

01;03

Стабильность заряженных нанопузырей в воде

© С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин[¶]

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

[¶] E-mail: iam-ras@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 сентября 2018 г.

Показано, что экспериментально обнаруженные наноразмерные пузыри в водной среде возникают самопроизвольно за счет минимизации энергии Гиббса газожидкостной дисперсной системы. Повышенное давление газа внутри нанопузыря постепенно выравнивается (по закону Генри) с атмосферным давлением воздуха, растворенного в воде. Радиус пузырька несколько уменьшается, и пузырек переходит в устойчивое состояние.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.01.47161.17521

Экспериментально обнаружено, что водная среда содержит поглощенный газ не только в виде отдельных молекул, но и в виде нанопузырей (НП). Было высказано предположение [1,2], что стабильность пузырей определена их электрическим зарядом q . Задачей настоящей работы является теоретическое обоснование наблюдаемого эффекта путем исследования энергии Гиббса G системы вода–НП. Наличие минимума служит основанием возможности гомогенной генерации и устойчивости НП в водной среде. Такие нанопузыри с минимальной энергией Гиббса назовем стационарными. В работе [3] были рассмотрены пузыри с внутренним давлением $p_0 = 1 \text{ atm}$, где молекулы воздуха в газообразной и растворенной в воде фазах (по закону Генри) находятся в равновесии. Эти нанопузыри назовем равновесными. Стационарные пузыри имеют наибольшую вероятность гомогенной генерации, а равновесные — возможность постоянно существовать в окружающей их водной среде. Дополним правую часть известного уравнения для энергии Гиббса системы вода–НП [4] третьим — электростатическим — слагаемым:

$$G = -(4/3)\pi r^3 \Delta p + 4\pi r^2 \alpha + q^2/2C, \quad (1)$$

$$\Delta p = p - p_0 = 2\alpha/r - q^2/32\pi^2 \epsilon \epsilon_0 r^4 \quad (2)$$

— разность давлений внутри пузырька p и воды p_0 , которая определена исходя из уравнения для баланса давлений НП [1–3]: сжатие поверхностным натяжением уравновешено расширяющим давлением взаимодействия зарядов на поверхности НП.

Обычно давление p_0 равно атмосферному; $\alpha = 0.072 \text{ J/m}^2$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе вода–пузырек; $C = 4\pi \epsilon_0 \epsilon r(r + L_D)/L_D$ — электрическая емкость нанопузыря, представляемого как сферический конденсатор с расстоянием между обкладками, равным длине Дебая $L_D = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 k_B T / 2z^2 e^2 N_A c}$; c — мольная концентрация растворенной соли. Электрическая постоянная ϵ_0 , диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, T — абсолютная температура, e , k_B , N_A , z — элементарный заряд, постоянная Больцмана, число Авогадро и

степень ионизации иона в симметричном электролите, соответственно. Подставляя (2) в (1), получим

$$G = -1.33\pi r^3 (2\alpha/r - q^2/32\pi^2 \epsilon \epsilon_0 r^4) + 4\pi r^2 \alpha + q^2/2C. \quad (3)$$

На рис. 1 показана зависимость энергии Гиббса G образования заряженного нанопузырька от его радиуса r при $q = 10^{-15} \text{ C}$. Аналогичные зависимости получены в диапазоне зарядов $q = 10^{-17} - 10^{-13} \text{ C}$ при значениях радиуса $r = 2 - 1000 \text{ nm}$. Это указывает на возможность самопроизвольного формирования нанопузырей в водной среде.

Для определения характеристик стационарного НП, приравнявая производную энергии Гиббса (3) к нулю: $dG(r)/dr = 0$, находим зависимость заряда q_{st} стационарного НП от его радиуса

$$q_{st}(r) = \sqrt{64\pi^2 \alpha \epsilon \epsilon_0 r^3 (1 + 3L_D(2r + L_D)/(r + L_D)^2)}.$$

Отметим, что $q_{st}(r)$ отличается от ранее найденной зависимости $q_{eq}(r)$ для равновесного НП [2]:

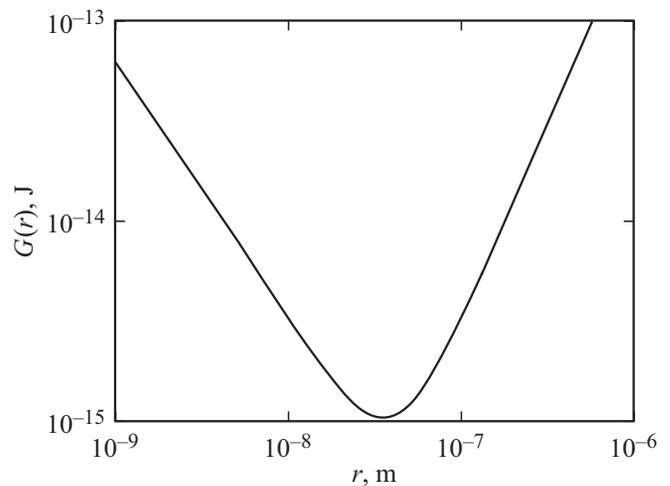


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса образования заряженного нанопузырька G от его радиуса r . Расчетные данные: $c = 10 \text{ mol/m}^3$, $T = 273 \text{ K}$, $z = 1$, $\alpha = 0.072 \text{ J/m}^2$.

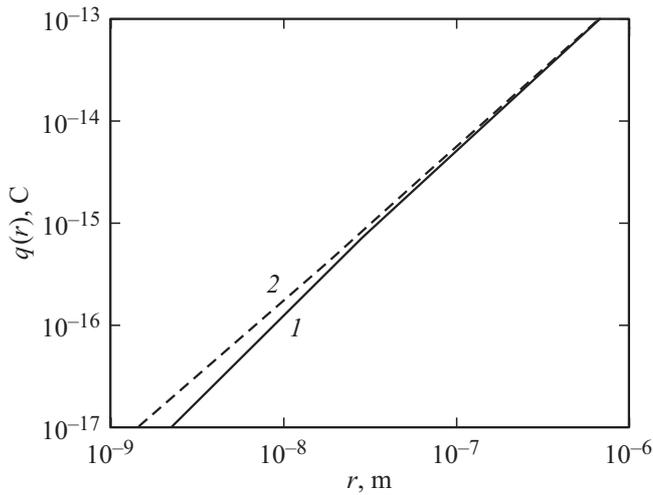


Рис. 2. Зависимости величины заряда стационарного q_{st} (1) и равновесного q_{eq} (2) нанопузыря от его радиуса. Расчетные данные (значения c , T , z , α) те же, что для рис. 1.

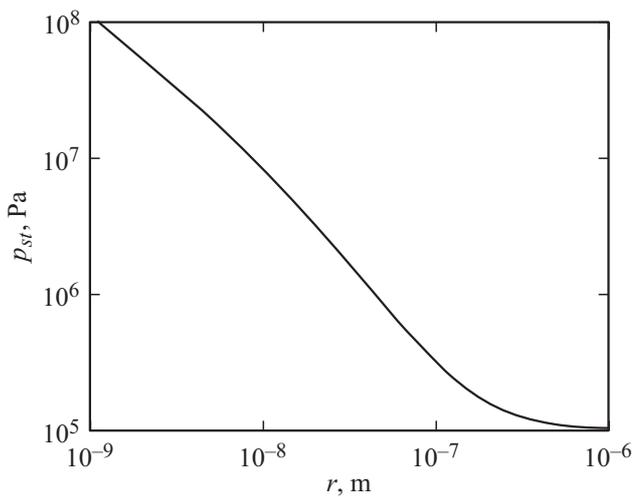


Рис. 3. Зависимость давления p_{st} в стационарном нанопузыре от его радиуса r . Расчетные данные те же, что для рис. 1.

$q_{eq}(r) = \sqrt{64\pi^2\alpha\epsilon\epsilon_0 r^3}$. Зависимости величин заряда стационарного и равновесного НП от его радиуса приведены на рис. 2.

Из проведенного анализа следует, что в результате гомогенной генерации формируется стационарный НП в соответствии с минимумом энергии Гиббса. Однако давление стационарного НП больше, чем у равновесного. Поэтому часть газа из НП переходит в окружающую среду, снижая давление газа в нем до 1 atm, т.е. до равновесного (по закону Генри) с концентрацией молекул газа в водной среде. При этом заряд НП сохраняется, а радиус уменьшается до соответствующего значения, так что точка состояния нанопузыря на рис. 2 горизонтально переместится со стационарной кривой $q_{st}(r)$ на равновесную $q_{eq}(r)$.

С помощью подстановки $q_{st}(r)$ в (2) определим давление в стационарном НП

$$p_{st} = 6\alpha L_D(2r + L_D)/r[(r + L_D)^2 + 3L_D(2r + L_D)] + p_0.$$

Зависимость давления в стационарном НП от его радиуса представлена на рис. 3. Отметим, что кривая зависимости давления p_{eq} в равновесном нанопузыре от его радиуса r совпадает с осью абсцисс, поскольку в равновесном пузыре независимо от его радиуса давление равно атмосферному p_0 .

Из рис. 3 следует, что величина давления в стационарном НП всегда больше атмосферного $p_{st} > p_0$ и в рассматриваемом обычно в литературе диапазоне размеров НП $r = 30\text{--}150$ nm может изменяться от десятков до единиц atm. Соответственно количество $n_{st}(r)$ молекул газа в таком нанопузыре равно $10^4\text{--}10^5$, что представляется достаточным для применения статистической термодинамики.

Итак, теоретически обоснована возможность самопроизвольной генерации наноразмерных пузырей в воде и предложен механизм формирования системы нанопузырей в водной среде: часть растворенных молекул газа формирует стационарные нанопузыри, уменьшая энергию Гиббса дисперсной газожидкостной системы. Затем давление газа внутри нанопузыря, изначально большее атмосферного, постепенно уменьшается до 1 atm, переходя в равновесное (по Генри) состояние с окружающей водной средой.

Список литературы

- [1] Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. // УФН. 2016. Т. 186. № 9. С. 933–952.
- [2] Chaplin M. Water structure and science. www.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html
- [3] Koshoridze S.I., Levin Yu.K. // Nanosci. Technol. Int. J. 2018. V. 9. N 1. P. 1–8. DOI: 10.1615/NanoSciTechnol IntJ.2018.025819
- [4] Liu Y., Zhang X. // Chin. Phys. B. 2018. V. 27. N 1. P. 014401. DOI: 10.1088/1674-1056/27/1/014401