия в чистой воде, лишённой каких-либо посторонних микрочастиц (а также трещин в стенках кюветы, содержащей воду) стабильных газовых пузырьков — зародышей кавитации. Необходимость присутствия таких образований связана с тем, что, как показано в многочисленных работах по изучению этого явления, порог механической прочности воды (т.е. величина отрицательного давления p , вызывающего образование кавитационной полости), несмотря на тщательную очистку воды, всегда существенно ниже (по крайней мере на порядок величины) молекулярной прочности $p^* \sim \sim \sigma n^{1/3} \approx 3 \times 10^3$ атм ($\sigma \sim 10^2$ эрг см⁻² — коэффициент поверхностного натяжения, $n = 3,3 \times 10^{22}$ см⁻³ — плотность молекул воды). Единственная причина такого снижения порога прочности — существование в воде (а также в некоторых других жидкостях) стабильных газовых пузырьков (полостей) с достаточно высокой плотностью. Эта точка зрения давно стала общепринятой, однако в течение многих лет не находила необходимого

Н.Ф. Бункин. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация; Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул. 5, 105005 Москва, Российская Федерация
 E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

Ф.В. Бункин. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация

Статья поступила 3 марта 2016 г.

* В этом выпуске журнала мы решили поместить последнюю статью Ф.В. Бункина, написанную им (вместе со своим младшим сыном Н.Ф. Бункиным) незадолго до своей кончины. Статья фактически представляет собой обзор работ Фёдора Васильевича по термодинамике стабильных пузырьков газа в жидкости и новых идей по этой проблеме, явившихся результатом его многолетних раздумий. Этот материал может показаться не совсем обычным для УФН и даже дискуссионным. Но его публикация — это не только дань памяти выдающемуся учёному, но и предложение экспериментаторам по проверке содержащихся в статье теоретических предсказаний. Некролог Ф.В. Бункину опубликован в июльском номере УФН 186 (7) 799 (2016). (Примеч. редколлегии.)

теоретического и экспериментального обоснования. Важным обстоятельством, привлёкшим более широкий интерес к отмеченной проблеме, явилось то, что аналогичная ситуация в последние годы сложилась и с явлением оптического (лазерного) пробоя воды: порог пробоя тщательно очищенной воды всегда оказывается значительно ниже тех значений, которые соответствуют порогу ионизации молекулярной структуры самой жидкой воды. И здесь, как было впервые показано в работе [1], физическая причина состоит в существовании стабильных газовых пузырьков, которые попадают в фокальную область лазерного пучка. В них, как в свободном газе, происходит пробой за счёт развития электронной лавины.

Оставались нерешёнными два основных вопроса: во-первых, как в сплошной среде (воде), находящейся в равновесии с внешней газовой средой (например, с атмосферным воздухом), могут образовываться газовые пузырьки¹, и во-вторых, почему такой пузырёк после возникновения становится стабильным?

Первый вопрос, строго говоря, возникает, только если жидкость не находится вблизи точки кипения или в перегретом состоянии. В противном случае в результате тепловых флуктуаций в ней с заметной вероятностью возникают паровые пузырьки — зародыши новой фазы, которые, в свою очередь, могут служить зародышами кавитации и оптического пробоя. Но вдали от точки кипения вероятность образования паровых зародышей чрезвычайно мала, поэтому их роль в рассматриваемой проблеме исключается. В отношении второго вопроса заранее ясно, что стабильность газового пузырька не может быть обеспечена только за счёт механизма поверхностного натяжения. В этом случае необходимое условие стабильности пузырька имело бы вид: $p_b = p + 2\sigma/R$ (где p_b — давление газа внутри пузырька, p — внешнее давление, R — радиус пузырька). Но это условие одновременно указывает на то, что по отношению к газу внутри пузырька сам раствор является насыщенным, поэтому должен происходить диффузионный выход частиц газа из пузырька в жидкость, т.е. пузырёк должен растворяться. Вместе с тем ещё в первой четверти прошлого века были выполнены эксперименты [2], которые показали, что на поверхности воды (в частности, на поверхности воздушного пузырька в воде) имеются электрические заряды. В работе [2] их происхождение качественно объяснялось селективной по знаку зарядки адсорбцией на поверхности ионов, всегда присутствующих в воде. Эта идея селективной адсорбции ионов, однако, долгое время не получала дальнейшего развития. По-видимому, первая попытка учесть роль адсорбированных ионов в стабильности газовых пузырьков была предпринята в работе [3]. Однако в этой работе не были развиты представления о селективной адсорбции ионов, и поэтому задача о стабильности пузырьков с учётом адсорбции ионов оказалась только поставленной, но до конца не решённой. Следующая попытка решить проблему стабильности пузырька на основе учёта адсорбции ионов была предпринята в работе [4], в которой и был введён сам термин *бабстон* (аббревиатура от

bubble, stabilized by ions). Но результаты и работы [4], и последующей за ней [5] оказались недостаточными для определения однозначной зависимости параметров стабильных пузырьков — бабстонов — от свойств самого раствора.

Неудача отмеченных и других попыток полностью решить задачу стабильности газовых пузырьков в жидких ионных растворах (в частности, в воде) в конечном счёте была обусловлена отсутствием теоретических представлений о селективной адсорбции ионов на поверхности водного ионного раствора. Такая задача была решена в недавней работе [6]. Настоящая статья, носящая характер монографии, посвящена изложению развитых авторами теоретических аспектов возникновения в водных растворах сильных электролитов, находящихся в равновесии с внешней газовой средой вдали от температуры кипения, стабильных мезоскопических полостей — бабстонов. В результате этой теоретической работы созданы основы для экспериментального изучения различных свойств возникающей в такой среде бабстонной структуры в зависимости от параметров задачи: концентрации ионов, температуры и давления. Многочисленные экспериментальные данные по этой проблематике, полученные одним из авторов настоящей статьи Н.Ф. Бункиным совместно со своими сотрудниками, представлены в заключении, но только в виде библиографии опубликованных работ. При этом имеются в виду только растворы сильных электролитов, т.е. растворы с заданными и не зависящими от температуры концентрациями примесных ионов. Важно заметить, что собственные водные ионы H^+ и OH^- , возникающие в результате тепловой электролитической диссоциации молекул воды, не являются растворёнными ионами в общепринятом понимании явления растворения, так как их концентрация однозначно определяется температурой воды и не зависит от наличия в ней каких-либо ионных сорбентов. В этом состоит существенное отличие от растворов с заданным количеством сильного электролита, в которых сохраняется полное число ионов, включая адсорбированные, а число собственно растворённых (свободных) ионов (их концентрация) при наличии сорбентов не сохраняется. Уже из сказанного ясно, что наличие в жидкости (в частности, в воде) только собственных ионов в принципе не может приводить к образованию бабстонов, так как это означало бы увеличение её свободной энергии только за счёт поглощения тепла. Свободная энергия возрастала бы в результате возникновения поверхности бабстонов и их электрических полей, а поглощение тепла происходило бы в результате диссоциации молекул самой жидкости. Но такой процесс, как известно из термодинамики, невозможен.

Далее теоретически рассматриваются в основном "канонические" ионные растворы, под которыми мы подразумеваем водные растворы ионов Na^+ и Cl^- (т.е. соли $NaCl$), тщательно очищенные от каких-либо коллоидных частиц. Именно такие растворы, с одной стороны, позволяют достаточно далеко продвинуться в физическом понимании возникновения в них бабстонной структуры, а с другой стороны, являются прямым продуктом различных технологий очистки воды. Есть основания считать, что в предельно очищенной воде всегда присутствуют ионы Na^+ и Cl^- , причём с концентрацией, большей концентрации других примесных ионов.

¹ Конечно, предполагается, что жидкость находится в стационарных условиях и отсутствует постоянный активный источник введения в неё газа (генератор пузырьков).

На доминирующую роль таких ионов прежде всего указывает состав солей, растворённых в мировом запасе воды. Сухой остаток морской воды, почти одинаковый для океанов и открытых морей, как известно [7], имеет следующий состав: NaCl — 78,32 %; MgCl₂ — 9,44 %; KCl — 1,69 %; MgSO₄ — 6,4 %; CaSO₄ — 3,9 %. После первого этапа очистки (дистилляция, ионно-обменная сорбция) в воде независимо от типа и географического места её земного источника остаются в основном неорганические ионы. На втором этапе очистки происходит разделение оставшихся ионов путём фильтрации воды через пористую перегородку (технология обратного осмоса или технология Milli-Q). В результате остаются ионы с наименьшими радиусами. Ионы Na⁺ (радиус $\delta_i = 0,98 \text{ \AA}$) и Cl⁻ ($\delta_i = 1,81 \text{ \AA}$) относятся к их числу и поэтому должны составлять доминирующий компонент примесных ионов в такой очищенной воде.

Предельно чистой водой считается вода, удельное электрическое сопротивление λ которой при температуре $t = 25^\circ\text{C}$ близко к значению $\lambda = 1,8 \times 10^7 \text{ Ом см}$. Такое значение λ в основном определяется собственными ионами H⁺ и OH⁻ при этой температуре, т.е. по существу является "собственным сопротивлением" воды. Действительно, полное (измеряемое в процессе очистки) сопротивление равно

$$\lambda = \frac{\lambda_w \lambda_1}{\lambda_w + \lambda_1} = \frac{\lambda_w}{1 + \lambda_w/\lambda_1}, \quad (1.1)$$

где λ_w — собственное сопротивление воды, λ_1 — примесное сопротивление воды (т.е. обусловленное только примесными ионами). По мере очистки воды от примесных ионов сопротивление λ_1 растёт, а измеряемое сопротивление λ стремится к максимальному значению λ_w . Независимые экспериментальные данные [8] по измерению подвижности ионов H⁺ и OH⁻ при температуре $t = 25^\circ\text{C}$, согласно соотношениям Нернста, приводят к следующим значениям коэффициентов диффузии этих ионов: $D_{\text{H}^+} = 9,27 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $D_{\text{OH}^-} = 5,07 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Поскольку при такой температуре плотность ионов чистой воды равна $n_{\text{iw}} = 6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (рН = 7), для собственного сопротивления воды имеем

$$\lambda_w = \frac{T}{e^2 n_{\text{iw}} (D_{\text{H}^+} + D_{\text{OH}^-})} = 2,1 \text{ СГСЭ} = 1,9 \times 10^7 \text{ Ом см}. \quad (1.2)$$

Здесь и ниже T — температура в энергетических единицах (при $t = 25^\circ\text{C}$ значение $T = 4,1 \times 10^{-14} \text{ эрг}$). Полученное значение λ_w всего лишь на 5 % превышает предельно достигаемое значение $1,8 \times 10^7 \text{ Ом см}$. Такое расхождение, конечно, можно отнести на счёт как ошибок измерений подвижностей ионов H⁺ и OH⁻, так и самого предельного значения удельного сопротивления. Но если считать, что истинное значение собственного сопротивления воды λ_w равно именно $1,9 \times 10^7 \text{ Ом см}$, тогда меньшее значение измеряемого предельного сопротивления $\lambda = 1,8 \times 10^7 \text{ Ом см}$ следует относить на счёт малого неустраняемого очисткой вклада в значение λ примесных ионов. Полагая таковыми ионы Na⁺ и Cl⁻, определим их

плотность n_i , при которой полное удельное сопротивление равно $\lambda < \lambda_w$. Согласно (1.1) и (1.2) и формуле

$$\lambda_1 = \frac{T}{e^2 n_i (D_{\text{Na}^+} + D_{\text{Cl}^-})}, \quad (1.2a)$$

получаем

$$n_i = n_{\text{iw}} \frac{D_{\text{H}^+} + D_{\text{OH}^-}}{D_{\text{Na}^+} + D_{\text{Cl}^-}} \left(\frac{\lambda_w}{\lambda} - 1 \right). \quad (1.3)$$

Коэффициенты диффузии ионов Na⁺ и Cl⁻ в воде при комнатной температуре хорошо известны и равны $D_{\text{Na}^+} = 1,36 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_{\text{Cl}^-} = 2,03 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, поэтому согласно приведённым выше значениям D_{H^+} и D_{OH^-} второй множитель в (1.3) равен 4,2. Соответственно получаем

$$n_i = 2,52 \times 10^{14} \left(\frac{\lambda_w}{\lambda} - 1 \right) \text{ см}^{-3}. \quad (1.4)$$

Отсюда следует, что при $\lambda = 1,8 \times 10^7 \text{ Ом см}$, когда $\lambda_w/\lambda - 1 = 5,55 \times 10^{-2}$, плотность примесных ионов $n_i = 1,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Это значение надо рассматривать как минимальную плотность примесных ионов Na⁺ и Cl⁻, достигаемую в результате очистки воды по технологии Milli-Q при температуре $t = 25^\circ\text{C}$.

Важно заметить, что формула (1.4) определяет плотность *собственно растворённых* (свободных) ионов Na⁺ и Cl⁻ в воде, обладающей произвольным удельным сопротивлением $\lambda < \lambda_w$. В дальнейшем эту плотность будем обозначать n_i^s . При существовании в ионном растворе бабстонной структуры часть растворённых в нём примесных ионов оказывается несвободной (они адсорбируются на поверхности газовых пузырьков) и входит в состав окружающих пузырьки ионных оболочек, образуя так называемые двойные электрические слои. При этом плотность собственно растворённых ионов равна $n_i^s = s n_i^0$, где n_i^0 — полная плотность растворённых ионов, а величина s определяет долю свободных ионов, её значения лежат в интервале $0 < s \leq 1$. Из дальнейшего рассмотрения будет следовать, что величина s входит в число параметров, определяющих при заданных значениях температуры и ионной плотности n_i^0 характеристики бабстонной структуры раствора.

В таблице 1 на основе (1.4) приведены значения плотности n_i^s собственно растворённых ионов Na⁺ и Cl⁻ в воде при $t = 25^\circ\text{C}$, соответствующие семи значениям удельного сопротивления раствора.

Из приведённых в таблице данных видно, что так или иначе очищенная вода — по технологии Milli-Q ($\lambda = 1,8 \times 10^7 \text{ Ом см}$) или в результате двойной дистилляции ($\lambda \cong 10^6 \text{ Ом см}$) — представляет собой раствор ионов Na⁺ и Cl⁻ с плотностью в интервале $1,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3} < n_i^s < 4,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Растворы с большими значениями n_i^s следует рассматривать как специально приготовленные растворы соли NaCl на основе тщательно очищенной воды. Сказанное уточняет введённое нами выше понятие канонического ионного раствора. Все при-

Таблица 1

λ , Ом см	$1,8 \times 10^7$	6×10^6	2×10^6	10^6	3×10^5	10^5	3×10^4
n_i^s , см ⁻³	$1,4 \times 10^{13}$	$5,4 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{15}$	$4,5 \times 10^{15}$	$1,6 \times 10^{16}$	$4,8 \times 10^{16}$	$1,6 \times 10^{17}$

ведённые в статье численные оценки относятся к плотностям $n_i^s > 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Количественное рассмотрение изучаемых в статье задач проводится с использованием гауссовой абсолютной системы единиц (СГСЭ). Диэлектрическая постоянная воды ϵ полагается равной 80; часто встречающаяся в формулах длина Бьеррума $l_B = e^2/\epsilon T$ полагается равной $7,0 \times 10^{-8} \text{ см}$. Удельная энергия поверхностного натяжения $\sigma = 73 \text{ эрг см}^{-2}$; радиус молекулы воды $\delta_1 = 1,38 \text{ \AA}$, а радиусы ионов Na^+ и Cl^- равны $0,98 \text{ \AA}$ и $1,81 \text{ \AA}$.

2. Модель адсорбции растворённых в воде ионов на её поверхности — границе с газом

Рассмотрим примесный ион с зарядом e , находящийся в воде на расстоянии z от её поверхности — плоской границы с газовой средой. В широком диапазоне значений z , когда $n^{-1/3} \ll z \ll a_D$, где $n = 3,3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — объёмная плотность молекул воды ($n^{-1/3} = 3,2 \text{ \AA}$), $a_D = (8\pi l_B n_i^s)^{-1/2}$ — дебаевский радиус (n_i^s — плотность ионов в воде вдали от её поверхности, при $n_i^s \approx 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ величина $a_D \sim 0,1 \text{ мкм}$), силовое влияние поверхности на рассматриваемый ион может быть описано в рамках макроскопической электростатики: ион, как отдельный заряд e , отталкивается от поверхности с "силой изображения", которой соответствует потенциальная энергия [9]

$$W_0 = \frac{e^2(\epsilon - 1)}{4z(\epsilon + 1)\epsilon} \approx \frac{e^2}{4\epsilon z} \quad (2.1)$$

(для воды $\epsilon = 80 \gg 1$). Физический смысл указанных условий для расстояния z таков: при $z \ll a_D$ можно пренебречь дебаевским экранированием иона и рассматривать его как отдельный заряд, а неравенство $z \gg n^{-1/3}$ — это условие применимости макроскопической электростатики, т.е. справедливости самой формулы (2.1). Можно считать, что при малых z потенциал приближённо имеет вид (2.1) до значений z , не меньших $3n^{-1/3} = 9,6 \text{ \AA}$. Вместе с тем ясно, что с дальнейшим уменьшением z от уровня $3n^{-1/3}$, когда уже несправедливо макроскопическое описание, действующая на ион сила отталкивания должна сначала уменьшаться, а затем переходить в силу притяжения к отдельным поверхностным молекулам воды. Это означает, что максимальная энергия W_0^{max} отталкивания иона от поверхности приблизительно составляет $W_0(z = 3n^{-1/3}) \approx 4,7 \times 10^{-3} \text{ эВ}$. Именно такой потенциальный барьер отделяет растворённые в воде ионы от её поверхности. Но при комнатных температурах $W_0^{\text{max}}/T \approx 0,2$, поэтому в процессе своего теплового движения ионы способны достигать поверхности воды. Минимально возможным значением z при этом следует считать масштаб $\delta_0 = (\delta_1 + \delta_i)$, где $\delta_1 = 1,38 \text{ \AA}$ — радиус молекулы воды, а δ_i — радиус иона. Это соответствует представлению о поверхностном мономолекулярном слое воды как о плоскости $z = 0$, на которой расположены центры молекул — "твёрдых шаров" радиусами $\delta_1 = 1,38 \text{ \AA}$. Удельная (на единицу площади) плотность молекул воды в таком слое носит случайный характер; её средние значения γ_1 оцениваются нами по формуле $\gamma_1 = n^{2/3} = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, где $n = 3,3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — средняя объёмная плотность молекул воды. При этом среднее расстояние между молекулами в поверхностном слое равно $(\gamma_1/2)^{-1/2} = 1,58 \text{ \AA}$. Все

расстояния в такой модели — это расстояния между центрами соответствующих "шаров". Для ионов Na^+ ($\delta_i = 0,98 \text{ \AA}$) масштаб $\delta_0 = 2,36 \text{ \AA}$, для ионов Cl^- ($\delta_i = 1,81 \text{ \AA}$) $\delta_0 = 3,19 \text{ \AA}$.

Ясно, что при $z \sim \delta_0$ определяющую роль играет взаимодействие иона с отдельными поверхностными молекулами воды, энергия которого, как известно, равна $-\beta e^2/2r^4$, где $\beta = 1,47 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ — средняя электронная поляризуемость молекул воды, r — расстояние между молекулой и ионом. Для ионов Na^+ при $z = r = \delta_0 = 2,36 \text{ \AA}$ энергия притяжения иона к молекуле ("энергия сроства") составляет $0,34 \text{ эВ}$, для ионов Cl^- при $z = \delta_0 = 3,19 \text{ \AA}$ она равна $0,10 \text{ эВ}$. Поскольку рассматриваемая энергия пропорциональна $1/r^4$, можно считать, что ион прилипает только к одной поверхностной молекуле воды, превращаясь в адсорбированный ион с определённым временем жизни. Поверхностная плотность адсорбированных ионов γ при этом определяется концентрацией растворённых ионов, а приведённые выше значения энергий сроства для ионов Na^+ и Cl^- — это значения энергии адсорбции U_{AD} этих ионов: $U_{AD}^{\text{Na}^+} = 0,34 \text{ эВ}$, $U_{AD}^{\text{Cl}^-} = 0,10 \text{ эВ}$. Из сказанного выше следует, что максимально возможная поверхностная плотность γ адсорбированных ионов $\gamma_{\text{max}} = \gamma_1 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Представленная картина взаимодействия иона с поверхностными молекулами воды описывается потенциалом $W_1(z)$, имеющим вид

$$W_1(z) = \frac{\lambda}{z^n} - \frac{1}{2} \frac{\beta e^2}{z^4}. \quad (2.2)$$

Здесь первый член определяет энергию отталкивания ($\lambda > 0$), обусловленную невозможностью перекрытия электронных оболочек ионов и молекул воды. В принятой модели "твёрдых шаров" показатель n должен быть достаточно большим (см. ниже). Энергия $W_1(z)$ минимальна в точке $z = z_0$, в которой $W_1'(z_0) = 0$, а $W_1''(z_0) > 0$. Простые вычисления показывают, что

$$W_1(z_0) = W_1^{\text{min}} = -\frac{1}{2} \frac{\beta e^2}{z_0^2} \left(1 - \frac{4}{n}\right),$$

$$W_1''(z_0) = \frac{10\beta e^2}{z_0^6} \left(\frac{n+1}{5} - 1\right).$$

Отсюда видно, что в нашей модели следует полагать $n \gg 4$ и $z_0 = z_{\text{min}} = \delta_0$. При $n = 40$

$$W_1^{\text{min}} = -\frac{1}{2} \frac{\beta e^2}{\delta_0^4}, \quad W_1''(z_0) = \frac{70\beta e^2}{\delta_0^6}. \quad (2.3)$$

Таким образом, полный потенциал $W_1(z)$ взаимодействия иона с поверхностью воды во всем диапазоне значений z , $z_{\text{min}} = \delta_0 < z < \infty$, имеет вид, показанный на рис. 1. Находясь в поле с таким потенциалом, ионы могут достигать поверхности раствора и адсорбироваться на ней. Согласно сказанному выше, энергия адсорбции ионов

$$U_{AD} = -W_1^{\text{min}} = \frac{\beta e^2}{2\delta_0^4}. \quad (2.3a)$$

Для ионов Na^+ она равна $0,34 \text{ эВ} \approx 33 \text{ кДж моль}^{-1}$; для ионов Cl^- — $0,10 \text{ эВ} \approx 9,7 \text{ кДж моль}^{-1}$. Вторая формула

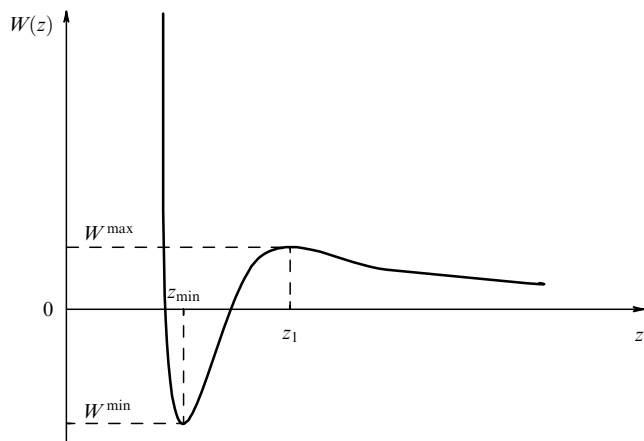


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии иона в воде от расстояния z от поверхности; $z_1 \cong 3n^{-1/3} = 9,6 \text{ \AA}$, $z_{\min} = \delta_0$, $W^{\max} = W_0(z_1) \cong 4,7 \times 10^{-3} \text{ эВ}$; $W^{\min} = -\beta e^2/2\delta_0^4$. Для ионов Na^+ $\delta_0 = 2,36 \text{ \AA}$, $W^{\min} = -0,34 \text{ эВ}$. Для ионов Cl^- $\delta_0 = 3,19 \text{ \AA}$, $W^{\min} = 0,1 \text{ эВ}$.

(2.3) позволяет определить частоту колебаний ν иона в адсорбированном состоянии:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{W''(z_0)}{m}}, \quad (2.3б)$$

где m — масса иона. Для ионов Na^+ частота $\nu = 9,5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, для ионов Cl^- — $\nu = 3,1 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Для установления адсорбционного равновесия необходимо, чтобы энергия десорбции $U_D = (W^{\max} + U_{AD} - U_a)$ была достаточно большой по сравнению с T (чтобы существовал значительный потенциальный барьер для процесса термодесорбции). Здесь $W^{\max} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ эВ}$ для ионов обоих типов, U_a — энергия активации адсорбции, т.е. в нашем случае — энергия отталкивания пробного адсорбированного иона от поверхностного слоя благодаря латеральному кулоновскому взаимодействию этого иона со всеми другими адсорбированными ионами.

Максимальное значение энергии U_a соответствует следующим условиям: 1) поверхностная плотность адсорбированных ионов γ максимальна, т.е. равна $\gamma_1 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 2) z -координата только одного пробного иона превышает своё минимальное значение δ_0 и равна $z = \delta_0 + z_1$, где $z_1 > 0$; 3) знак всех адсорбированных ионов совпадает со знаком пробного иона. Для определения этой энергии воспользуемся одним частным результатом², следующим из электростатической теоремы Гаусса. В нашей задаче бесконечная среда — это газ ($\epsilon_2 = 1$), диэлектрик — это водный раствор ($\epsilon_1 = \epsilon = 80$), а телесный угол $\Delta\Omega = 2\pi$. При этом приведённая в сноске² формула для $\mathbf{E}(r)$ определяет напряжённость поля в точке расположения пробного иона, которое создаётся удалёнными от него адсорбированными ионами. Будем рассматривать поверхность раствора как плоскость

² Напряжённость поля в произвольной точке пространства на расстоянии r от точечного заряда q , расположенного в вершине бесконечного конуса (или пирамиды) с телесным углом $\Delta\Omega$, который однородно заполнен диэлектриком с проницаемостью ϵ_1 и погружён в бесконечную однородную среду с проницаемостью ϵ_2 , равна $\mathbf{E}(r) = (e/r^2)(\mathbf{r}/r)[\epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2)\Delta\Omega/4\pi]^{-1}$.

полярной системы координат (ρ, φ, z) с полярной осью z , проходящей через пробный ион. Тогда элементарный поверхностный заряд $dq = e\gamma_1 \rho d\varphi d\rho$ при условии $(z_1/\rho)^2 \ll 1$ создаёт согласно общей формуле в точке расположения пробного иона напряжённость $d\mathbf{E} = (2dq/\epsilon\rho^2)\mathbf{r}/r$, а её проекция на нормаль (ось z) равна $(2dq/\epsilon\rho^2)z_1/\rho = 2e\gamma_1 z_1 d\varphi d\rho/\epsilon\rho^2$. Полная сила $F(z_1)$, действующая на пробный заряд, определяется отсюда путём умножения на заряд e и интегрирования по φ на интервале $(0, 2\pi)$ и по ρ на интервале (ρ_0, ∞) . Здесь ρ_0 — среднее расстояние между адсорбированными ионами. В результате получаем

$$F(z_1) = \frac{4\pi e^2 \gamma_1 z_1}{\epsilon \rho_0},$$

а соответствующая этой силе максимальная энергия активации адсорбции U_a равна

$$U_a = \int_0^{z_1} F(z_1) dz_1 = \frac{2\pi e^2 \gamma_1 z_1^2}{\epsilon \rho_0} \quad (2.4)$$

($\gamma_1 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $\rho_0 = 1,58 \text{ \AA}$). В равновесных условиях величину z_1^2 следует полагать равной среднему квадрату тепловых флуктуаций координаты осциллятора, т.е. равной $\bar{z}^2 = (T/m)/(2\pi\nu)^2$, где m — масса иона, ν — частота колебаний иона в адсорбированном состоянии. Для ионов Na^+ и Cl^- эти величины соответственно равны $3,83 \times 10^{-23} \text{ г}$ и $\nu = 9,5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $5,92 \times 10^{-23} \text{ г}$ и $\nu = 3,1 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (см. выше). На основании формулы (2.4) для энергий активации получаем $U_a^{\text{Na}^+} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ эВ}$, $U_a^{\text{Cl}^-} = 6,1 U_a^{\text{Na}^+} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ эВ}$.

Знание энергий U_D , U_a и частоты колебаний ν ионов в адсорбированном состоянии позволяет рассмотреть вопрос о селективном характере процесса адсорбции ионов. Время жизни иона в адсорбированном состоянии равно $\tau = \nu^{-1} \exp(U_D/T)$. Поэтому отношение времён жизни ионов Na^+ и Cl^- в этих состояниях равно

$$\frac{\tau^{\text{Na}^+}}{\tau^{\text{Cl}^-}} = \frac{\nu^{\text{Cl}^-}}{\nu^{\text{Na}^+}} \exp\left(\frac{U_{AD}^{\text{Na}^+} - U_{AD}^{\text{Cl}^-} + U_a^{\text{Cl}^-} - U_a^{\text{Na}^+}}{T}\right). \quad (2.5)$$

Согласно приведённым выше количественным оценкам, $\nu^{\text{Cl}^-}/\nu^{\text{Na}^+} \approx 0,33$,

$$U_{AD}^{\text{Na}^+} - U_{AD}^{\text{Cl}^-} + U_a^{\text{Cl}^-} - U_a^{\text{Na}^+} = (0,24 + 2,2 \times 10^{-3}) \text{ эВ},$$

и поэтому $\tau^{\text{Na}^+}/\tau^{\text{Cl}^-} \approx 4 \times 10^3$. Отсюда следует, что в отношении адсорбции ионы Cl^- не могут конкурировать с ионами Na^+ . Заметим, что само время жизни иона Na^+ в адсорбированном состоянии τ^{Na^+} по нашим оценкам составляет $7 \times 10^{-8} \text{ с}$. Этот результат можно рассматривать как ещё одну причину невозможности образования бабстонов за счёт адсорбции на поверхности воды её собственных ионов: адсорбция ионов H^+ и OH^- приводила бы к образованию ионов H_3O^+ и H_3O_2^- , время жизни которых, как известно, на несколько порядков меньше полученного значения τ^{Na^+} .

3. Возникновение бабстонных зародышей в водных ионных растворах

Представляется интересным с физической точки зрения рассмотреть вопрос: каким образом в воде, далёкой от

точки кипения, могут возникать полости мезоскопических размеров? Будем, как и выше, исходить из того, что в действительности даже наиболее очищенная вода представляет собой раствор ионов Na^+ и Cl^- , а также частиц нейтрального газа, с которым раствор находится в равновесии. Возникающие в таких растворах мезополости мы и назовём бабстонными зародышами. Процесс образования таких зародышей тождествен процессу зарождения ионных кристаллов соли NaCl в водных растворах Na^+ и Cl^- . Сам процесс кристаллизации ионов начинается с образования капель ионного конденсата, т.е. ионных кристалликов NaCl мезоскопических размеров. Возникнув с некоторой вероятностью, такая капля может оставаться квазистойчивой только в том случае, если концентрация растворённых ионов Na^+ и Cl^- достаточно велика. В пересыщенных растворах с вероятностью, близкой к единице, происходит её дальнейший рост с образованием макроскопических образцов кристаллов NaCl . В растворах, далёких от насыщения, мезокапли не могут сохранять свою устойчивость; происходит их распад, который носит характер "кулоновского взрыва", что и приводит к образованию в растворе мезополостей.

Описанный в общих чертах механизм возникновения бабстонных зародышей требует необходимой детализации и, прежде всего, ставит вопрос о том, с чего начинается и как происходит рост ионных капель. Предполагается, что в растворе отсутствуют какие-либо устойчивые неоднородности (например, в виде посторонних конденсированных частиц) и, таким образом, единственными "дефектами" структуры водного ионного раствора являются содержащиеся в нём нейтральные частицы газа. Именно на таких дефектах, по нашим представлениям, начинается рост ионных капель как результат диффузии на них растворённых ионов. Первичным этапом становится образование ионных комплексов "газовая частица + ион" — "ионных димеров", возникающих из-за прилипания ионов к нейтральным частицам. Энергия сродства (прилипания) ионов с растворёнными газовыми частицами носит электростатический характер, рассмотренный в разделе 2, и определяется формулой $U = \beta e^2 / 2(\delta_g + \delta_i)^4$, где β — электронная поляризуемость газовых частиц, δ_g — их радиус, δ_i — радиус ионов. Если время жизни таких димеров τ_d достаточно велико, то в результате диффузии окружающих ионов на "поверхность" димера может происходить конденсация ионов и с некоторой вероятностью образуются капли с пространственным расположением ионов в виде простой кубической решётки, когда расстояние между ближайшими ионами разных знаков $a = (\delta_{\text{Na}^+} + \delta_{\text{Cl}^-}) = 2,8 \text{ \AA}$, т.е. равно половине постоянной решётки. Такое расположение ионов, как известно, приводит к тому, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака заряда становится сильнее, чем отталкивание между ионами одинакового знака. Другими словами, это означает, что все ионы капли расположены в достаточно глубоких потенциальных ямах, поэтому капля механически устойчива. Непосредственное вычисление кулоновского взаимодействия одного иона капли со всеми остальными её ионами показывает, что наименьшее число конденсировавшихся ионов обоих знаков, при котором достигается максимальная механическая устойчивость, равно 27. В этом случае 14 ионов одного знака занимают 6 вакансий первой координационной сферы

(радиусом a) и 8 вакансий третьей сферы (радиусом $\sqrt{3}a$), а 13 ионов противоположного знака заполняют 12 вакансий второй сферы (радиусом $\sqrt{2}a$) и одно место исходного димера. При такой "трёхслойной" структуре капли энергия взаимодействия одного иона с 26 другими ионами капли оказывается равной: на первой сфере $w_1 = -1,3e^2/a$, на второй сфере $w_2 = -2,0e^2/a$, на третьей сфере $w_3 = -1,0e^2/a$, а энергия иона на месте исходного димера $w_0 = -2,1e^2/a$. Капля имеет форму куба с длиной рёбра $2a = 5,6 \text{ \AA}$. Описанную каплю, состоящую из 27 ионов, можно назвать "сухой каплей", подчёркивая то обстоятельство, что её абсолютно устойчивое состояние имеет место только вне раствора, т.е. когда отсутствует взаимодействие составляющих её ионов с молекулами воды. В растворе же, благодаря поляризации воды, окружающей каплю, под действием кулоновского поля составляющих её ионов происходит значительное уменьшение (по абсолютной величине) энергии связи между самими ионами, т.е. глубин потенциальных ям (в которых они расположены). Наиболее значительному уменьшению энергии связи подвержены ионы, расположенные на третьей координационной сфере. Простая оценка, основанная на электростатической теореме Гаусса (см. сноску ²), показывает, что для этих ионов энергия связи $|w_3|$ уменьшается в $\epsilon\Delta\Omega/4\pi$ раз (здесь $\epsilon = 80$ — диэлектрическая проницаемость воды, $\Delta\Omega = 4\pi - \pi/2 = 7\pi/2$ — телесный угол, под которым видна вода из точки расположения иона на третьей сфере), т.е. в 70 раз, и становится равной $|w_3'| = e^2/70a = 0,073 \text{ эВ}$; при этом $|w_3'|/T = 2,8$. Существенному уменьшению подвержены также энергии связи и других ионов, составляющих каплю. В результате ионная связь в капле благодаря тепловым процессам теряет свою устойчивость, что приводит к её распаду (кулоновскому взрыву) и тем самым к образованию мезополостей радиусом $R_n \approx a \approx 3 \text{ \AA}$.

Как уже отмечалось, одно из необходимых условий реализации представленного механизма образования мезополостей состоит в том, что время жизни τ_d возникающих в растворе ионных димеров должно быть достаточно большим, и за это время они могут с конечной вероятностью вырастать до ионной капли радиусом $a = 2,8 \text{ \AA}$. Приведём относящиеся к этому вопросу количественные оценки. Время $\tau_d = \nu_d^{-1} \exp(U/T)$, где ν_d — частота колебаний димера, U — введённая выше энергия сродства ионов с газовыми частицами. Согласно известной формуле классической механики $\nu_d = (1/2\pi)\sqrt{w''(0)/\mu}$, где $w(x) = \beta e^2 / 2(\delta_0 + x)^4$, $\delta_0 = \delta_g + \delta_i$, μ — приведённая масса газовой частицы и иона; $w''(0) = 10\beta e^2 / \delta_0^6$, $w(0) = U = \beta e^2 / 2\delta_0^4$, а время жизни равно

$$\tau_d = \sqrt{\frac{4\mu\delta_0^6}{\beta e^2}} \exp\left(\frac{\beta e^2}{2\delta_0^4 T}\right). \quad (3.1)$$

Представляет интерес определить время τ_d для четырёх типов димеров: $(\text{N}_2 + \text{Na}^+)$, $(\text{N}_2 + \text{Cl}^-)$, $(\text{He} + \text{Na}^+)$ и $(\text{He} + \text{Cl}^-)$, соответствующих двум случаям: ионный водный раствор находится в равновесии 1) с азотом (воздухом) и 2) с гелиевой внешней средой. Для димера $(\text{N}_2 + \text{Na}^+)$ $\beta = 1,76 \times 10^{-24} \text{ см}^{-3}$, $\delta_0 = 1,58 + 0,98 = 2,56 \text{ \AA}$, $\mu = 2,1 \times 10^{-23} \text{ г}$ и формула (3.1) даёт $\tau_d = 2,4 \times 10^{-8} \text{ с}$. Для димера $(\text{N}_2 + \text{Cl}^-)$ $\delta_0 = 1,58 + 1,81 = 3,39 \text{ \AA}$, $\mu = 2,6 \times 10^{-23} \text{ г}$ и $\tau_d = 2,6 \times 10^{-11} \text{ с}$. Для димера $(\text{He} + \text{Na}^+)$ $\beta = 2,0 \times 10^{-25} \text{ см}^{-3}$, $\delta_0 = 1,22 + 0,98 = 2,2 \text{ \AA}$, $\mu = 0,57 \times 10^{-23} \text{ г}$

и $\tau_d = 2,6 \times 10^{-12}$ с. Для димера ($\text{He} + \text{Cl}^-$) $\delta_0 = 3,03 \text{ \AA}$, $\mu = 0,6 \times 10^{-23}$ г и $\tau_d = 1,2 \times 10^{-12}$ с. Отсюда видно, что время жизни димера ($\text{N}_2 + \text{Na}^+$) на четыре порядка больше, чем димера ($\text{He} + \text{Na}^+$), что указывает на исключительную роль гелия в рассматриваемой задаче.

Характерное время образования капли за счёт диффузии на ионный димер окружающих его ионов $\tau_{dr} = a^2/D_i^{\text{eff}}$, где D_i^{eff} — эффективный коэффициент диффузии, существенно отличающийся от коэффициентов диффузии ионов Na^+ и Cl^- (при $t = 25^\circ\text{C}$ равных $1,36 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $2,0 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$). Физический смысл этого коэффициента состоит в том, что он определяет только тот диффузионный поток $D_i^{\text{eff}} \nabla n_i$ ионов Na^+ и Cl^- на поверхность растущей ионной капли, который оставляет её устойчивой, т.е. когда поступающие на каждую каплю ионы Na^+ и Cl^- укладываются в простую кубическую решётку. Потоки, не удовлетворяющие этому условию, исключаются, так как приводят к преждевременному распаду капли. Будем полагать коэффициент D_i^{eff} равным $\alpha(D_{\text{Na}^+} + D_{\text{Cl}^-})/2$, где $\alpha \ll 1$ и имеет смысл вероятности того, что капля вырастает до размера a , оставаясь устойчивой. При этом $\tau_{dr} = a^2/\alpha(D_{\text{Na}^+} + D_{\text{Cl}^-}) \approx (5 \times 10^{-11}/\alpha)$ с ($a = 2,8 \text{ \AA}$), и соответственно необходимое условие образования мезополости принимает вид $\tau_d > \tau_{dr} = (5 \times 10^{-11}/\alpha)$ с. Но поскольку $\alpha \ll 1$, время жизни димеров должно удовлетворять условию $\tau_d \gg 5 \times 10^{-11}$ с. Приведённые оценки времён τ_d показывают, что последнее условие может выполняться только в том случае, если рост капли происходит на димере ($\text{N}_2 + \text{Na}^+$), для которого $\tau_d = 2,4 \times 10^{-8}$ с. Вероятность α при этом должна превышать 2×10^{-3} ; это означает, что по крайней мере два димера ($\text{N}_2 + \text{Na}^+$) из тысячи должны вырастать до размеров капли радиусом a . Вопрос о том, могут ли реализовываться такие значения вероятности α , остаётся открытым и поэтому, конечно, нельзя считать, что образование мезополостей происходит именно по представленному выше механизму. Вместе с тем проведённое рассмотрение приводит к существенному заключению: представленный механизм зародышеобразования бабстонов заведомо исключается в случае гелиевой внешней среды (для которой $\tau_d \sim 10^{-12}$ с). Это, в свою очередь, позволяет предполагать, что в последнем случае бабстонные структуры в водных растворах NaCl (канонических растворах) вообще невозможны. В следующих разделах статьи это предположение найдёт своё подтверждение на основе термодинамического рассмотрения задачи.

4. Двойной электрический слой на поверхности газового пузырька, находящегося в водном ионном растворе

Рассмотрим водный раствор соли NaCl , в котором находится газовый пузырёк радиусом $R \geq 10$ нм. Такой радиус значительно превышает среднее расстояние между молекулами воды в поверхностном слое, по нашим оценкам равное $1,58 \text{ \AA}$ (см. выше). Поэтому можно считать, что адсорбция ионов на поверхность такого пузырька происходит таким же образом, как и на свободную поверхность раствора.

Единица площади пузырька благодаря адсорбции ионов Na^+ со средней плотностью γ приобретает *положительный* заряд $e\gamma$, а весь адсорбированный заряд $Q_1 = 4\pi R^2 e\gamma$. В результате в растворе возникает близкое

к сферически-симметричному электрическое поле, отличное от нуля только при $r \geq R$ (r — расстояние от центра пузырька). Таким образом, возникающее электрическое поле с потенциалом $\varphi(r)$ и напряжённостью $E(r) = -d\varphi/dr$ создаёт так называемый двойной электрический слой (ДЭС). Вокруг положительно заряженного пузырька с зарядом Q_1 образуется отрицательно заряженная оболочка с плотностью электрического заряда $\rho(r)$, которая прижимается к поверхности пузырька из-за электрострикционного давления $p_{\text{str}}(r) = (\varepsilon/8\pi)E^2(r)$ (ε — диэлектрическая проницаемость воды).

Потенциал $\varphi(r)$ определяется из уравнения Пуассона — Больцмана

$$\frac{(r\varphi)''}{r} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho(r) \quad (4.1)$$

с граничными условиями $\varphi(\infty) = 0$, $-\varphi'(R) = E(R) = Q_1/\varepsilon R^2$. Плотность заряда

$$\rho(r) = e \left[n_i^s \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{T}\right) - n_i^s \exp\left(\frac{e\varphi(r)}{T}\right) \right], \quad (4.2)$$

где n_i^s — плотность растворённых (свободных) примесных ионов вдали от поверхности пузырька. Рассмотрим сначала случай, когда величина $F \equiv e\varphi(R)/T \ll 1$ и поэтому, согласно (4.2), $\rho(r) = -2n_i^s e^2 \varphi(r)/T$. Подстановка этого выражения в уравнение (4.1) и решение уравнения приводит к результату

$$\varphi(r) = \frac{Q_1}{\varepsilon(1+\kappa R)} \frac{\exp(-\kappa(r-R))}{r}, \quad (4.3)$$

$$E(r) = \frac{Q_1(1+\kappa r)}{\varepsilon(1+\kappa R)} \frac{\exp(-\kappa(r-R))}{r^2},$$

$\kappa = (8\pi l_B n_i^s)^{1/2}$, $l_B = e^2/\varepsilon T = 7 \times 10^{-8}$ см. При этом плотность электрического заряда в ДЭС $\rho(r) = -2n_i^s e^2 \varphi(r)/T$ имеет вид

$$\rho(r) = \rho(R) \frac{R}{r} \exp(-\kappa(r-R)), \quad \rho(R) = -\frac{Q_1 \kappa^2}{4\pi R(1+\kappa R)}. \quad (4.3a)$$

Полный электрический заряд пузырька (вместе с зарядом ДЭС) в слое (R, r) , согласно (4.3a), равен

$$Q(r) = Q_1 + 4\pi \int_R^r r^2 \rho(r) dr = Q_1 \frac{1+\kappa r}{1+\kappa R} \exp(-\kappa(r-R)). \quad (4.4)$$

Отсюда видно, что при всех $r \geq R$ полный заряд пузырька положителен, а по мере удаления от поверхности пузырька (т.е. с увеличением r) постепенно происходит его нейтрализация и $Q(\infty) = 0$. Согласно (4.3) и (4.4) напряжённость $E(r) = Q(r)/\varepsilon r^2$, т.е. соответствует электростатической теореме Гаусса. Связанная с пузырьком электрическая энергия равна

$$W_E = \frac{\varepsilon}{2} \int_R^\infty r^2 E^2(r) dr = \frac{Q_1^2}{4R\varepsilon} \frac{2+\kappa R}{(1+\kappa R)^2}. \quad (4.4a)$$

Все полученные выше количественные характеристики ДЭС согласно формулам (4.3)–(4.4a) зависят от заданных значений параметров рассматриваемой задачи — радиуса пузырька, плотности растворённых ионов и температуры. Но при этом остаётся неопределённой поверхностная плотность адсорбированных ионов γ (или

заряд $Q_1 = 4\pi R^2 e\gamma$). Зависимость γ от заданных параметров в равновесных условиях определяется из условия минимума полной свободной энергии ДЭС, отнесённой на один адсорбированный ион, т.е., согласно (4.4а), минимума величины

$$f = \frac{4\pi R^2 \sigma + W_E}{4\pi R^2 \gamma} = \frac{\sigma}{\gamma} + \frac{\pi R e^2 \gamma (2 + \kappa R)}{\varepsilon (1 + \kappa R)^2}. \quad (4.5)$$

Равновесное значение γ — это корень уравнения $df/dr = 0$ (при постоянном значении κ , т.е. при неизменном пространственном распределении плотности заряда $\rho(r)$). Этот корень имеет вид

$$\gamma = \left(\frac{\varepsilon \sigma}{\pi R e^2 (2 + \kappa R)} \right)^{1/2} (1 + \kappa R) = \begin{cases} \left(\frac{\varepsilon \sigma}{2\pi R e^2} \right)^{1/2}, & \kappa R \ll 1, \\ \left(\frac{\varepsilon \sigma \kappa}{\pi e^2} \right)^{1/2}, & \kappa R \gg 1. \end{cases} \quad (4.6)$$

Все изложенные выше результаты получены при условии $F = e\varphi(R)/T \ll 1$ (дебаевское приближение). Теперь необходимо проверить, удовлетворяют ли результаты этому условию. Согласно (4.3) и (4.6) имеем

$$F = \begin{cases} \left(\frac{8\pi \sigma l_B R}{T} \right)^{1/2}, & \kappa R \ll 1, \\ \left(\frac{16\pi \sigma l_B}{\kappa T} \right)^{1/2}, & \kappa R \gg 1. \end{cases} \quad (4.7)$$

Первый вариант этой формулы даёт $F \approx 18R^{1/2}$ [нм], второй — $F \approx 2,2 \times 10^6 / (n_i^s [\text{см}^{-3}])^{1/4}$. Поскольку $R \geq 10$ нм, а $n_i^s \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (т.е. плотности ионов в растворе соли NaCl, близком к насыщенному), при обоих предельных значениях κR величина $F \gg 1$. Это означает, что использованное выше дебаевское приближение для описания ДЭС, возникающего вокруг пузырька в водном ионном растворе, принципиально неприменимо.

Ниже излагается описание ДЭС пузырька, исходящее из условия $F = e\varphi(R)/T \gg 1$. В этом случае распределение заряда $\rho(r)$ представляется в виде, аналогичном (4.3а):

$$\rho(r) = \rho(R) \frac{R}{r} \exp(-b(r-R)), \quad (4.8)$$

где $\rho(R)$ и b подлежат определению. При этом полный электрический заряд в слое (R, r)

$$Q(r) = Q_1 + \frac{4\pi R \rho(R)}{b^2} \left[(1 + bR) - (1 + br) \exp(-b(r-R)) \right]. \quad (4.8а)$$

Поскольку $Q(\infty) = 0$, отсюда получаем

$$\rho(R) = -\frac{Q_1 b^2}{4\pi R (1 + bR)}, \quad (4.8б)$$

$$Q(r) = Q_1 \frac{1 + br}{1 + bR} \exp(-b(r-R)), \quad r \geq R,$$

т.е. формулы (4.3а) и (4.4) при замене $\kappa \rightarrow b$. Связанная с пузырьком электрическая энергия в соответствии с (4.4а) равна

$$W_E = \frac{Q_1^2}{4R\varepsilon} \frac{2 + bR}{(1 + bR)^2}, \quad Q_1 = 4\pi R^2 e\gamma. \quad (4.8в)$$

Потенциал $\varphi(r)$ с условием $\varphi(\infty) = 0$ вычисляется из уравнения $\varphi'(r) = -Q(r)/\varepsilon r^2$, где $Q(r)$ определяется формулой (4.8б). Получаем выражение

$$\varphi(r) = \frac{Q_1 \exp(-b(r-R))}{\varepsilon (1 + bR)r}, \quad r \geq R, \quad (4.9)$$

которое также совпадает с (4.3) при замене $\kappa \rightarrow b$.

Из дальнейшего будет видно, что в рассматриваемом случае, когда $F \gg 1$, а $R \geq 10$ нм, параметр bR всегда оказывается больше единицы, а на основании (4.2), (4.8б) и (4.9) получаем два независимых уравнения:

$$\gamma b = n_i^s e^F, \quad (4.9а)$$

$$\frac{\gamma}{b} = \frac{F}{4\pi l_B}. \quad (4.9б)$$

Величина F в этих уравнениях является неопределённой (с единственным условием $F \gg 1$), и уравнения необходимо дополнить третьим независимым уравнением. Оно, как и в дебаевском приближении, следует из условия минимума полной свободной энергии ДЭС, отнесённой на один адсорбированный ион, т.е. минимума величины f , определяемой формулой (4.5) с заменой $\kappa \rightarrow b$ при условии $bR \gg 1$. Соответственно этому, согласно (4.6), получаем искомого третье уравнение:

$$\gamma = \left(\frac{\varepsilon \sigma b}{\pi e^2} \right)^{1/2}. \quad (4.9в)$$

Совместное решение уравнений (4.9а)–(4.9в) даёт

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{F}, \quad b = \frac{b_0}{F^2}, \quad (4.10)$$

где $\gamma_0 = 4\sigma/T = 7,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $b_0 = 16\pi e^2 \sigma / \varepsilon T^2 = 6,3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ ($t = 25^\circ \text{C}$), а величина F удовлетворяет уравнению

$$F^3 e^F = \frac{n^*}{n_i^s}, \quad (4.10а)$$

где $n^* = \gamma_0 b_0 = 64\pi e^2 \sigma^2 / \varepsilon T^3 = 4,5 \times 10^{25} \text{ см}^{-3}$. Формулы (4.10) и (4.10а) представляют зависимость γ , b и F от плотности n_i^s при заданной температуре. Первая из формул (4.10) определяет изотерму адсорбции. Логарифмические производные по n_i^s имеют вид

$$\frac{n_i^s}{\gamma} \frac{d\gamma}{dn_i^s} = \frac{1}{F+3}, \quad \frac{n_i^s}{b} \frac{db}{dn_i^s} = \frac{2}{F+3}, \quad \frac{n_i^s}{F} \frac{dF}{dn_i^s} = -\frac{1}{F+3}. \quad (4.10б)$$

Поскольку $F \gg 1$, все эти производные по абсолютной величине малы по сравнению с единицей. С ростом объёмной плотности ионов n_i^s поверхностная плотность адсорбированных ионов γ медленно возрастает, а "толщина" (b^{-1}) ДЭС уменьшается. Из этих формул также видно, что параметры γ , b и F не зависят от энергии адсорбции ионов $U_{\text{Ад}}$. От последней зависит (экспоненциально, см. раздел 2) только время жизни ионов в адсорбированном состоянии, а сама структура ДЭС однозначно определяется параметрами раствора n_i^s , σ и T . Это обстоятельство указывает на то, что полученные результаты (4.8в), (4.9) и (4.10а) для канонического раствора на самом деле применимы и для других водных растворов одновалентных ионов (например,

растворов LiCl и KCl). Сказанное, однако, не означает, что порог образования бабстонной структуры в водных растворах одновалентных ионов также не зависит от типа этих ионов (подробнее см. обсуждение ниже).

Выше отмечалось, что собственные ионы воды H^+ и OH^- не способны быть причиной образования устойчивых газовых пузырьков (бабстонов), но эти ионы могут влиять на структуру ДЭС пузырьков, возникающих благодаря адсорбции примесных ионов (в рассматриваемых канонических растворах — ионов Na^+). В растворах, создаваемых на основе чистой воды, для которых водородный показатель $pH = 7$ (нейтральные растворы), плотности ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны $n_{iw} = 6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В этом случае согласно (4.2) плотность заряда в ДЭС имеет вид $\rho(R) = -e(n_i^s + n_{iw})e^F$ и соответственно уравнение (4.10а) преобразуется в следующее: $F^3 e^F = n^*/(n_i^s + n_{iw})$ (формулы (4.10) при этом остаются неизменными). Отсюда следует, что при $n_i^s > 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в нейтральных водных растворах ионы H^+ и OH^- не влияют на структуру ДЭС. Вместе с тем в водных растворах соли NaCl с добавлением, например, соляной кислоты HCl (кислые растворы, $pH < 7$) плотность ионов H^+ равна $10^{-pH} \times 6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (и может значительно превышать плотность примесных ионов n_i^s), а с добавлением щёлочи NaOH (щелочной раствор, $pH > 7$) плотность ионов OH^- равна $10^{pH-14} \times 6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (и также может значительно превышать плотность примесных ионов n_i^s). В этих случаях влияние ионов H^+ и OH^- на структуру ДЭС может стать существенным.

5. Термодинамика бабстонной структуры водных растворов электролитов

Изложенные в предыдущих разделах результаты, касающиеся вопросов адсорбции ионов на поверхности воды и образования за счёт этого на ней двойного электрического слоя, были получены на основе модельных представлений. Эти результаты образуют исходные данные для постановки термодинамического подхода к вопросу возникновения в водных ионных растворах, находящихся в равновесии с внешней газовой средой, стабильной структуры газовых пузырьков, которую мы называем *бабстонной структурой водных растворов электролитов*. Рассматриваемая далее система состоит из двух взаимодействующих между собой подсистем: водного ионного раствора с достаточно большим объёмом V (ограничение для величины V будет видно из дальнейшего) и внешней газовой среды с объёмом $V_0 \gg V$. В состоянии термодинамического равновесия параметры бабстонной структуры — радиус бабстонов R , их плотность n_b (число бабстонов в единице объёма раствора) и удельное объёмное содержание в растворе свободного газа, содержащегося внутри бабстонов, $K_v = (4\pi/3)R^3 n_b$ — должны определяться тремя параметрами системы: температурой T , давлением p и полной плотностью растворённых ионов n_i^0 (для канонических растворов — ионов Na^+ и Cl^-). Термодинамические результаты носят общий феноменологический характер, поэтому критерием правомочности положенных в их основу модельных представлений относительно адсорбции ионов и образования двойного электрического слоя может служить степень количественного соответствия этих результатов экспериментальным данным по наблюдению бабстонной структуры.

Рассматриваемая система имеет существенную особенность, заключающуюся в том, что одна из её составляющих — газовые пузырьки, возникающие при наличии в воде растворённого газа, — подвержена архимедову всплытию и броуновскому движению. Поэтому задача описания бабстонной структуры в общей постановке является кинетической. Термодинамическое описание возможно только при определённых ограничениях для параметров самой рассматриваемой структуры. Наиболее очевидное ограничение следует из требований того, что возникающая структура должна быть стационарной и однородной по объёму раствора, т.е. такие её параметры, как радиус бабстонов R и их плотность n_b , не должны зависеть от времени и точки наблюдения внутри раствора. Это требование, по существу, означает, что равновесной бабстонной структуре отвечает архимедово всплытие и броуновское движение уже равновесных бабстонов, зарождающихся во всех точках объёма V на растворённых газовых частицах и ионах. Характерное время превращения бабстонного зародыша в равновесный бабстон радиусом R определяется скоростью диффузии ионов и газовых частиц на его поверхность, т.е. оно порядка $R^2/D_{i,g}$, где $D_{i,g}$ — коэффициенты диффузии ионов и газовых частиц в воде, которые по порядку величины совпадают и составляют $\sim 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Это время должно быть мало по сравнению с характерными временами архимедова всплытия отдельного бабстона R/u_A и броуновского движения отдельного бабстона R^2/D_b . Здесь

$$u_A = \frac{4}{15} \frac{gR^2}{\nu}, \quad D_b = \frac{T}{5\pi\rho\nu R} \quad (5.1)$$

— соответственно скорость всплытия бабстонов и их коэффициент диффузии³. Два названных выше условия для времени $R^2/D_{i,g}$ приводят к следующим ограничениям для радиуса бабстонов (численные оценки относятся к комнатным температурам):

$$R^3 \ll \frac{15}{4} \frac{\nu D_{i,g}}{g}, \quad \text{или} \quad R < 3 \text{ мкм}, \quad (5.2)$$

$$R \gg \frac{T}{5\pi\rho\nu D_{i,g}}, \quad \text{или} \quad R > 3 \text{ нм}. \quad (5.2a)$$

Кроме этого ограничения на радиус бабстонов R будем налагать ограничение также на плотность бабстонов n_b , считая её малой настолько, что процессы броуновского движения отдельных бабстонов происходят независимо друг от друга. Такая "броуновская независимость" реализуется тогда, когда время между "столкновениями" (временем броуновского сближения) двух бабстонов $n_b^{-2/3}/(2D_b)$ велико по сравнению с временем броуновского перемещения бабстона на расстояние своего радиуса R^2/D_b , т.е. когда $R^2 n_b^{2/3} < 1/20$, или

$$n_b < \frac{1}{90R^3} = \frac{1,1 \times 10^{19}}{(R [\text{нм}])^3} \text{ [см}^{-3}\text{]}. \quad (5.2б)$$

³ При получении этих формул для u_A и D_b в равенстве силы Архимеда $(4\pi/3)R^3\rho g$ сила Стокса F_{ST} последняя считается равной $5\pi\rho\nu R u$ (u — скорость бабстона, ν — кинематическая вязкость воды, ρ — её плотность, g — ускорение силы тяжести). Это соответствует учёту того, что бабстон окружает слой воды, "вмороженный" в двойной электрический слой. В этом случае подвижность $\mu = u/F_{ST} = 1/5\pi\rho\nu R$, а коэффициент диффузии $D_b = \mu T = T/5\pi\rho\nu R$.

Это, по существу, ограничение на значение параметра $K_v = (4\pi/3)R^3n_b$; при выполнении (5.2б) параметр

$$K_v < \frac{4,2}{90} = 4,7 \times 10^{-2}. \quad (5.2в)$$

Таким образом, нас будут интересовать только такие решения рассматриваемой задачи по определению параметров бабстонной структуры, которые удовлетворяют условиям (5.2)–(5.2в).

Обсуждаемая особенность рассматриваемой системы проявляется ещё и в том, что её термодинамическое описание подразумевает учёт граничных условий на свободной поверхности раствор–газ. Благодаря архимедову всплытию и броуновскому движению бабстоны достигают поверхности раствора, где происходит их исчезновение (гибель). Связанные с ними ионы, входящие в двойной электрический слой (как основные, так и противоионы) переходят в раствор (становятся свободными), а содержащийся в бабстонах свободный газ переходит во внешнюю газовую среду. В результате на границе раздела в растворе возникает и постоянно поддерживается избыточная плотность свободных ионов n_i^s , что приводит к постоянному диффузионному потоку этих ионов в глубь раствора и тем самым обеспечивается их равномерное распределение по всему объёму. Выход во внешнюю среду газа, содержащегося внутри оказавшихся на поверхности бабстонов, в стационарных условиях уравнивается тепловым потоком газовых частиц из внешней среды на границу раздела. Это граничное условие, устанавливающее определённую количественную связь между параметрами бабстонной структуры, дополняет условие термодинамического равновесия.

5.1. Термодинамический потенциал ионного раствора и внешней газовой среды

Согласно изложенным представлениям о зарождении бабстонных зародышей (см. раздел 3), в ионном растворе (первая подсистема), изолированном от внешней газовой среды (вторая подсистема), из-за отсутствия в нём растворённых газовых частиц зародыши не возникают и бабстонная структура отсутствует. Термодинамический потенциал (свободная энергия Гиббса) этих двух подсистем при температуре T и давлении p имеет вид [10]

$$\Phi_1 = N\mu_0 + \left\{ I_0 \left(T \ln \frac{I_0}{2,72N} + \psi_i \right) + I_0 \left(T \ln \frac{I_0}{2,72N} + \bar{\psi}_i \right) - \frac{2}{3} \frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi n}{T} \right)^{1/2} N \left(\frac{2I_0}{N} \right)^{3/2} \right\}, \quad (5.3)$$

$$\Phi_2 = G_0 T \ln \frac{p}{p_0}, \quad p_0 = T \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (5.3а)$$

В формуле (5.3) заданными являются следующие величины: N — полное число молекул растворителя (воды), μ_0 — его химический потенциал, I_0 — полное число растворённых ионов (для канонического раствора — основных ионов Na^+ и противоионов Cl^-). Первый член в фигурных скобках (5.3) относится к основным ионам, второй — к противоионам; величины ψ_i и $\bar{\psi}_i$ для обоих типов ионов (в дальнейшем их предстоит определить) зависят от температуры (и, вообще говоря, от давления). Заметим, что каждый из этих двух членов по общей форме совпадает с термодинамическим потенциалом

нейтральных растворённых частиц с числом I_0 (ср. с последним членом в формуле (5.4) ниже), с тем, однако, существенным различием, что в случае ионов величины ψ_i и $\bar{\psi}_i$ зависят, кроме T и p , и от заряда ионов. Третий член в фигурных скобках — так называемая корреляционная поправка, учитывающая кулоновское взаимодействие между ионами; $n = 3,3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — плотность молекул воды, $\varepsilon = 80$ — её диэлектрическая проницаемость, e — элементарный заряд. В формуле (5.3а) G_0 — полное число газовых частиц во внешней среде, которое является заданным числом, $T \ln(p/p_0)$ — химический потенциал идеального газа, m — масса газовой частицы, $\hbar = h/2\pi$ (h — постоянная Планка).

После установления между рассматриваемыми подсистемами теплового и механического контакта их потенциалы становятся равными

$$\begin{aligned} \Phi'_1 = N\mu_0 + & \left\{ I_s \left(T \ln \frac{I_s}{2,72N} + \psi_i \right) + \bar{I}_s \left(T \ln \frac{\bar{I}_s}{2,72N} + \bar{\psi}_i \right) - \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} \frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi n}{T} \right)^{1/2} N \left(\frac{I_s + \bar{I}_s}{N} \right)^{3/2} \right\} + \\ & + B \left[G_1 T \ln \frac{p_1}{p_0} + 4\pi R^2 \sigma + W_E + \frac{4\pi}{3} R^3 (p - p_1) \right] + \\ & + G_2 \left(T \ln \frac{G_2}{2,72N} + \psi_g \right), \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\Phi'_2 = (G_0 - BG_1 - G_2) T \ln \frac{p}{p_0}. \quad (5.4а)$$

Здесь B — полное число возникающих в растворе газовых пузырьков радиусом R , G_1 — число газовых частиц внутри одного пузырька, G_2 — полное число растворённых в жидкости газовых частиц, I_s и \bar{I}_s — полное число собственно растворённых (свободных) основных ионов и противоионов, величина ψ_g для растворённых газовых частиц зависит от температуры (и, вообще говоря, от давления), σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе вода–газ, W_E — энергия электрического поля одного пузырька, которая создаётся адсорбированными на его поверхности ионами и ионной оболочкой (т.е. двойным электрическим слоем), p_1 — давление газа внутри пузырьков, связанное с их радиусом R и числом G_1 уравнением Клайперона:

$$p_1 = \frac{G_1 T}{(4\pi/3)R^3}. \quad (5.4б)$$

В представлении Φ'_2 формулой (5.4а) предполагается, что растворение газовых частиц в жидкости не приводит к уменьшению плотности газа n_g во внешней среде, следовательно, внешнее давление $p = n_g T$ остаётся неизменным. Для этого, очевидно, достаточно, чтобы объём внешней газовой среды значительно превосходил объём жидкости.

Изменение потенциала всей системы после установления контакта, $\Delta\Phi = (\Phi'_1 + \Phi'_2) - (\Phi_1 + \Phi_2)$, имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & -(BG_1 + G_2) T \ln \frac{p}{p_0} + G_2 \left(T \ln \frac{G_2}{2,72N} + \psi_g \right) + \\ & + B \left[G_1 T \ln \frac{p_1}{p_0} + 4\pi R^2 \sigma + W_E + \frac{4\pi}{3} R^3 (p - p_1) \right] + \end{aligned}$$

$$+ \left\{ I_s \left(T \ln \frac{I_s}{2,72N} + \psi_i \right) + \bar{I}_s \left(T \ln \frac{\bar{I}_s}{2,72N} + \bar{\psi}_i \right) - \frac{2}{3} \frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi n}{T} \right)^{1/2} N \left(\frac{I_s + \bar{I}_s}{N} \right)^{3/2} \right\} + \text{const}, \quad (5.5)$$

где последнее слагаемое (const) равно члену в фигурных скобках при замене I_s и \bar{I}_s на заданное число I_0 , взятому с обратным знаком.

Согласно сказанному в начале настоящего раздела, в состоянии равновесия параметры раствора, такие как плотность собственно растворённых ионов n_i^s , растворённых газовых частиц n_g^s , радиус газовых пузырьков R и их плотность n_b , устанавливаются однородными по всему объёму раствора. Наша задача — определить равновесные значения этих параметров в зависимости от температуры T , давления p и полной плотности растворённых ионов $n_i^0 = I_0/V$ (V — объём раствора). Эта задача сводится к нахождению значений указанных параметров, которые соответствуют минимальному изменению потенциала $\Delta\Phi$.

Далее мы будем использовать результаты, полученные в разделе 4, относительно структуры двойного электрического слоя на поверхности газового пузырька, а именно, полагать, что энергия W_E определяется формулой (4.8в), а поверхностная плотность γ адсорбированных ионов и толщина b^{-1} двойного слоя — формулами (4.10) и (4.10а). Кроме того, необходимо учесть, что раствор в целом остаётся электронейтральным и поэтому $I_s = I_0 - B(I_1 + I^*) = \bar{I}_s = I_0 - B\bar{I}^*$. Здесь I_1 — число основных ионов, адсорбированных на поверхности одного бабстона, I^* и \bar{I}^* — числа основных ионов и противоионов, находящихся внутри экранирующей ионной оболочки одного бабстона. Поскольку $I^* \approx (4\pi R^2/b)n_i^s e^{-F}$, а $\bar{I}^* \approx (4\pi R^2/b)n_i^s e^F$, имеем $\bar{I}^*/I^* = e^{2F} \gg 1$ и отсюда $I_1 \approx \bar{I}^*$,

$$I_s = \bar{I}_s = I_0 - BI_1, \quad (5.5a)$$

$$n_i^s = \bar{n}_i^s = n_i^0 - n_b I_1, \quad (5.5б)$$

где $n_i^0 = I_0/V$ — полная плотность растворённых ионов, $n_b = B/V$ — плотность бабстонов.

Одним из независимых параметров рассматриваемой системы, кроме G_1 , G_2 и R , является упомянутая в разделе 1 величина $s = I_s/I_0 = n_i^s/n_i^0$, определяющая долю собственно растворённых ионов; её значения лежат в интервале $0 < s < 1$. При $s = 1$ выполняется равенство $n_i^s = n_i^0$, т.е. адсорбция отсутствует, следовательно, отсутствует и бабстонная структура ($n_b = 0$); при $s = 0$ все растворённые ионы адсорбированы, т.е. находятся внутри двойных слоёв, и $n_b = n_i^0/I_1$.

Переписывая выражение (5.5) с учётом того, что $I_s = \bar{I}_s = sI_0$, а энергия W_E определяется формулой (4.8в), получаем

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & -(BG_1 + G_2)T \ln \frac{p}{p_0} + G_2 \left(T \ln \frac{G_2}{2,72N} + \psi_g \right) + \\ & + B \left[G_1 T \ln \frac{p_1}{p_0} + 4\pi R^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} R^3 (p - p_1) + \frac{e^2 I_1^2 (x+2)}{4\varepsilon R (x+1)^2} \right] + \\ & + 2TI_0 s \left\{ \frac{\psi_i + \bar{\psi}_i}{2T} - 1 - \ln \frac{n}{sn_i^0} - \frac{4}{3} \left(\frac{sn_i^0 \pi I_B^3}{2} \right)^{1/2} \right\} + \text{const}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

где $x = bR$, $I_B = e^2/\varepsilon T$, последнее слагаемое (const) равно предпоследнему члену с обратным знаком при $s = 1$.

5.2. Уравнения, определяющие стационарную точку рассматриваемой системы

Бабстонная структура рассматриваемой системы соответствует её термодинамически равновесному состоянию, когда потенциал $\Delta\Phi$ имеет минимальное значение. Это достигается в стационарной точке выражения (5.6) как функции переменных G_1 , G_2 , R и s с учётом (5.4б), а также формулы (5.5а), которую удобно представить в виде

$$I_1 = \frac{I_0(1-s)}{B}. \quad (5.6a)$$

Сама стационарная точка определяется из условия обращения в нуль производных $(\Delta\Phi)'_{G_1}$, $(\Delta\Phi)'_{G_2}$, $(\Delta\Phi)'_R$ и $(\Delta\Phi)'_s$. Они соответствуют минимуму $\Delta\Phi$ при выполнении условий Сильвестра (см. ниже).

На основании (5.6) с учётом (5.4б) и (5.6а) имеем

$$(\Delta\Phi)'_{G_1} = -BT \ln \frac{p}{p_0} + BT \ln \frac{p_1}{p_0} = BT \ln \frac{p}{p_1}, \quad (5.6б)$$

$$(\Delta\Phi)'_{G_2} = T \ln \frac{G_2}{N} + \psi_g - T \ln \frac{p}{p_0}, \quad (5.6в)$$

$$(\Delta\Phi)'_R = B \left[4\pi R^2 (p - p_1) + \frac{\partial}{\partial R} \left(4\pi R^2 \sigma + \frac{e^2 I_1^2 (x+2)}{4\varepsilon R (x+1)^2} \right) \right], \quad (5.6г)$$

$$\begin{aligned} (\Delta\Phi)'_s = & 2TI_0 \left\{ \frac{\psi_i + \bar{\psi}_i}{2T} - f - \frac{e^2 I_1 (x+2)}{4\varepsilon RT (x+1)^2} \times \right. \\ & \times \left. \left[1 + \frac{x(x+3)}{(x+1)(x+2)} \frac{1-s}{2s} \left(\frac{s}{b} \frac{\partial b}{\partial s} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.6д)$$

При получении (5.6д) использовались формулы $B(\partial I_1^2/\partial s) = -2I_0 I_1$, $BI_1^2 = I_0 I_1 (1-s)$ (см. (5.6а)), а также $\partial x/\partial s = (x/s)(s/b)\partial b/\partial s$. Величина f в формуле (5.6д) имеет вид

$$f = \ln \frac{n}{sn_i^0} + 2,5(sn_i^0 I_B^3)^{1/2}. \quad (5.6е)$$

В формулы (5.6в) и (5.6д) входят пока не определённые нами величины ψ_g , ψ_i , $\bar{\psi}_i$ и $(s/b)\partial b/\partial s$. Что касается величины $(s/b)\partial b/\partial s$, то согласно (4.10б) она равна $2/(F+3)$.

Обратимся теперь к определению энергий ψ_g , ψ_i и $\bar{\psi}_i$. Как уже отмечалось, используемые выше выражения для потенциалов растворённых ионов и противоионов (в отсутствие бабстонов) (см. (5.3)) с точностью до корреляционной поправки совпадают с потенциалом раствора нейтральных газов (см. (5.4)) при замене $I_0 \rightarrow G_2$, $\psi_i, \bar{\psi}_i \rightarrow \psi_g$. Известно (см., например, [11], § 81), что все эти энергии имеют одинаковую физическую природу и определяются энергией U растворённых частиц в силовом поле, создаваемом молекулами растворителя (в нашем случае — воды), следующим образом:

$$\psi = U + T \ln \left[n \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right], \quad (5.7)$$

где m — масса растворённых частиц, n — плотность молекул воды. Второй член в правой части (5.7) фор-

мально совпадает с химическим потенциалом идеального газа с плотностью частиц n ([10], § 45). Энергия U равна минимальной работе, которую необходимо затратить, чтобы внедрить в воду ион (в случае ионных растворов) или нейтральную частицу (в случае растворённого газа). В последнем случае энергия U определяется минимальной работой образования в воде полости для внедрения нейтральной частицы радиусом δ_g . Эта энергия вычисляется в приложении А и определяется формулой

$$U_g = u_s^2 \rho^2 \frac{N_A}{M} \frac{2^9 \delta_1^6}{3^5} (\alpha^3 - 2^{3/2})^2 = 6,7 \times 10^{-3} (\alpha^3 - 2^{3/2})^2 \text{ эВ}, \quad (5.7a)$$

где u_s — скорость звука в воде, ρ — плотность воды, $M = 18$ — молекулярная масса, $N_A = 6 \times 10^{23}$ — число Авогадро, δ_1 — радиус молекулы воды, $\alpha \equiv \alpha_g = 1 + \delta_g/\delta_1$. Последний вариант формулы (5.7a) относится к значениям $u_s = 1,49 \times 10^5 \text{ см с}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ г см}^{-3}$, $\delta_1 = 1,38 \text{ \AA}$. Зависимость U_g от T и p определяется зависимостью от этих величин скорости звука u_s и плотности ρ .

В случае ионного раствора энергия U определяется формулой (5.7a) при $\alpha \equiv \alpha_i = 1 + \delta_i/\delta_1$ с добавлением энергии электростатического взаимодействия внедрённого иона с молекулами воды. Эта энергия также вычисляется в приложении А. В результате для ионов Na^+ суммарная энергия $U_i = 0,834 \text{ эВ}$, а для ионов Cl^- $U_i = 0,870 \text{ эВ}$.

5.3. Равновесные параметры рассматриваемой системы

Равновесные параметры рассматриваемой системы "ионный водный раствор + внешняя газовая среда" определяются путём решения четырёх уравнений $(\Delta\Phi)_{G_1}' = 0$, $(\Delta\Phi)_{G_2}' = 0$, $(\Delta\Phi)_R' = 0$ и $(\Delta\Phi)_s' = 0$ при выполнении условия Сильвестра. Согласно (5.6б), из условия $(\Delta\Phi)_{G_1}' = 0$ следует, что если $B \neq 0$ (т.е. бабстоны существуют), то

$$p_1 = p, \quad (5.8)$$

т.е. газовое давление внутри бабстонов в равновесии равно внешнему давлению p .

Условие $(\Delta\Phi)_{G_2}' = 0$, согласно (5.6в), даёт

$$\frac{G_2}{N} \equiv \frac{n_g^s}{n} = \frac{p}{p_0} \exp\left(-\frac{\psi_g}{T}\right),$$

где $n_g^s = G_2/V$ — плотность собственно растворённых газовых частиц, p_0 определяется формулой (5.3a). Подстановка в правую часть последней формулы, согласно (5.7), выражения

$$\psi_g = U_g + T \ln \left[n \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]$$

приводит к следующей зависимости плотности собственно растворённого газа n_g^s от его плотности во внешней газовой среде $n_g = p/T$:

$$n_g^s = H_0 n_g = \frac{H_0}{T} p, \quad (5.8a)$$

$$H_0 = \exp\left(-\frac{U_g}{T}\right). \quad (5.8б)$$

В приложении А получены значения энергии U_g для азота (0,332 эВ) и для гелия (0,10 эВ). При $T = 298 \text{ К}$ в первом случае $H_0^{\text{N}_2} = 2 \times 10^{-6}$, во втором случае $H_0^{\text{He}} = 0,019$, т.е. $H_0^{\text{He}}/H_0^{\text{N}_2} = 10^4$.

Зависимость (5.8a) формально отражает содержание закона Генри: плотность n_g^s пропорциональна плотности n_g или при заданной температуре давлению $p = n_g T$. Однако температурная зависимость коэффициента H_0/T в равенстве (5.8a) противоречит экспериментальным данным, согласно которым растворимость газов при постоянном давлении с увеличением температуры убывает или имеет экстремум, в то время как $\partial(H_0/T)/\partial T > 0$ (так как $U_g/T > 1$). Принципиальным исключением из означенной экспериментально установленной температурной зависимости является гелий, для которого растворимость в воде при постоянном давлении с ростом температуры действительно возрастает. Эта противоречивая ситуация разрешается, если учесть, что закон Генри определяет зависимость от давления p полного содержания газа в единице объёма раствора, т.е. плотность равна

$$n_g^0 = n_g^s + \frac{4\pi}{3} R^3 n_b n_g = (H_0 + K_v) n_g \equiv H_1 p. \quad (5.8в)$$

Здесь $H_1 = (H_0 + K_v)/T$ — истинный коэффициент Генри, $K_v = (4\pi/3) R^3 n_b$. Из нашего дальнейшего рассмотрения будет следовать, что в случае гелиевой внешней среды бабстонная структура отсутствует, т.е. $K_v = 0$, поэтому растворимость гелия действительно должна возрастать с увеличением T . Вопрос о температурной зависимости коэффициента H_1 для других газов (в частности, азота) требует отдельного рассмотрения с учётом температурной зависимости бабстонных параметров R и n_b .

При $p = p_1$, $B \neq 0$ условие $(\Delta\Phi)_R'$, согласно (5.6г), приводит к уравнению

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(4\pi R^2 \sigma + \frac{e^2 I_1^2 (x+2)}{4\epsilon R (x+1)^2} \right) = 0, \quad x = bR. \quad (5.9)$$

Следует заметить, что дифференцирование по R второго члена в этом уравнении необходимо проводить при постоянных значениях b и $I_1 = Q_1/e$, так как изменения этих величин, обусловленные процессами диффузии ионов, происходят значительно более медленно, чем процесс изменения давления за счёт механического изменения величины R . Уравнение (5.9) определяет условие механического равновесия бабстона. Действительно, давление на поверхности пузырька в направлении внешней нормали к его поверхности, связанное с энергией поверхностного натяжения $W_\sigma = 4\pi R^2 \sigma$, равно

$$p_\sigma = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{\partial W_\sigma}{\partial R} = -\frac{2\sigma}{R}, \quad (5.9a)$$

в то время как пондеромоторное давление в том же направлении на поверхность пузырька, связанное с энергией электрического поля W_E , равно

$$p_E = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{e^2 I_1^2}{4\epsilon R} \frac{x+2}{(x+1)^2} \right) = \frac{e^2 I_1^2 (x^2 + 3x + 1)}{8\pi \epsilon R^4 (x+1)^3}. \quad (5.9б)$$

Знак "минус" в формуле (5.9a) указывает на то, что давление p_σ направлено внутрь пузырька и определяется формулой Лапласа. Согласно (5.9a) и (5.9б) уравнение

(5.9) принимает вид

$$\frac{2\sigma}{R} = p_E = \frac{e^2 I_1^2}{8\pi\epsilon R^4} \frac{x^2 + 3x + 1}{(x+1)^3} \quad (5.10)$$

и является условием механического равновесия бабстона. Заметим, что внешнее давление p газа в это условие не входит, так как оно согласно (5.8) уравновешивается давлением p_1 газа, находящегося внутри бабстонов.

Во всём рассматриваемом диапазоне ионных плотностей (см. табл. 2 ниже) и при $R \geq 10$ нм значения параметра F таковы, что величина $x = bR = b_0 R/F^2$ в согласии с (4.10) и (4.10а) оказывается большой по сравнению с единицей. При этом уравнение (5.10) с учётом того, что $I_1 = 4\pi R^2 \gamma$, принимает независимый от R вид:

$$b^{-1} = \frac{\epsilon\sigma}{\pi(e\gamma)^2}, \quad (5.11)$$

что совпадает с формулой (4.9в), полученной из условия равновесия ДЭС пузырьков. Из этого результата получаем, что все пузырьки с радиусами, удовлетворяющими условию

$$R \gg b^{-1} = \frac{\epsilon\sigma}{\pi(e\gamma)^2}, \quad (5.11a)$$

механически устойчивы, т.е. являются бабстонами. Из (4.10) следует, что при $n_i^s > 10^{14}$ см⁻³ плотность $\gamma > 4 \times 10^{14}$ см⁻². При этом условие (5.11a) означает, что $R \gg 5 \text{ \AA}$, или $R > 5$ нм, т.е. радиусы бабстонов в канонических растворах всегда превышают 5 нм. Заметим, что это ограничение на размер бабстонов формально совпадает с условием (5.2а), имеющим совсем другой физический смысл. Смысл нового ограничения на R в формуле (4.11а) легко понять, если записать его как

$$\frac{2\sigma}{R} \ll \frac{2\pi(e\gamma)^2}{\epsilon}. \quad (5.11б)$$

Бабстон можно представлять в виде виртуального сферического конденсатора, заполненного водой. Внутренний электрод такого конденсатора совпадает с поверхностью пузырька, т.е. его радиус $R_1 = R$. Эффективный радиус внешнего электрода $R_2 = R_1 + 1/2b$, а электрическая ёмкость $C = R_1 R_2 \epsilon / (R_2 - R_1) = 2\epsilon b R^2$ (так как $bR \gg 1$). При этом запасаемая в конденсаторе энергия $W_E = Q_1^2 / 2C = Q_1^2 / 4\epsilon b R^2$ совпадает с (4.8в) (при $bR \gg 1$). В равновесных условиях электроды имеют удельные (на единицу площади) заряды ($\pm e\gamma$). Согласно (5.11б) равновесие бабстонов обеспечивается благодаря тому, что при всех $R > 5$ нм давление поверхностного натяжения, сжимающее пузырёк (внутренний электрод), мало по сравнению с давлением взаимного притяжения зарядов "конденсатора-бабстона".

Обратимся теперь к последнему уравнению системы (5.6б)–(5.6д). Подставим в него согласно (5.7)

$$\frac{\psi_i + \bar{\psi}_i}{2T} = \frac{W_i}{T} - \ln \frac{v_0}{n}, \quad (5.12)$$

где

$$W_i = \frac{U_i + \bar{U}_i}{2}, \quad v_0 = \left(\frac{\sqrt{m\bar{m}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (5.12a)$$

Здесь U_i и \bar{U}_i — введённые в разделе 4 энергии 0,834 эВ для ионов Na⁺ и 0,870 эВ для ионов Cl⁻, m и \bar{m} — массы этих ионов, $v_0 = 1,5 \times 10^{26}$ см⁻³. С учётом того, что $x \gg 1$,

$I_1 = 4\pi R^2 \gamma$, а также формул (4.9б), (5.6е) и

$$\frac{s}{b} \frac{\partial b}{\partial s} = \frac{2}{F+3},$$

уравнение (5.6д) принимает вид

$$(\Delta\Phi)'_s = 2T I_0 \left[\frac{W_i}{T} + \ln \frac{sn_i^0}{v_0} - \frac{F}{4} \left(1 + \frac{1-s}{s} \frac{1}{F+3} \right) - 2,5(sn_i^0 t_B^3)^{1/2} \right]. \quad (5.13)$$

Величина F удовлетворяет уравнению (4.10а) при $n_i^s = sn_i^0$ (раствор предполагается нейтральным, pH = 7) и поэтому $e^{F/4} = (n^*/sn_i^0)^{1/4} / F^{3/4}$ ($n^* = 4,5 \times 10^{25}$ см⁻³). В результате уравнение $(\Delta\Phi)'_s = 0$ путём некоторых преобразований может быть представлено как

$$n_i^0 = n_1 \exp \left[-\frac{4W_i}{5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \frac{1}{sF^{3/5}} \exp \left(\frac{1-s}{s} \frac{F/5}{F+3} \right) \times \exp \left[2(sn_i^0 t_B^3)^{1/2} \right], \quad (5.13a)$$

где

$$n_1 = [v_0(n^*)^{1/4}]^{4/5} \exp \left(-\frac{4W_i}{5T_0} \right), \quad (5.13б)$$

$T_0 = 4,1 \times 10^{14}$ эрг ($t = 25^\circ\text{C}$). При этом $[v_0(n^*)^{1/4}]^{4/5} = 1,3 \times 10^{26}$ см⁻³, $n_1 = 4,1 \times 10^{14}$ см⁻³. Последний член в (5.13а) для всех $n_i^0 \leq 10^{20}$ см⁻³ близок к единице и в дальнейшем не учитывается (он обусловлен учётом корреляционной поправки в формулах (5.3), (5.4) и (5.5)). В уравнении (5.13а) от s зависит только третий множитель, который с ростом s от 0 до 1 монотонно убывает и при $s = 1$ имеет минимальное значение $1/F_1^{3/5}$. Отсюда следует, что при $s < 1$ (необходимое условие существования бабстонов) уравнение (5.13а) имеет решение $s = s(n_i^0)$ только в том случае, когда полная плотность растворённых ионов n_i^0 удовлетворяет неравенству

$$n_i^0 > \frac{n_1}{F_1^{3/5}} \exp \left[-\frac{4W_i}{5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \equiv (n_i^0)_{\text{th}}. \quad (5.14)$$

Это означает, что существует зависящая от температуры пороговая для образования бабстонов плотность $(n_i^0)_{\text{th}}$. При $T = T_0$ имеем $(n_i^0)_{\text{th}} = 4,1 \times 10^{14}$ см⁻³ / $F_1^{3/5}$, где $F_1 = 18,5$ — корень уравнения $F_1^3 e^{F_1} = n^* / (n_i^0)_{\text{th}} = (4,5 \times 10^{25} / 4,1 \times 10^{14}) F_1^{3/5} = 1,1 \times 10^{11} F_1^{3/5}$. Пороговая плотность при этом равна

$$(n_i^0)_{\text{th}} = 7,1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}, \quad t = 25^\circ\text{C}. \quad (5.14a)$$

Зависимость s от значений $n_i^0 > (n_i^0)_{\text{th}}$ при $t = 25^\circ\text{C}$ определяется из уравнения (5.13а), которое может быть представлено в виде

$$\ln \frac{z}{y} = (y-1) \frac{F/5}{F+3} + \frac{3}{5} \ln \frac{18,5}{F}, \quad (5.15)$$

где $y = 1/s$, $z = n_i^0 / (n_i^0)_{\text{th}}$ — превышение порога. Это уравнение необходимо дополнить уравнением (4.10а)

$$F^3 e^F = y \frac{n^*}{n_i^0} = \frac{y}{z} \frac{n^*}{(n_i^0)_{\text{th}}} = 6,4 \times 10^{11} \frac{y}{z},$$

в результате получим

$$\ln \frac{z}{y} + F + 3 \ln F = 27,2. \quad (5.15a)$$

Таблица 2

$n_i^0, \text{см}^{-3}$ $M, \text{моль л}^{-1}$	10^{15} $1,7 \times 10^{-6}$	3×10^{15} 5×10^{-6}	10^{16} $1,7 \times 10^{-5}$	3×10^{16} 5×10^{-5}	10^{17} $1,7 \times 10^{-4}$	3×10^{17} 5×10^{-4}	10^{18} $1,7 \times 10^{-3}$	3×10^{18} 5×10^{-3}	10^{19} $1,7 \times 10^{-2}$	3×10^{19} 5×10^{-2}
$s = 1/y$	0,17	0,10	$7,0 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$
$n_i^s = sn_i^0, \text{см}^{-3}$	$1,7 \times 10^{14}$	$3,0 \times 10^{14}$	$7,0 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{15}$	$4,1 \times 10^{15}$	$1,0 \times 10^{16}$	$2,8 \times 10^{16}$	$7,2 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{17}$	$5,4 \times 10^{17}$
F	17,7	17,2	16,5	15,8	15,0	14,3	13,4	12,7	11,8	11,1
$10^{-14} \gamma, \text{см}^{-2}$	4,0	4,1	4,3	4,5	4,7	5,0	5,3	5,6	6,0	6,4
K_v	$0,86 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
$\eta_2 = (1/K_v)^{3/7}$	$1,0 \times 10^3$	730	460	320	220	150	102,0	73,7	49,4	37,7

Совместное решение уравнений (5.15) и (5.15а) определяет зависимость y от z , т.е. s от n_i^0 , и зависимость F от y , т.е. F от n_i^0 . Численные значения этих решений представлены в табл. 2.

Полученные выше решения уравнений $(\Delta\Phi)_{G_1}' = 0$, $(\Delta\Phi)_{G_2}' = 0$, $(\Delta\Phi)_R' = 0$ и $(\Delta\Phi)_s' = 0$, которые определяют стационарную точку потенциала $\Delta\Phi = 0$, выражаются в явном виде формулами (5.8) и (5.8а) и в неявном виде уравнениями (5.10) и (5.13а). Теперь необходимо показать, что эта точка соответствует минимуму потенциала $\Delta\Phi$, т.е. что эти решения определяют равновесные параметры рассматриваемой системы.

Необходимым и достаточным условием этого является условие Сильвестра. В нашем случае оно требует положительности всех четырёх детерминантов симметричной матрицы a_{ik} , составленной из значений вторых производных $\Delta\Phi$ по параметрам G_1, G_2, R, s в стационарной точке (первый из этих детерминантов — просто $a_{11} = (\Delta\Phi)_{G_1 G_1}''$). Согласно (5.6б)–(5.6д) с учётом (5.4б) и (5.6а), а также того, что $x \gg 1$, для диагональных членов этой матрицы получаем

$$a_{11} = (\Delta\Phi)_{G_1 G_1}'' = \frac{BT}{G_1}, \quad a_{22} = (\Delta\Phi)_{G_2 G_2}'' = \frac{T}{G_2},$$

$$a_{33} = (\Delta\Phi)_{RR}'' = B(12\pi R\rho + 32\pi\sigma),$$

$$a_{44} = (\Delta\Phi)_{ss}'' = \frac{2TI_0}{s} \left(1 + \frac{I_0 l_B}{4RBx} \frac{1+s^2}{2s} \right).$$

Отличные от нуля недиагональные элементы имеют вид

$$a_{13} = (\Delta\Phi)_{G_1 R}'' = a_{31} = (\Delta\Phi)_{R G_1}'' = -\frac{3BT}{R},$$

$$a_{34} = (\Delta\Phi)_{R s}'' = a_{43} = (\Delta\Phi)_{s R}'' = \frac{l_B T I_0}{BR^2 x} \frac{1-s^2}{2s}.$$

Соответствующие такой матрице детерминанты с точностью до членов $\sim 1/x$ равны

$$A_1 = a_{11} = \frac{BT}{G_1}, \quad A_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 \\ 0 & a_{22} \end{vmatrix} = \frac{BT^2}{G_1 G_2},$$

$$A_3 = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} = \frac{BT^2}{G_1 G_2} 32\pi\sigma,$$

$$A_4 = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & 0 \\ a_{31} & 0 & a_{33} & a_{34} \\ 0 & 0 & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = \frac{16\pi\sigma I_0 B^2 T^3}{G_1 G_2 s}.$$

Все эти величины положительны, т.е. условие Сильвестра выполняется.

6. Радиус бабстонов и их плотность

Как показано в разделе 5, условие механического равновесия (5.10), следующее из уравнения $(\Delta\Phi)_R' = 0$ при $R > 5$ нм, вырождается в не зависящее от R равенство (5.11). Поэтому для определения радиуса бабстонов R и их плотности n_b в зависимости от концентрации n_i^0 ионов необходимо привлечь два дополнительных независимых уравнения. Они следуют, во-первых, из пока неиспользованного условия сохранения полного числа ионов в растворе — как адсорбированных (т.е. связанных в ДЭС), так и собственно растворённых (т.е. свободных). Это условие согласно (5.5а) может быть представлено в виде

$$n_b = \frac{n_i^0(1-s)}{4\pi\gamma R^2}, \quad (6.1)$$

где n_i^0 — полная плотность растворённых ионов (заданная величина). Зависимость от n_i^0 входящих в (6.1) величин s и γ определяется уравнениями (4.10), (4.10а) и (5.13а) (см. табл. 2). Второе дополнительное уравнение следует из условия сохранения во всей системе числа нейтральных частиц. Это условие получено в приложении Б и имеет вид

$$\frac{(K_v/w_1)T(1+R^4/S_1)}{5\pi\rho\nu(D_g/\delta_g)R^2H_0} = 1, \quad (6.2)$$

где $K_v = (4\pi/3)R^3 n_b$, $w_1 = \pi R^2 n_b^{2/3}$, $H_0 = \exp(-U_g/T)$, D_g — коэффициент диффузии частиц газа в воде, δ_g — радиус этих частиц, $S_1 = 3T/4\pi\rho g \approx 10^{-17}$ см⁴, $\nu = 10^{-2}$ см² с⁻¹ — кинематическая вязкость воды, ρ — её плотность, g — ускорение силы тяжести. Весьма существенна зависимость левой части (6.2) от параметра H_0 : $H_0^{\text{He}}/H_0^{\text{N}_2} = 10^4$.

Рассмотрим сначала случай, когда раствор находится в равновесии с гелиевой средой. Здесь $D_g = 6,8 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹, $\delta_g = 1,22$ Å, $D_g/\delta_g = 5,6 \times 10^3$ см с⁻¹, $U_g = 0,1$ эВ, $H_0 = \exp(-U_g/T) = 2,0 \times 10^{-2}$, а уравнение (6.2) может быть представлено в виде

$$0,2K_v^{1/3} \frac{1 + 10^{-11}(R[\text{нм}])^4}{(R[\text{нм}])^2} = 1. \quad (6.3)$$

Легко видеть, что при значениях $R \geq 3$ нм, $R \leq 3$ мкм = 3×10^3 нм, $K_v < 4,7 \times 10^{-2}$ ($K_v^{1/3} < 0,36$), т.е. в диапазоне параметров, который соответствует реализуемым бабстонным структурам (см. (5.2)–(5.2в)), значение левой части (6.3) много меньше единицы. Это эквивалентно тому, что первый член слева в уравнении (Б.7) пренебрежимо мал по сравнению с двумя другими членами уравнения, т.е. поток бабстонного выноса из

раствора газовых частиц отсутствует. Таким образом, в рассматриваемом случае не существует бабстонных структур, которые бы вносили вклад в газовое равновесие на границе раздела. В этом случае уравнение (Б.7) удовлетворяется при $n_b = 0$, $w_1 = \pi R^2 n_b^{2/3} = 0$ и соответствует условию газового равновесия для "безбабстонного" раствора. Таким образом, можно заключить, что в воде с произвольной концентрацией ионов, находящейся в равновесии с гелиевой средой, бабстонная структура отсутствует.

Полученный результат открывает новое уникальное свойство гелия. Во-первых, он устраняет отмеченное выше противоречие с экспериментальными данными относительно температурной зависимости растворимости гелия в воде. Поскольку в случае гелия $K_v = 0$, истинный коэффициент Генри $H_1 = H_0 = \exp(-U_g/T)$, значит, с ростом температуры растворимость гелия при постоянном давлении должна возрастать, так как $\partial(H_0/T)/\partial T > 0$, а не уменьшаться, как это наблюдается для других газов. Другое новое свойство воды, находящейся в равновесии с гелием, — "гелиевой воды" — состоит в том, что она допускает весьма значительные перегревы: при давлении гелия 1 атм достигаются перегревы до 200 °С. Сам факт таких перегревов указывает на то, что зародышами пузырькового кипения обычной, чистой, воды, находящейся в равновесии с воздухом, скорее всего, являются существующие в ней бабстоны, а не спонтанно возникающие с повышением температуры паровые пузырьки (как это принято считать).

Совсем другая ситуация складывается для азотной внешней среды. Здесь уравнение (6.2) также принимает вид (6.3), но с заменой его правой части на величину

$$a \equiv \frac{(D_g/\delta_g)^{N_2} H_0^{N_2}}{(D_g/\delta_g)^{He} H_0^{He}} = 1,95 \times 10^{-5}, \quad (6.3a)$$

где $D_g^{N_2} = 1,63 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $\delta_g^{N_2} = 1,56 \text{ \AA}$, $H_0^{N_2} = 2 \times 10^{-6}$. Заметим, что преобразование уравнения (6.2) к виду (6.3) с заменой единицы в правой части на величину $a \ll 1$ касается не только азота, но и других газов (за исключением атомарного водорода). Для азотной внешней среды уравнение (6.2) принимает вид

$$R = S n_b^{1/3} \left(1 + \frac{R^4}{S_1} \right), \quad S_1 = 10^{-17} \text{ см}^4, \quad (6.4)$$

$$S = \frac{4T}{(D_g/\delta_g) H_0^{N_2} 15\pi\rho v}. \quad (6.4a)$$

При $t = 25 \text{ °С}$ величина $S = 1,7 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

Таким образом, для определения R и n_b в случае азотной внешней среды необходимо решать систему

уравнений (6.1) и (6.4). Исключая из этих уравнений переменную n_b , получаем

$$R = \frac{S^{3/5} (n_i^0)^{1/5}}{(4\pi\gamma)^{1/5}} (1-s)^{1/5} \left(1 + \frac{R^4}{S_1} \right)^{3/5}, \quad (6.5)$$

или в безразмерном виде:

$$\eta^{5/3} = 1 + \kappa \eta^4. \quad (6.5a)$$

Здесь

$$\eta = R \frac{(4\pi\gamma)^{1/5}}{S^{3/5} (n_i^0)^{1/5}} \frac{1}{(1-s)^{1/5}}, \quad \kappa = \frac{S^{12/5} (n_i^0)^{4/5}}{(4\pi\gamma)^{4/5}} (1-s)^{4/5} \frac{1}{S_1}, \quad (6.5b)$$

где $S = 1,7 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, $S_1 = 10^{-17} \text{ см}^4$. Для десяти значений полной плотности растворённых ионов n_i^0 и соответствующих значений γ и s , представленных в табл. 2, уравнение (6.5a) имеет два корня $\eta_1 = 1$ и $\eta_2 = (1/\kappa)^{3/7}$. Каждому из этих двух корней согласно (6.5b) и (6.1) соответствуют две ветви решений:

$$R^{(1)} = S^{3/5} \left(\frac{n_i^0 (1-s)}{4\pi\gamma} \right)^{1/5}, \quad n_b^{(1)} = \frac{n_i^0 (1-s)}{4\pi\gamma (R^{(1)})^2}, \quad (6.6)$$

$$K_v^{(1)} = \frac{4\pi}{3} (R^{(1)})^3 n_b^{(1)},$$

$$R^{(2)} = \eta_2 R^{(1)}, \quad n_b^{(2)} = \frac{n_b^{(1)}}{\eta_2^2}, \quad K_v^{(2)} = \eta_2 K_v^{(1)}. \quad (6.6a)$$

Численные результаты этих решений при $t = 25 \text{ °С}$ представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что первая ветвь решений во всём диапазоне рассмотренных ионных концентраций $1,7 \times 10^{-6} \leq M \leq 1,7 \times 10^{-2}$ удовлетворяет всем трём условиям (5.2), (5.2a), (5.2в) применимости использованного нами термодинамического описания бабстонной структуры, в то время как вторая ветвь не удовлетворяет этим условиям. Поэтому физически реализуемыми следует считать только решения, относящиеся к первой ветви. Вместе с тем при повышенных ионных концентрациях ($M > 1,7 \times 10^{-2}$) решения первой ветви не удовлетворяют условию (5.2в), поэтому также не могут рассматриваться как физически реализуемые. Сделанный вывод о физической реализуемости полученных решений, разумеется, не означает, что при $M > 10^{-2}$ бабстонная структура в канонических ионных растворах вообще отсутствует. Рассмотренный в разделе 4 механизм спонтанного образования бабстонных зародышей существует при всех концентрациях ионов Na^+ и Cl^- , и поэтому нереализуемость полученных решений при

Таблица 3

$n_i^0, \text{ см}^{-3}$	10^{15}	3×10^{15}	10^{16}	3×10^{16}	10^{17}	3×10^{17}	10^{18}	3×10^{18}	10^{19}	3×10^{19}
$M, \text{ моль л}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	$1,7 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	$1,7 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$1,7 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	$1,7 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}
$R^{(1)}, \text{ нм}$	9,6	12,1	15,5	19,2	24,1	28,8	37,2	46,3	57,8	72,2
$R^{(2)}, \text{ мкм}$	9,6	8,8	7,1	6,15	5,2	4,3	3,7	3,4	2,9	2,6
$n_b^{(1)}, \text{ см}^{-3}$	$1,8 \times 10^{11}$	$3,6 \times 10^{11}$	$7,7 \times 10^{11}$	$1,45 \times 10^{12}$	$2,9 \times 10^{12}$	$5,8 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^{13}$	$2,0 \times 10^{13}$	$4,0 \times 10^{13}$	$7,2 \times 10^{13}$
$n_b^{(2)}, \text{ см}^{-3}$	$1,8 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	$3,7 \times 10^6$	$1,4 \times 10^7$	$6,0 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$	$1,1 \times 10^9$	$3,9 \times 10^9$	$1,6 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$
$K_v^{(1)}$	$6,6 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$	$> 0,1$
$K_v^{(2)}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-2}$	0,24	0,61	> 1	> 1

повышенных ионных концентрациях означает лишь, что в этих случаях требуется кинетическое (а не термодинамическое) описание рассматриваемого явления.

Из (6.5) видно, что, благодаря очень слабой зависимости γ и s от ионной плотности n_i^0 (это видно из табл. 2), основная зависимость параметров бабстонной структуры R , n_b и K_v от n_i^0 имеет вид

$$R \sim (n_i^0)^{1/5}, \quad n_b \sim (n_i^0)^{3/5}, \quad K_v \sim (n_i^0)^{6/5}. \quad (6.7)$$

Описанная выше бабстонная структура в общем случае допускает образование бабстонных кластеров. Этому посвящён следующий раздел.

7. Образование бабстонных кластеров

При достаточно больших ионных плотностях, а следовательно, и плотностях бабстонов следует учитывать возможность их взаимодействия. Последнее может проявляться в слипании бабстонов и, соответственно, в образовании бабстонных кластеров. Причина возможности такого слипания состоит в том, что в процессе движения бабстонов (архимедова всплывания и броуновского движения) их ДЭС (экранирующая отрицательная ионная оболочка) может искажаться в сравнении с равновесной, определяемой распределением плотности заряда $\rho(r)$ согласно (4.8) и (4.8б). В результате таких искажений отрицательный заряд ионной оболочки может случайным образом равновероятно как убывать, так и возрастать (по абсолютной величине) по сравнению с равновесным адсорбированным положительным зарядом $4\pi R^2 \gamma e$. В первом случае бабстон становится положительно заряженным, во втором случае — отрицательно заряженным. Возникающие таким образом положительные бабстоны оказываются механически неустойчивыми и быстро гибнут (растворяются), так как при этом уменьшается давление взаимного притяжения электродов сферического "конденсатора-бабстона" (правая часть условия (5.11б)); особенно это касается бабстонов с малыми радиусами R . Отрицательные бабстоны, наоборот, приобретают дополнительную стабильность благодаря увеличению правой части (5.11б), и время их жизни значительно превышает время жизни положительных бабстонов. Таким образом, есть все основания считать, что в стационарных условиях при каждом значении ионной концентрации в растворе существуют бабстоны трёх типов: нейтральные, положительно заряженные и отрицательно заряженные бабстоны. При этом радиусы R бабстонов всех этих типов одинаковы и определяются формулой (6.5), но плотность положительно и отрицательно заряженных бабстонов $n_b^{(+)}$ и $n_b^{(-)}$ всегда мала по сравнению с плотностью n_b нейтральных бабстонов, определяемой (6.6), причём плотность положительных бабстонов $n_b^{(+)}$, в свою очередь, мала по сравнению с плотностью отрицательных бабстонов $n_b^{(-)}$: $n_b^{(-)} \gg n_b^{(+)} \gg n_b$.

Существование в растворах как нейтральных, так и заряженных бабстонов обуславливает электростатическое притяжение между нейтральными и заряженными бабстонами, а также между отрицательными и положительными бабстонами, и при достаточном их сближении происходит образование бабстонных кластеров — агрегатов, состоящих из слипшихся бабстонов и имеющих определённую фрактальную размерность, радиус гира-

ции R_{cl} , массу N_{cl} и плотность n_{cl} . Здесь R_{cl} — радиус сферы, в которую заключены в основном все бабстоны кластера, N_{cl} — число бабстонов в ней, n_{cl} — число кластеров в единице объёма раствора. Согласно изложенным представлениям, такие кластеры однородны по своему составу, т.е. при заданной плотности растворённых ионов все входящие в кластер бабстоны имеют одинаковый радиус R . Сам механизм образования кластеров носит диффузионный характер: на кластерный зародыш (это может быть одиночный бабстон или группа уже слипшихся бабстонов) направлен диффузионный поток как нейтральных, так и заряженных бабстонов, которые прилипают к зародышу и друг к другу. В этом процессе заряженный прилипший бабстон не теряет своего заряда, а нейтральный — остаётся нейтральным. Это обеспечивает устойчивость кластера, который в целом становится отрицательно заряженным, так как $n_b^{(-)} \gg n_b^{(+)}$.

Масса N_{cl} образующегося кластера определяется полным числом бабстонов, поступающих в результате диффузии на растущий кластерный зародыш в течение характерного времени его архимедова всплывания, т.е. за время $\tau_{cl}^A = R_{cl}/u_{cl}^A$, где $u_{cl}^A = (4/15)gR^3 N_{cl}/vR_{cl}$ — скорость всплывания кластера. Таким образом, масса N_{cl} должна удовлетворять уравнению $N_{cl} = 4\pi R_{cl}^2 (D_b/R) n_b \tau_{cl}^A$, где $D_b = T/5\pi\rho vR$ — коэффициент диффузии бабстонов. Отсюда получаем

$$N_{cl} = \sqrt{\frac{3Tn_b R_{cl}^4}{\rho g R^5}}. \quad (7.1)$$

Поскольку $N_{cl} \propto R_{cl}^2$, в рассматриваемой модели образования бабстонных кластеров их фрактальная размерность равна двум. Определим плотность n_{cl} . Если бы в кластеры переходили все свободные бабстоны, то из условия сохранения в растворе полного числа бабстонов (как свободных, так и связанных в кластеры) плотность n_{cl} была бы равна n_b/N_{cl} . Но в кластеры переходит лишь часть бабстонов, равная $(R/R_{cl})^3$ — это вероятность того, что в растворе найдётся один бабстон, расположенный в центре сферы радиусом R_{cl} , который в результате диффузии на него окружающих бабстонов переходит в кластер с радиусом гирации R_{cl} . Таким образом,

$$n_{cl} = \frac{n_b}{N_{cl}} \left(\frac{R}{R_{cl}}\right)^3. \quad (7.2)$$

Подставляя сюда (7.1), получаем

$$n_{cl} = \sqrt{\frac{\rho g n_b R^{11}}{3TR_{cl}^{10}}} = \sqrt{\frac{\rho g R^8 K_v}{12,6TR_{cl}^{10}}}, \quad K_v = \frac{4\pi}{3} R^3 n_b. \quad (7.3)$$

Радиус гирации R_{cl} определяется из условия того, что характерное время образования кластеров R_{cl}^2/D_b должно быть мало по сравнению с временем τ_{cl}^A . Полагая, что $R_{cl}^2/D_b = 0,1\tau_{cl}^A$, получаем

$$N_{cl} = 0,1 \frac{3}{4\pi} \frac{T}{\rho g R^4}. \quad (7.4)$$

Подстановка этого соотношения в (7.1) даёт

$$R_{cl}^4 = 8 \times 10^{-4} \frac{T}{\rho g K_v}. \quad (7.5)$$

Таблица 4

$n_i^0, \text{см}^{-3}$ $M, \text{моль л}^{-1}$	10^{15} $1,7 \times 10^{-6}$	3×10^{15} 5×10^{-6}	10^{16} $1,7 \times 10^{-5}$	3×10^{16} 5×10^{-5}	10^{17} $1,7 \times 10^{-4}$	3×10^{17} 5×10^{-4}	10^{18} $1,7 \times 10^{-3}$	3×10^{18} 5×10^{-3}	10^{19} $1,7 \times 10^{-2}$
$R_{cl}, \text{мкм}$	4,6	3,2	2,2	1,6	1,1	0,84	0,60	0,42	0,31
$n_{cl}, \text{см}^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$	1,4	31,0	$8,6 \times 10^2$	$1,5 \times 10^4$	$5,0 \times 10^5$	$1,3 \times 10^7$	$2,9 \times 10^8$
N_{cl}	$1,1 \times 10^6$	$4,6 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	$6,8 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	$4,9 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$	$8,4 \times 10^2$
$R, \text{нм}$	9,6	12,1	15,5	19,2	24,1	28,8	37,2	46,3	57,8
$n_b, \text{см}^{-3}$	$1,8 \times 10^{11}$	$3,6 \times 10^{11}$	$7,7 \times 10^{11}$	$1,4 \times 10^{12}$	$2,9 \times 10^{12}$	$5,8 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^{13}$	$2,0 \times 10^{13}$	$4,0 \times 10^{13}$

При $T = 293 \text{ К}$ радиус $R_{cl} [\text{нм}] = 1,3 \times 10^2 / K_v^{1/4}$. Из уравнений (7.1)–(7.3) получаем

$$n_{cl} [\text{см}^{-3}] = 2 \times 10^3 \left(\frac{\rho g K_v}{T} \right)^{7/4} R^4 = 10^4 (R [\text{нм}])^4 K_v^{7/4}, \quad (7.6)$$

$$N_{cl} = 0,1 \frac{n_b T}{\rho g R K_v} = \frac{4 \times 10^{-11} n_b [\text{см}^{-3}]}{R [\text{нм}] K_v}. \quad (7.7)$$

Значения кластерных параметров R_{cl} , n_{cl} , N_{cl} при $t = 25^\circ \text{C}$, определяемые согласно (7.5)–(7.7), представлены в табл. 4 вместе со значениями параметров R и n_b свободных бабстонов, сосуществующих с кластерами (при заданной ионной плотности n_i^0).

Образование кластеров, вообще говоря, должно приводить к уменьшению плотности числа свободных бабстонов; эта плотность n'_b определяется из условия сохранения полного числа бабстонов в растворе: $n_b = n_{cl} N_{cl} + n'_b$. Согласно (7.2) получаем

$$n'_b = n_b \left[1 - \left(\frac{R}{R_{cl}} \right)^3 \right], \quad (7.8)$$

а из (5.2г) имеем

$$\left(\frac{R}{R_{cl}} \right)^3 = 4,2 \times 10^{-7} (R [\text{нм}])^3 K_v^{3/4}. \quad (7.8a)$$

Из данных табл. 3 и 4 видно, что значение $(R/R_{cl})^3$ максимально при $n_i^0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, когда $R = 57,8 \text{ нм}$, а $K_v = 3,3 \times 10^{-2}$. В этом случае $(R/R_{cl})^3 \sim 10^{-2}$. Таким образом, при образовании бабстонно-кластерной структуры плотность свободных бабстонов n'_b при всех рассматриваемых ионных плотностях остаётся близкой к n_b — значению плотности бабстонов в отсутствие кластеров. С этим связан другой, не менее важный результат: плотность кластеров n_{cl} , согласно (7.6) и данным табл. 4, максимальна также при $n_i^0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и составляет приблизительно $3 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, что на несколько порядков меньше плотности свободных бабстонов n'_b . Такое же соотношение между n_{cl} и n'_b сохраняется и при других ионных плотностях. Два этих результата, в свою очередь, приводят к тому, что поток свободного газа, выносимого на поверхность раствора за счёт выхода на поверхность кластеров, оказывается пренебрежимо малым по сравнению с тем потоком, который обеспечивается выходом на поверхность свободных бабстонов. Таким образом, возникновение кластеров не изменяет условие газового равновесия на поверхности раздела раствор–газ, представленного в форме (6.2).

Рассмотренная выше модель описывает образование однородных по составу кластеров. Вместе с тем, предполагаемый в модели электростатический характер взаимодействия бабстонов указывает на возможность обра-

зования в растворе кластеров более сложного типа, а именно — агрегатов, состоящих из кластеров рассмотренного выше типа со случайными радиусами гирации. Ясно, что средняя плотность таких кластеров "второго порядка" должна быть малой по сравнению со средней плотностью кластеров "первого порядка" n_{cl} .

8. Образование бабстонной структуры — фазовый переход первого рода

В разделе 5 показано, что необходимое условие существования бабстонов $s < 1$ выполняется, если полная плотность растворённых примесных ионов $n_i^0 > (n_i^0)_{th}$, где зависимость от температуры пороговая плотность

$$(n_i^0)_{th} = (n_i^0)_{th}(T_0) \exp \left[-W_b \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (8.1)$$

$(n_i^0)_{th}(T_0) = 7,1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ($T_0 = 298 \text{ К} = 4,1 \times 10^{-14} \text{ эрг} = 25^\circ \text{C}$), $W_b = 0,8(U_i + \bar{U}_i)/2 = 0,682 \text{ эВ}$. На плоскости (n_i^0, T) зависимость $(n_i^0)_{th}$ от температуры изображается монотонно возрастающей с увеличением T кривой (рис. 2). На этой плоскости при заданном значении T точкам $n_i^0 > (n_i^0)_{th}$ соответствуют значения $s < 1$, что означает наличие в растворе "бабстонной фазы"; точкам $n_i^0 < (n_i^0)_{th}$ отвечает "однородная (безбабстонная) фаза" раствора. Такой переход при заданной температуре ионного водного раствора из однородной фазы в бабстонную фазу следует рассматривать как фазовый переход первого рода. Параметром порядка при этом является изменяющаяся скачком (от нуля до конечного значения) величина $K_v = (4\pi/3)R^3 n_b$ — относительная доля свободного от жидкости объёма, заполненного

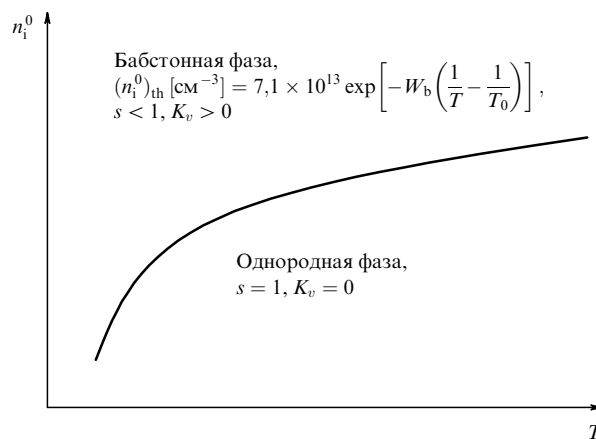


Рис. 2. Кривая фазового равновесия "бабстонная фаза — однородная фаза" для раствора NaCl. На кривой равновесия $s = 1$, $K_v = 0$, $W_b = 0,682 \text{ эВ}$, $T_0 = 298 \text{ К}$ ($t = 25^\circ \text{C}$).

газом. Из принципа Ле Шателье–Брауна непосредственно следует, что теплота перехода из однородной фазы в бабстонную фазу отрицательна, т.е. тепло выделяется (аналогично тому, что происходит при переходе жидкой воды в лёд).

Общее заключение о существовании фазового перехода в системе "ионный водный раствор + внешняя газовая среда" не согласуется с предыдущими выводами о том, что в случае гелиевой внешней среды бабстонная структура невозможна ни при каких концентрациях ионов. Это противоречие разрешается следующим образом. Вывод о существовании фазового перехода сделан только на основании одного *необходимого условия* существования бабстонов, а именно $s < 1$. Но одного этого условия для образования бабстонной фазы недостаточно. Необходимо ещё, как показано в предыдущих разделах, чтобы при наличии бабстонов выполнялось условие газового равновесия (6.2). В случае азотной или другой, кроме гелиевой, газовой среды это условие выполняется, в то время как в случае гелия оно может быть выполнено только в отсутствие бабстонной фазы. Таким образом, система "ионный водный раствор + гелиевая внешняя среда" выделяется из других подобных систем отсутствием в ней рассматриваемого фазового перехода. Надо сказать, что существование такой исключительности не является чем-то новым в физике фазовых переходов — примером этому служит стекло, остающееся аморфным во всех своих конденсированных состояниях независимо от температуры (физика здесь, конечно, другая).

Полученный выше результат (8.1) относится к водному раствору соли NaCl. Но энергия $W_b = 0,8(U_i + \bar{U}_i)/2$, а следовательно, согласно (5.13а) и (5.13б) предэкспоненциальный множитель зависит от типа растворённых примесных ионов (см. приложение А). Для одновалентных ионов (например, в растворах LiCl или KCl) энергия W_b легко определяется по тем же формулам в приложении А, которые получены для раствора NaCl с соответствующей заменой значений ионных радиусов $\delta_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA} \rightarrow \delta_{Li^+} = 0,68 \text{ \AA}$ или $\delta_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA} \rightarrow \delta_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$.

Важно также отметить, что полученное выше значение пороговой плотности $(n_i^0)_{th} = 7,1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при $T = 298 \text{ К}$ оказывается по порядку величины близким к значению минимальной при этой температуре плотности примесных ионов в воде $n_i^s = 1,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (когда её удельное сопротивление $\lambda = 1,8 \times 10^7 \text{ Ом см}$, см. табл. 1), которое достигается при современных технологиях деионизации воды. Это обстоятельство позволяет предполагать, что сам механизм деионизации в таких технологиях заключается в устранении путём фильтрования из воды бабстонов (аккумулирующих примесные ионы): деионизация прекращается, когда все бабстоны оказываются отфильтрованными. Отсюда следует, что используемые технологии деионизации в принципе не позволяют при заданной температуре снизить концентрацию ионов ниже $(n_i^0)_{th}(T)$.

9. Заключение

Изложенные выше теоретические аспекты существования в водных растворах электролитов, находящихся в равновесии с газовой фазой, стабильных газовых пузырьков — бабстонов — как было сказано во введении, привело к многочисленным экспериментальным исследованиям в этой области. Результаты этих работ,

например [12–24], позволяют оценить степень завершённости в настоящее время исследований рассматриваемого явления физики воды.

Авторы выражают благодарность Н.В. Суязову за многочисленные обсуждения и помощь в получении представленных здесь результатов. Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты №№ 96-02-17236-а, 98-02-16264-а, 99-15-96023-м, 01-02-17116-а, 03-02-16589-а, 06-02-16507-а, 13-02-00731-а.

Приложение А

Для определения энергии $U(T, p)$ будем исходить из современных представлений о структуре воды как (локально) тетраэдрической сетке взаимодействующих через водородные связи молекул H_2O . Координационный многогранник — правильный тетраэдр — имеет длину рёбер $a_0 = (4/\sqrt{6})l_0$, где $l_0 = k2\delta_1$ — расстояние до четырёх ближайших соседей, равное радиусу описанной сферы тетраэдра, $\delta_1 = 1,38 \text{ \AA}$ — радиус молекулы воды. Коэффициент k определяет степень упаковки ("рыхлости") структуры воды. Объём такого тетраэдра, совпадающий с удельным (на одну молекулу) объёмом воды, равен

$$v_0 = \frac{\sqrt{2}}{12} a_0^3 = \frac{\sqrt{2}}{12} \left(\frac{4}{\sqrt{6}} \right)^3 k^3 (2\delta_1)^3 = \frac{2^6 \delta_1^3 k^3}{3^{5/2}}. \quad (\text{A.1})$$

В нормальных условиях $v_0 = 1/n = 3,04 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ ($n = \rho N_A / M = 3,3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — плотность молекул воды, ρ — её плотность, N_A — число Авогадро, $M = 18$). Подставив это значение v_0 в (A.1) с учётом $\delta_1^3 = 2,63 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, получаем, что в нормальных условиях $k = \sqrt{2}$.

Для нейтральных растворённых газовых частиц искомая энергия U равна уменьшенной в четыре раза минимальной работе, которую необходимо затратить на такое всестороннее растяжение воды, а следовательно, её координационного тетраэдра, чтобы в нём образовалось четыре полости с размерами, достаточными для размещения в них частиц радиусом δ . Требования минимальности работы, очевидно, сводится к тому, что в растянутом состоянии расстояние l_1 между ближайшими молекулами воды должно быть равно $2\delta_1 + 2\delta$, другими словами, структура "растянутой воды" — воды с вакантными полостями — должна иметь максимальную плотность упаковки ($k = 1$). Длина рёбер растянутого тетраэдра $a_1 = (4/\sqrt{6})l_1 = (8/\sqrt{6})\delta_1\alpha$, где $\alpha = 1 + \delta/\delta_1$, а его объём

$$v_1 = \frac{\sqrt{2}}{12} a_1^3 = \frac{2^6 \delta_1^3 \alpha^3}{3^{5/2}}. \quad (\text{A.2})$$

Таким образом, для образования четырёх требуемых полостей необходимо увеличить удельный объём воды, согласно (A.2) и (A.1) при $k = \sqrt{2}$, на величину

$$\Delta v = (v_1 - v_0) = \frac{2^6 \delta_1^3}{3^{5/2}} (\alpha^3 - 2^{3/2}). \quad (\text{A.3})$$

Искомая энергия U может быть представлена в виде

$$U = \frac{1}{4} [E(V) - E(V_1)] = \frac{1}{8} \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right)_{V=V_0} (\Delta V)^2 \frac{M}{N_A} = \frac{1}{8} \left| \frac{dp}{dV} \right|_{V=V_0} (\Delta V)^2 \frac{M}{N_A}. \quad (\text{A.4})$$

Здесь $E(V)$ — удельная (на единицу массы) внутренняя энергия жидкости (воды), связанная исключительно с силами взаимодействия между молекулами (упругая энергия), $V_0 = v_0 N_A / M = 1/\rho$ — равновесный удельный объём воды, $\Delta V = \Delta v N_A / M$. Давление внутри жидкости $P = -dE/dV$; при $V = V_0$ давление $P = 0$, $dP/dV < 0$, а $|dP/dV|_{V=V_0} = 1/\beta V_0 = u_s^2 \rho^2$, где u_s — скорость звука в воде (β — изотермическая сжимаемость воды). С учётом этих формул подстановка (А.3) в (А.4) даёт

$$U = u_s^2 \rho^2 \frac{N_A}{M} \frac{2^9 \delta_1^6}{3^5} (\alpha^3 - 2^{3/2})^2 = 6,70 \times 10^{-3} (\alpha^3 - 2^{3/2})^2 \text{ эВ.} \quad (\text{А.5})$$

Последняя формула получена при $u_s = 1,49 \times 10^5 \text{ см с}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ г см}^{-3}$ ($t = 20^\circ \text{C}$), $\delta_1 = 1,38 \text{ \AA}$. Зависимость U от T и ρ определяется зависимостью от этих величин скорости звука u_s и плотности ρ .

Для молекул азота $\delta \equiv \delta_g = 1,58 \text{ \AA}$, параметр $\alpha = 1 + \delta_g/\delta_1 = 2,143$ и, согласно (А.5), энергия $U_g = 0,332 \text{ эВ}$. Для атомов гелия $\delta \equiv \delta_g = 1,22 \text{ \AA}$, параметр $\alpha = 1,884$ и, согласно (А.5), энергия $U_g = 0,10 \text{ эВ}$.

В том случае, когда растворёнными частицами являются ионы, искомая энергия U_i складывается из упругой энергии, определяемой формулой (А.5) при $\delta = \delta_i$ (радиус ионов), и энергии электростатического взаимодействия внедрённого иона, во-первых, с пятью молекулами воды, входящими в тетраэдр (четыре в его вершинах и одна в центре), во-вторых, со всеми остальными молекулами воды, т.е. энергии $e^2/2\delta_i \epsilon$ (ϵ — диэлектрическая проницаемость воды). Первая из этих энергий равна $2\beta e^2/2x_1^4 + 3\beta e^2/2x_2^4$, где $x_1 = \delta_1 + \delta_i$, $x_2 = x_1 \sqrt{57/9}$. Для ионов Na^+ эта энергия равна $0,707 \text{ эВ}$, для ионов Cl^- энергия равна $0,214 \text{ эВ}$. Энергия $e^2/2\delta_i \epsilon$ для ионов Na^+ равна $0,0915 \text{ эВ}$, для ионов Cl^- она равна $0,0675 \text{ эВ}$. Таким образом, полная электростатическая энергия для ионов Na^+ равна $0,802 \text{ эВ}$, для ионов Cl^- — $0,264 \text{ эВ}$. Упругая энергия для ионов Na^+ согласно (А.5) равна $0,032 \text{ эВ}$, а для ионов Cl^- — $\bar{U}_i = 0,605 \text{ эВ}$. В результате полная энергия U_i для ионов Na^+ равна $0,830 \text{ эВ}$, а для ионов Cl^- равна $\bar{U}_i = 0,870 \text{ эВ}$. Энергия $W_i = (U_i + \bar{U}_i)/2 = 0,852 \text{ эВ}$.

Приложение Б

В равновесии поток (на единицу площади) газовых частиц, выходящих из раствора во внешнюю газовую среду j_1 , компенсируется потоком j_2 на границу раздела таких же частиц из внешней среды, которые проникают внутрь раствора. В том случае, когда бабстоны отсутствуют ($n_b = 0$), поток j_1 носит чисто диффузионный характер и определяется коэффициентом диффузии D_g растворённого в жидкости газа, радиусом его частиц δ_g и плотностью $n_g^s = H_0 n_g$, где $n_g = p/T$ — плотность газа во внешней среде, $H_0 = \exp(-U_g/T)$ (см. (5.8а) и (5.8б)). Метод размерностей даёт

$$j_1 = (j)_{D_g} = C n_g^s \left(\frac{D_g}{\delta_g} \right) = C n_g \left(\frac{D_g}{\delta_g} \right) H_0. \quad (\text{Б.1})$$

Безразмерная константа C — вероятность того, что растворённые газовые частицы, попадающие в результате диффузии на границу раздела, покидают раствор (переходят во внешнюю среду). В рассматриваемом случае отсутствия бабстонов будем предполагать, что $C = 1$. Компенсирующий поток j_2 из внешней среды

равен (см. [10])

$$j_2 = n_g \bar{v} w_0, \quad (\text{Б.2})$$

где $\bar{v} = \sqrt{T/2\pi m}$ — среднее значение нормальной к границе раздела составляющей тепловой скорости газовых частиц, падающих на границу, m — их масса, w_0 — вероятность проникновения таких частиц внутрь раствора. Из равенства $(j_1)_{D_g} = j_2$, согласно (Б.1) (при $C = 1$) и (5.7), следует, что

$$w_0 = \frac{D_g/\delta_g}{\bar{v}} H_0. \quad (\text{Б.3})$$

При существовании в растворе бабстонов поток j_1 складывается из трёх частей. Во-первых, это диффузионный поток растворённого газа $(j_1)_{D_g}$, который определяется формулой (Б.1), но в данном случае константа C равна не единице, а $1 - w_1$, где w_1 — вероятность того, что газовая частица, достигающая в результате диффузии поверхности раздела, оказывается захваченной поверхностным бабстоном. Стационарную поверхностную плотность таких бабстонов⁴ можно полагать равной $n_b^{2/3}$ и соответственно вероятность $w_1 = \pi R^2/n_b^{-2/3}$. В пояснение к сказанному добавим, что все бабстоны в растворе, в том числе и поверхностные, можно рассматривать как ловушки — обменники растворённых газовых частиц. Столкнувшись с бабстоном, газовая частица захватывается им, но в равновесных условиях (когда $N_g = (4\pi/3)R^3 n_g = \text{const}$) при этом происходит обмен захваченных частиц на другие такие же частицы, выходящие из бабстона в окружающий его раствор. Таким образом, поверхностные бабстоны служат экраном для газовых частиц, препятствуя их выходу из раствора. Заметим, что вероятность $w_1 = \pi R^2 n_b^{2/3}$ может быть связана с параметром $K_v = (4\pi/3)R^3 n_b$: $w_1 = 1,21 K_v^{2/3}$.

Таким образом, при наличии бабстонов диффузионный поток растворённого газа, покидающего раствор, согласно (Б.1) определяется формулой

$$(j_1)_{D_g} = n_g \left(\frac{D_g}{\delta_g} \right) H_0 (1 - w_1), \quad (\text{Б.4})$$

где $w_1 = \pi R^2 n_b^{2/3}$. Наряду с потоком $(j_1)_{D_g}$ в газовый поток j_1 вносят вклад процессы переноса на границу раздела свободного газа, содержащегося внутри бабстонов, которые гибнут на границе, при этом содержащийся в них газ переходит (выбрасывается) во внешнюю среду. Такими процессами, как говорилось в начале раздела 5, являются архимедово всплытие и броуновское движение. Первый процесс даёт вклад $(j_1)_A = N_g (j_b)_A$, где $N_g = (4\pi/3)R^3 n_g$, $(j_b)_A = n_b u_A$ — архимедов поток бабстонов, где $u_A = (4/15)gR^2/v$ — скорость их всплытия (см. (5.1)). Вклад в газовый поток j_1 броуновского движения бабстонов определяется их диффузионным потоком на границе раздела $(j_b)_{D_b} = n_b (D_b/R)$ и равен $(j_1)_{D_b} = N_g (j_b)_{D_b} = N_g n_b (D_b/R)$, где $D_b = T/5\pi\rho v R$ (см. (5.1)). При использовании этих формул для потоков $(j_1)_A$ и

⁴ Эта величина определяет число бабстонов, в каждый момент времени находящихся внутри элемента плоского слоя раствора толщиной $n_b^{1/3}$ и единичной площадью, который примыкает к поверхности раздела. Каждый поверхностный бабстон погибает, но за счёт постоянного потока бабстонов на поверхность его заменяет другой. В результате поверхностная плотность постоянно обновляющихся бабстонов остаётся стационарной.

$(j_1)_{D_b}$ предполагается, что по достижении бабстоном поверхности раздела с вероятностью единица происходит их гибель с выходом $N_g = (4\pi R^3/3)n_g$ частиц газа во внешнюю среду (аналогичное предположение было сделано при использовании формулы (Б.1), в которой при $n_b = 0$ принято значение $C = 1$). Таким образом, вклад в поток j_1 суммарного потока свободного газа равен

$$(j_1)_A + (j_1)_{D_b} = N_g n_b \frac{D_b}{R} \left(1 + \frac{R^4}{S_1}\right), \quad (\text{Б.5})$$

где

$$N_g = \frac{4\pi}{3} R^3 n_g, \quad S_1 = \frac{3T}{4\pi\rho g}. \quad (\text{Б.5a})$$

В земных условиях параметр $S_1 \approx 10^{-17} \text{ см}^4$. В условиях микрогравитации (на борту космического аппарата) второй член в скобках правой части (Б.5) всегда мал. В равновесии поток свободного газа (Б.5) и диффузионный поток (Б.4) компенсируются потоком газа из внешней среды j_2 , который в отсутствие бабстонов согласно (Б.2) и (Б.3) определяется формулой

$$j_2 = n_g \frac{D_g}{\delta_g} H_0. \quad (\text{Б.6})$$

Существенным обстоятельством является то, что наличие в растворе бабстонной структуры ($n_b \neq 0$) не оказывает влияния на поток газа, проникающего внутрь раствора, т.е. он по-прежнему определяется формулой (Б.6). Действительно, в этом случае j_2 можно представить в виде

$$j_2 = n_g \bar{v} w'_0 w'_1 + n_g \bar{v} w_0 (1 - w'_1), \quad (\text{Б.6a})$$

где w'_1 — вероятность того, что нормально падающая из внешней среды на границу раздела газовая частица сталкивается с "тенью" поверхностного бабстона (т.е. с его проекцией на поверхность раздела). Очевидно, что эта вероятность совпадает с $w_1 = \pi R^2 n_b^{2/3}$. В (Б.6a) w'_0 — вероятность такой частице с тепловой скоростью \bar{v} проникнуть внутрь раствора. Эта вероятность, благодаря тому что захваченная поверхностным бабстоном частица обменивается на другую, выходящую внутрь раствора, оказывается совпадающей с w_0 . Полагая в (Б.6a) $w'_1 = w_1$ и $w'_0 = w_0$, с учётом (Б.3) получаем (Б.6). В результате согласно (Б.4), (Б.5) и (Б.6) условие газового

равновесия на границе раздела принимает вид

$$\frac{4\pi}{3} R^3 n_b \left(\frac{D_b}{R}\right) \left(1 + \frac{R^4}{S_1}\right) + \frac{D_g}{\delta_g} H_0 (1 - w_1) = \frac{D_g}{\delta_g} H_0. \quad (\text{Б.7})$$

При подстановке в это уравнение $D_b = T/5\pi\rho\nu R$, $K_v = (4\pi/3)R^3 n_b$ получаем

$$\frac{(K_v/w_1)T(1 + R^4/S_1)}{5\pi\rho\nu(D_g/\delta_g)R^2 H_0} = 1, \quad (\text{Б.8})$$

$$K_v/w_1 = 0,83 K_v^{1/3}.$$

Список литературы

1. Bunkin N F, Bunkin F V *Laser Phys.* **3** 63 (1993)
2. Alty T *Proc. R. Soc. London A* **112** 235 (1926)
3. Акуличев В А *Акуст. журн.* **12** 160 (1966)
4. Бункин Н Ф, Бункин Ф В *ЖЭТФ* **101** 512 (1992); Bunkin N F, Bunkin F V *JETP* **74** 271 (1992)
5. Бункин Н Ф, Бункин Ф В *ЖЭТФ* **123** 828 (2003); Bunkin N F, Bunkin F V *JETP* **96** 730 (2003)
6. Bunkin N F, Bunkin F V *Phys. Wave Phenom.* **21** 81 (2013)
7. Ivanoff A *Introduction à l'océanographie* (Paris: Vuibert, 1972); Пер. на русск. яз.: Иванов А *Введение в океанографию* (М.: Мир, 1978)
8. Eigen M, de Maeyer L *Proc. R. Soc. London A* **247** 505 (1958)
9. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)
10. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1995); Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
11. Левич В Г *Введение в статистическую физику* (М.: ГИТТЛ, 1954)
12. Bunkin N F et al. *Langmuir* **13** 3024 (1997)
13. Bunkin N F et al. *Colloids Surf. A* **110** 207 (1996)
14. Bunkin N F et al. *Phys. Rev. E* **60** 1681 (1999)
15. Bunkin N F et al. *J. Phys. Chem. B* **114** 7743 (2010)
16. Bunkin N F et al. *J. Chem. Phys.* **130** 134308 (2009)
17. Bunkin N F et al. *Proc. SPIE* **7376** 73761D (2010)
18. Bunkin N F et al. *J. Biophoton.* **4** 150 (2011)
19. Bunkin N F et al. *J. Chem. Phys.* **137** 054706 (2012)
20. Bunkin N F et al. *J. Biol. Phys.* **38** 121 (2012)
21. Bunkin N F et al., in *Classification and Application of Fractals* (Ed. W L Hagen) (New York: Nova Sci. Publ., 2011) p. 3
22. Bunkin N F, Shkirin A V, Kozlov V A *J. Chem. Eng. Data* **57** 2823 (2012)
23. Bunkin N F et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **123** 23 (2013)
24. Bunkin N F et al. *J. Phys. Chem. B* **120** 1291 (2016)

Bubston structure of water and electrolyte water solutions

N.F. Bunkin^(1,2), F.V. Bunkin⁽¹⁾

⁽¹⁾ Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, 105005 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(1,2) nbunkin@kapella.gpi.ru

This paper develops the theoretical concept of a bubston, a stable gas bubble that exists in pure water and in electrolyte water solutions in equilibrium with their gaseous environment. A theoretical model of ion adsorption on a water surface is proposed and used to quantitatively describe the double electric layer that forms. These results also enable a thermodynamic description of a bubston structure in the water/gaseous environment system to be performed. It is shown that for certain temperatures and certain concentrations of dissolved impurity ions the development of such a structure is a first order phase transition. The unique role of helium as a gaseous environment in the context under study is discussed: in this case a bubston structure does not appear whatever the initial ion concentration, and the solubility of helium itself increases with increasing temperature. The mechanism of formation of experimentally observed bubcton clusters is discussed.

Keywords: stable gas bubbles, thermodynamic equilibrium systems, ionic adsorption at the water interface, double electric layer, first order phase transition

PACS numbers: **05.20** - y, **05.70**.Np, **61.20**.Qg

Bibliography — 24 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **186** (9) 933–952 (2016)

DOI: 10.3367/UFN.2016.05.037796

Received 3 March 2016

Physics – Uspekhi **59** (9) (2016)

DOI: 10.3367/UFNe.2016.05.037796