

03;01

Влияние электростатического давления на диффузионное равновесие объемных нанопузырей

© С.И. Кошоридзе

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия
E-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 9 марта 2022 г.

Принято к публикации 9 марта 2022 г.

Предложена модифицированная формула для расчета электростатического давления в объемных нанопузырях. Показано, что электростатическое давление предотвращает диффузионное растворение объемных нанопузырей в водном растворе. В итоге возникший нанопузырь растворяется только частично и становится стабильным.

Ключевые слова: нанопузыри, закон Генри, двойной электрический слой, время жизни.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.09.52444.19166

Количество экспериментальных и теоретических исследований объемных нанопузырей (ОНП) в последние годы резко возросло [1–11], что связано с их широким применением в различных областях науки и техники. Считается, что основным стабилизирующим фактором ОНП являются ионы, адсорбированные на его поверхности. Электрокинетический потенциал, с одной стороны, предотвращает коагуляцию ОНП, а с другой — создает растягивающее отрицательное электростатическое давление (ЭД), компенсирующее сжимающее лапласовское давление (ЛД) и предотвращающее диффузионное растворение ОНП [1–3,7–9].

Однако данная точка зрения не является общепринятой. В [4] утверждается, что ЭД не может стабилизировать ОНП из-за своей малости по сравнению с ЛД. В работах [10,11] предложены альтернативные теории, которые, на наш взгляд, не выдерживают критики (см. [2]). Развитая в [2] теория справедлива для частного случая, когда ионная сила раствора ничтожно мала (см. обсуждение далее). Согласно экспериментам [6], при нулевом электрокинетическом потенциале двойного электрического слоя (ДЭС) происходит схлопывание ОНП с образованием свободных радикалов. В соответствии с этим, а также множеством других экспериментов ЭД является основным, если не единственным, стабилизирующим ОНП фактором.

Цель настоящей работы — показать теоретически, что ЭД вызывает диффузионную стабилизацию ОНП.

При образовании ОНП в жидкой среде (дистиллированная вода, слабый водный раствор электролита, смесь воды и этанола и т.д.) вокруг него формируется ДЭС. Электростатическую энергию W такого слоя в можно описать формулой сферического конденсатора

$$W = \frac{q^2}{2C} \quad (1)$$

с электроемкостью C , равной

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon \frac{R(R + L_D)}{L_D}, \quad (2)$$

где

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2IN_A e^2}} \quad (3)$$

— длина экранирования Дебая, q — заряд на поверхности нанопузырька, R — его радиус, e — элементарный заряд, k_B и N_A — постоянная Больцмана и число Авогадро соответственно, T — абсолютная температура, ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, ϵ_0 — электрическая постоянная,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4)$$

— ионная сила раствора, c_i и z_i — мольная концентрация и заряд (в единицах e) i -го иона.

При выполнении условия

$$L_D \gg R \quad (5)$$

для электростатической энергии из (1), (2) получается выражение

$$W = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon R}. \quad (6)$$

Если предположить, что в процессе изменения радиуса заряд не меняется, для ЭД p_e , совершающего работу по расширению ОНП, равную изменению с обратным знаком электростатической энергии ($-dW$),

$$p_e 4\pi R^2 dR = -dW, \quad (7)$$

из (6), (7) получается известное выражение [1–4,7,8]:

$$p_e = \frac{q^2}{32\pi^2\epsilon_0\epsilon R^4} = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0\epsilon}, \quad (8)$$

где

$$\sigma = \frac{q}{4\pi R^2} \quad (9)$$

— поверхностная плотность заряда. Таким образом, общепринятое выражение для ЭД (8) справедливо только тогда, когда выполняется неравенство (5), т.е. практически при полном отсутствии ионов ($c < 10^{-6}$ М, см. таблицу). Соответственно в этом случае применима теория стабильности ОНП, развитая в [2].

В другом предельном случае

$$L_D \ll R \quad (10)$$

из (1), (2) имеем

$$W = \frac{q^2 L_D}{8\pi\epsilon_0\epsilon R^2}. \quad (11)$$

Для ЭД из (7) получается

$$p_e = \frac{q^2 L_D}{16\pi^2\epsilon_0\epsilon R^5} = \frac{\sigma^2 L_D}{\epsilon_0\epsilon R}. \quad (12)$$

Для произвольного значения дебаевской длины L_D из (1), (2) и (7) имеем

$$p_e = \frac{(2R + L_D)q^2 L_D}{32\pi^2\epsilon_0\epsilon R^4(R + L_D)^2}. \quad (13)$$

Из (13) в качестве частных случаев следуют соотношения (8) и (12).

Рассмотрим возникновение ОНП. Пусть вначале в растворе была избыточная концентрация (мольная доля) x_{\max} некоторого растворенного газа (азот, воздух, кислород и т.д.), а после снятия перенасыщения концентрация упала до значения x_{\min} . В этом случае в растворе образуются так называемые критические ОНП с газовым давлением $p_{\max} = k_H x_{\max}$ (k_H — коэффициент Генри растворенного газа). Согласно подавляющему большинству экспериментов [3–8], ионная сила такова, что чаще всего выполняется неравенство (10). Условие механического равновесия для образовавшихся так называемых критических зародышей ОНП имеет вид

$$\frac{\sigma^2 L_D}{\epsilon_0\epsilon R_{cr}} + p_{\max} = \frac{2\gamma}{R_{cr}} + p_a. \quad (14)$$

Здесь p_a — давление в жидкости (часто равно нормальному атмосферному давлению), γ — поверхностное

Расчет по формулам (3), (4) длины Дебая L_D для бинарного раствора при различных концентрациях ионов ($z_1 = z_2 = 1$, $c_1 = c_2 = c$, $T = 298$ К)

| c , М | L_D , nm |
|-----------|------------|
| 10^{-6} | 308 |
| 10^{-5} | 97.4 |
| 10^{-4} | 30.8 |
| 10^{-3} | 9.7 |
| 10^{-2} | 3.1 |
| 10^{-1} | 0.97 |
| 1 | 0.31 |
| 10 | 0.1 |

натяжение на границе раствор–газ (зависимостью γ от радиуса R для простоты будем пренебрегать). Размер критического зародыша равняется

$$R_{cr} = \frac{2(\gamma - \frac{\sigma^2 L_D}{2\epsilon_0\epsilon})}{p_{\max} - p_a} \approx \frac{2\gamma}{p_{\max} - p_a}. \quad (15)$$

Второе приближенное равенство выполняется из-за малости ЭД по сравнению с ЛД для критического зародыша. После снятия перенасыщения ОНП начинает растворяться в воде, однако его растворению будет противодействовать возрастающее ЭД p_e . Введем несколько предположений.

1. В процессе диффузии газа из ОНП его поверхностный заряд

$$q_{cr} = 4\pi R_{cr}^2 \sigma \quad (16)$$

остается постоянным при изменяющемся радиусе. Тогда, если в выражении (12) заряд q заменить на q_{cr} из (16), для ЭД p_e можно написать

$$p_e(R) = \frac{\sigma^2 R_{cr}^4 L_D}{\epsilon_0\epsilon R^5}. \quad (17)$$

2. В процессе растворения ОНП механическое равновесие сохраняется.

При сделанных предположениях выражение для давления газа в процессе растворения ОНП переписывается в виде

$$p = \frac{2\gamma}{R} + p_a - \frac{\sigma^2 R_{cr}^4 L_D}{\epsilon_0\epsilon R^5}. \quad (18)$$

Диффузионное равновесие установится, когда давление газа в ОНП станет равным величине $p_{eq} = k_H x_{\min}$ (равновесный ОНП). Расчет, проведенный по (18), показывает (рис. 1), что давление достигает максимума при радиусе R_{\max} , удовлетворяющем соотношению

$$\frac{R_{\max}}{R_{cr}} = \sqrt[4]{\frac{5\sigma^2 L_D}{2\epsilon_0\epsilon\gamma}} < 1. \quad (19)$$

Поскольку $R_{cr} > R_{\max}$, для критического зародыша ЛД преобладает над ЭД (см. (15)). Из рис. 1 видно также, что после образования критического ОНП давление растет от $p_{\max} = 4 \cdot 10^5$ до $1.1 \cdot 10^6$ Па, а затем падает до равновесного $p_{eq} = 0.8 \cdot 10^5$ Па.

Если посчитать, что внутри ОНП газ идеальный, из (18) получим выражение для числа молекул N внутри ОНП

$$N = \frac{4\pi}{3k_B T} \left(2\gamma R^2 + p_a R^3 - \frac{\sigma^2 R_{cr}^4 L_D}{\epsilon_0\epsilon R^2} \right). \quad (20)$$

Результаты расчета, представленные на рис. 2, демонстрируют, что после образования критического ОНП радиус R монотонно уменьшается из-за диффузии (уменьшения N), пока не достигнет равновесного значения R_{eq} . Поскольку равновесное давление зависит от константы Генри k_H и величины концентрации газа после снятия

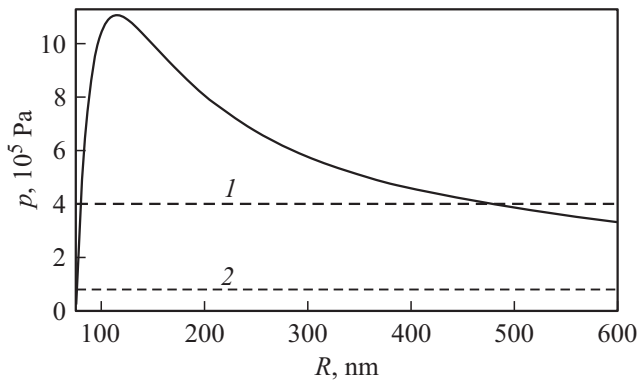


Рис. 1. Зависимость давления в ОНП p от радиуса R после снятия перенасыщения. Расчет по формуле (18). Параметры: $z_1 = z_2 = 1$, $c_1 = c_2 = c = 0.1 \text{ M}$, $\varepsilon = 81$, $T = 298 \text{ K}$, $\gamma = 0.072 \text{ J/m}^2$, $\sigma = 0.0083 \text{ C/m}^2$, $p_a = 10^5 \text{ Pa}$. Штриховая линия 1 — газовое давление внутри критического зародыша $p_{\max} = k_H x_{\max} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (соответствующий радиус $R_{cr} = 480 \text{ nm}$), штриховая линия 2 — газовое давление внутри равновесного ОНП $p_{eq} = k_H x_{\min} = 0.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (соответствующий радиус $R_{eq} = 76 \text{ nm}$). Кривая $p(R)$ достигает максимума при $R_{\max} = 115 \text{ nm}$. Расчет проведен для азота ($k_H = 9.2 \cdot 10^9 \text{ Pa}$).

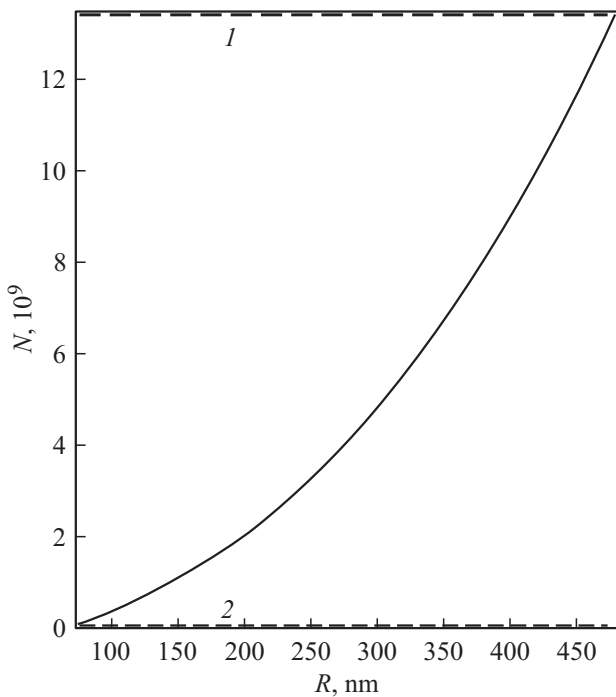


Рис. 2. Зависимость числа молекул в ОНП N от радиуса R после снятия перенасыщения. Расчет по формуле (20). Все параметры те же, что для рис. 1. Штриховая прямая 1 соответствует числу молекул $N_{cr} = 1.34 \cdot 10^{10}$ в критическом зародыше ОНП с радиусом $R_{cr} = 480 \text{ nm}$, штриховая прямая 2 — числу молекул $N_{eq} = 3.6 \cdot 10^4$ в равновесном зародыше ОНП с радиусом $R_{eq} = 76 \text{ nm}$.

перенасыщения x_{\min} , размер равновесного ОНП R_{eq} должен зависеть от типа газа.

Время растворения ОНП можно оценить по формуле [1,12]:

$$\tau_b = \frac{k_H R^2 M}{3N_A k_B T D \rho}. \quad (21)$$

Здесь ρ — плотность раствора, M — его „молярная“ масса (для слабых растворов, которые мы рассматриваем, это просто плотность и молярная масса воды), D — коэффициент диффузии молекул газа в воде. При изменении границ вода–ОНП ДЭС перестраивается. Время τ_d , необходимое для этого процесса, можно оценить приближенно, разделив длину Дебая L_D на некоторую усредненную тепловую скорость ионов $v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{M_i}}$:

$$\tau_d = \frac{L_D}{v_{th}}. \quad (22)$$

Для оценки верхней границы величины τ_d можно за M_i принять молярную массу самого тяжелого иона, образующего ДЭС. Расчет по формулам (21), (22) при условии (10) показывает, что с большим запасом выполняется неравенство

$$\tau_b \gg \tau_d.$$

Из расчетов по формулам (21), (22) следует, что величина τ_b — характерное время изменения размера ОНП — на 6–8 порядков превосходит τ_d . Значит, при изменении размера ОНП ДЭС успевает мгновенно перестраиваться.

Таким образом, при выполнении условия малости длины Дебая (10) выражение для ЭД имеет вид (12). Возникший после снятия перенасыщения критический ОНП начинает растворяться, однако из-за возрастающего ЭД, компенсирующего ЛД, растворение будет приостановлено, и ОНП станет равновесным.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.В. Бошнятов, С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин, Изв. вузов. Физика, **61** (10), 149 (2018). [B.V. Boshenyatov, S.I. Koshoridze, Yu K. Levin, Russ. Phys. J., **61** (10), 1914 (2019). DOI: 10.1007/s11182-019-01618-x].
- [2] С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин, Изв. вузов. Физика, **65** (1), 89 (2022). DOI: 10.17223/00213411/65/1/89
- [3] J.N. Meegoda, S.A. Hewage, J.H. Batagoda, Environ. Eng. Sci., **35** (11), 1216 (2018). DOI: 10.1089/ees.2018.0203
- [4] S. Wang, L. Zhou, Y. Gao, Phys. Chem. Chem. Phys., **23** (31), 16501 (2021). DOI: 10.1039/D1CP01279G
- [5] Z. Han, H. Kurokawa, H. Matsui, C. He, K. Wang, Y. Wei, A. Otsuki, T. Fujita, Nanomaterials, **12** (1), 237 (2022). DOI: 10.3390/nano12020237
- [6] B.H. Tan, H. An, C.-D. Ohl, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **53** (6), 101428 (2021). DOI: 10.1016/j.cocis.2021.101428
- [7] L. Zhou, S. Wang, L. Zhang, J. Hu, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **53** (6), 101439 (2021). DOI: 10.1016/j.cocis.2021.101439

- [8] X. Ma, M. Li, P. Pfeiffer, J. Eisener, C.-D. Ohl, C. Sun, *J. Colloid Interface Sci.*, **606** (1), 1380 (2022). DOI: 10.1016/j.jcis.2021.08.101
- [9] S. Calgaroto, K.Q. Willberg, J. Rubio, *Miner. Eng.*, **60** (6), 33 (2014). DOI: 10.1016/j.mineng.2014.02.002
- [10] K. Yasui, T. Tuziuti, W. Kanematsu, K. Kato, *Langmuir*, **32** (3), 11101 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04703
- [11] T. Vehmas, L. Makkonen, *ACS Omega*, **6** (12), 8021 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.0c05384
- [12] S. Ljunggren, J.C. Eriksson, *Colloids Surf. A*, **129-130**, 151 (1997). DOI: a10.1016/S0927-7757(97)00033-2