

УДК 541.16:541.8:541.651

ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель

Ключевые слова: термодинамический параметр; нанодиапазон; энергия Гельмгольца и Гиббса.

Получены аналитические зависимости первого и второго начал термодинамики, учитывающие эффективный размер частиц вещества в наноразмерном диапазоне. С его использованием преобразованы соответствующие выражения для свободной энергии Гельмгольца и Гиббса и уточнено уравнение Гиббса – Дюгема. Постулируется, что размер частиц вещества выступает в роли термодинамического параметра.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно [1–3], состояние системы полностью определено, если заданы ее термодинамические параметры. Применительно к системам, в которых протекают процессы, связанные с изменением количества и природы вещества, в классической термодинамике к параметрам состояния относят температуру, давление, объем, количество и природу реагентов, электростатические характеристики и др. При этом не все термодинамические параметры независимы. Система, имеющая m степеней свободы, связана с окружающей средой посредством m -типов взаимодействий. Среди m таких параметров как минимум два взаимозависимы, остальные могут оставаться независимыми. Взаимозависимы, например, обобщенные силы, давление или температура и обобщенные координаты, соответственно объем и энтропия [4].

В настоящее время в связи с быстрым развитием наноматериаловедения принципиальное значение при разработке теоретических представлений начинает играть учет влияния эффективного размера реагирующих частиц (r). Иначе говоря, важно, учтена величина r как термодинамический параметр или нет. И если «да», то каким образом.

Согласно ранним представлениям [5], поддержанным академиком В.А. Кирилиным, термодинамика изучает только тела конечных, не элементарно малых размеров. Но в этом утверждении не определено, что автор понимает под «элементарно малым размером». Очевидно, это элементарно малый размер самой системы, т. к. процессы с большими скоплениями частиц молекулярных размеров, несомненно, описываются закономерностями термодинамики. Правда, и здесь остается неясность – какая совокупность элементарных частиц для этого достаточна.

По [5], основные физические и химические свойства тел не зависят от их размеров, правда, если «исключить из рассмотрения чрезвычайно малые крупинцы вещества». Но и здесь имеется неясность, обусловленная отсутствием определения понятия «пределный размер частиц». Кроме того, и, что особенно важно, этому подходу противоречит большое количество экспериментальных фактов [6–8]. Попутно, помимо ска-

занного, отметим, что существенно раньше вопросы связи свойств вещества с размером поднимались в [9–12].

Несколько слов о предмете термодинамика. Согласно [13], им является область явлений, в которых существенную роль играют теплота и температура. Имеется в виду [13] термодинамика С. Карно, Б. Клапейрона, Р. Клаузиуса, Р. Майера, У. Кельвина, Дж. У. Гиббса, Г. Гельмгольца, П. Дюгема.

Классическая термодинамика представлена большим количеством разделов [14]: термодинамика газов (идеальных и реальных), фазовых переходов, растворов, термодинамика электрохимических систем и т. д. Вместе с тем нельзя игнорировать и большое количество экспериментальных данных, указывающих на связь термодинамических параметров с эффективным размером частиц вещества [6–14].

Впервые вопрос об эффективном размере частиц r как термодинамическом параметре поставлен в [15]. Одновременно возникает вопрос, к каким параметрам его следует относить, т. к. в первом приближении он не является ни интенсивным, ни экстенсивным, особенно если учесть, несомненно, полидисперсный характер наночастиц вещества и их различия в структуре, например, в виде малоатомных поверхностных кластеров. Такая ситуация обусловлена большим вкладом флуктуаций в их образование и развитие.

Несомненно лишь, что эти вопросы относятся к компетенции раздела «термодинамика нанодисперсного состояния вещества».

Однако с позиций химической термодинамики, а только о ней далее пойдет речь в настоящей статье, необходимо выбрать такую характеристику вещества, претерпевающего количественные и качественные изменения в процессе химического взаимодействия, с которой связаны многие или точнее подавляющее большинство термодинамических показателей, и которая, в свою очередь, является функцией эффективного размера частиц. В качестве такой характеристики, на наш взгляд, целесообразно использовать химический потенциал вещества (μ), который в заданных условиях и при микроскопических размерах частиц ($r > 100$ нм) является константой. Выбор подобной величины r обусловлен тем, что за нее обычно принимается верхний

предел частиц нанодисперсного диапазона, независимо от их агрегатного состояния.

Исходя из сказанного, для i -го вещества имеет место зависимость:

$$\mu_i(r) = \mu_{i,\infty} + f_i(r), \quad i = \overline{1 \dots k}, \quad (1)$$

где $\mu_i(r)$ и $\mu_{i,\infty}$ – соответственно химический потенциал i -го вещества с частицами эффективного размера r и массивными частицами при неизменных остальных заданных условиях. Функция $f_i(r)$ интегрально учитывает концентрацию или давление, величину поверхностного натяжения и другие характеристики вещества.

Целью настоящей работы явилось получение ряда аналитических зависимостей, учитывающих эффективный размер частиц как термодинамический параметр.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

Проанализируем с рассматриваемых позиций аналитические зависимости первого и второго начал термодинамики. Начнем с определения первого начала. В случае массивных систем в простейшем варианте соблюдается зависимость:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2)$$

Применительно к работе расширения уравнение (2) принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (3)$$

Полагая, что в системе помимо механической работы имеет место превращение вещества, зависимость (3) трансформируется в (4):

$$\delta Q = dU + pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (4)$$

где $\mu_i = \text{const}$ – химический потенциал i -го вещества, имеющий ясный физический смысл.

Однако при постоянстве избранного стандартного состояния химический потенциал вещества постоянен только в случае массивных частиц. Примем, что в наноразмерной области дисперсности вещества при прочих неизменных условиях μ является функцией эффективного размера частиц. Это связано с изменением их энергетического состояния. С учетом уравнений (1) и (4) зависимость (5) принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV + \sum_{i=1}^k [\mu_{i,\infty} + f_i(r)] dn_i \quad (5)$$

и существенно усложняется, т. к. вкладом $f_i(r)$ пренебречь нельзя. Иначе говоря, работа химического превращения, несомненно, зависит от эффективного размера частиц.

Учтя второе начало термодинамики, можно записать в случае массива вещества

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (6)$$

Тогда при $V = \text{const}$ и $n_i = \text{const}$ имеем широко известные равенства [16]:

$$(\partial U / \partial S)_{V,n} = T;$$

$$(\partial U / \partial V)_{S,n_i} = -P;$$

$$(\partial U / \partial n_k)_{S,V,n_{i \neq k}} = \mu_k.$$

В случае наноразмерных частиц вещества картина вновь существенно меняется, т. к. уравнение (6) с учетом (1) принимает вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k [\mu_{i,\infty} + f_i(r)] dn_i; \quad (7)$$

$$(\partial U / \partial n_k)_{S,V,n_{i \neq k}} = \mu_{k,\infty} + f'_k(r), \quad (8)$$

т. е. изменение внутренней энергии системы зависит от размера частиц любого из взаимодействующих веществ или всех их одновременно. Не исключено и возможное их взаимовлияние как синергетическое, так и антагонистическое.

Все те же зависимости характерны для свободной энергии Гельмгольца (F) и Гиббса (G). В случае массивного вещества

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (9)$$

$$(\partial F / \partial V)_{T,n_i} = -p; \quad (\partial F / \partial T)_{V,n_i} = -S$$

$$\text{и } (\partial F / \partial n_i)_{T,V} = \mu_i.$$

Для нанодисперсного вещества с учетом уравнения (9)

$$(\partial F / \partial n_i)_{T,V,n_{i \neq k}} = \mu_{k,\infty} + f_k(r). \quad (10)$$

В случае свободной энергии Гиббса

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

когда

$$(\partial G / \partial P)_{T,n_i} = V; \quad (\partial G / \partial T)_{P,n_i} = -S$$

$$\text{и } (\partial G / \partial n_i)_{T,P} = \mu_i,$$

вновь для нанодисперсных частиц с учетом уравнения (1) имеем:

$$(\partial G / \partial n_k)_{T, p, n_{i \neq k}} = \mu_{k, \infty} + f_k'''(r). \quad (11)$$

Если величина $\sum_{i=1}^k [\mu_{k, \infty} + f_k(r)]$ отрицательна, то

при переходе к наноразмерному веществу возможно изменение знака ΔG и протекание реакции, термодинамически запрещенных в случае массивных реагентов.

Все то же самое касается и уравнения Гиббса – Дюгема, имеющего для массива вид [16]:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (12)$$

Для нанодисперсного вещества зависимость (12) преобразуется к виду:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d[\mu_{i, \infty} + f_i(r)] = 0. \quad (13)$$

Сделаем одно замечание. Оно относится к виду функции $f(r)$. Как ранее указывалось, согласно [17], в случае малых эффективных размеров частиц ее нельзя выразить одним членом (не включающим r). Исходя из этих соображений, в первом приближении функция $f(r)$ представляет собой одночлен¹.

Интересное решение вопросов наноразмерности предложено в [15]. Авторы этой работы постулировали, что поверхностная энергия является функцией дисперсности частиц и наличия дефектов. А связь концентрации вакансий с эффективной величиной r передается зависимостью:

$$C_r = C_{\infty} \exp[(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)], \quad (14)$$

где C_r и C_{∞} – соответствующие средние концентрации вакансий в частицах с параметром r и в массивном образце, σ – поверхностное натяжение, ΔV – изменение объема при замене атома вакансией, k_B – константа Больцмана. Остальные обозначения общепринятые.

Вслед за [15], с учетом развитых авторами представлений (уравнение 14), зависимости $f(r)$ можно придать вид:

$$f(r) = \{k_k [C_{\infty} \exp(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)]\}/r. \quad (15)$$

Все члены уравнения (14) определены ранее, кроме k_k . Сделаем это позже.

Пусть $f(r) = k_k C_r / r$. Тогда

$$\mu_r = \mu_{\infty} + \{k_k [C_{\infty} \exp(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)]\}/r. \quad (16)$$

С учетом (15) уравнение (7) приобретает вид:

¹ В ряде случаев предлагается двухпараметрическое соотношение с константами C_1 и C_2 $\frac{T_r}{T_{\infty}} = 1 - \frac{C_1}{r} + \frac{C_2}{(r)^{1/3}}$ [18, 19].

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k (\mu_{\infty} + \{k_k [C_{\infty} \exp(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)]\}/r) dn_i.$$

Аналогично модифицируются уравнения (10), (11), (12).

Зависимость (15) целесообразна, если возможен учет величины поверхностного натяжения. В случае точечных кластеров σ заменяется избыточной удельной энергией (W) точечного контакта [4]. Тогда уравнение (15) приобретает вид:

$$f(r) = \{k_k [C_{\infty} \exp(W/r)(\Delta V/k_B T)]\}/r. \quad (17)$$

В (15) и (16) величина k_k – коэффициент корреляции, принимающий значения -1 и $+1$ в зависимости от характера изменения того или иного термодинамического параметра со структурой объекта и его эффективного размера [7].

Рассмотрим графический вид зависимости (16). По существу, рассмотрение сводится к выяснению величины вклада переменного слагаемого правой части уравнения (16). Дело в том, что в случае массивных частиц ($r > 100$ нм) $\mu_{r,i} = \mu_{\infty,i}$ и, следовательно, величина искомого члена уравнения (16) стремится к нулю, либо в общем случае мала, и ею можно пренебречь. Однако в пределах общепринятого нанointервала нанодисперсного вещества с уменьшением эффективной величины r его вклад, из самых общих соображений, должен возрастать.

Рассмотрим графический вид функции (15) в двух возможных вариантах.

Пусть $C_{\infty} = \text{const}$; $\sigma = \text{const}$; $\Delta V = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Легко показать, что при сделанных допущениях функция $f(r)$ сводится к виду:

$$f(r) \approx \frac{1}{r} e^{a/r}. \quad (18)$$

Ее график в общем случае имеет вид, представленный на рис. 1.

На кривой, представляющей вид функции $f(r)$, можно выделить три участка:

а) участок АБ, на котором основной вклад вносит член $e^{a/r}$ и, следовательно, величина функции $f(r)$, химический потенциал нанодисперсного вещества экспо-

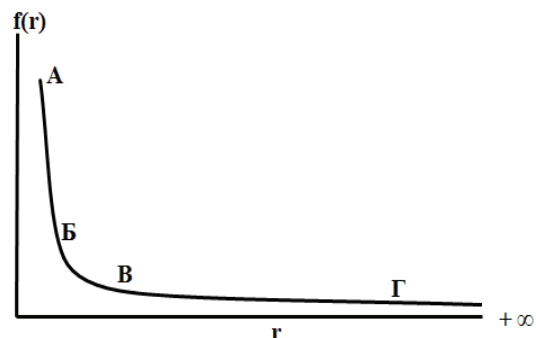


Рис. 1. График функции (18)

нentially изменяется снижением эффективной величины r . Естественно, в этом случае, при прочих равных условиях, величина μ_r повышается, если $k_k = 1$, либо снижается (при $k_k = -1$), а $\mu_{r,i} \neq \mu_{\infty,i}$. Причем достаточно быстро $\mu_{r,i}$ становится существенно больше (меньше) $\mu_{\infty,i}$;

б) на участке БВ вклады экспоненты и величины $1/r$ (гиперболическая зависимость) соизмеримы, ни одним из них нельзя пренебречь и вновь $\mu_{r,i} > \mu_{\infty,i}$, причем разность $\Delta\mu_i = \mu_{r,i} - \mu_{\infty,i}$ невелика по абсолютной величине;

в) наконец, на участке ВГ экспонента быстро стремится к 1, превалирует влияние гиперболического множителя, $\mu_{r,i}$ становится близким $\mu_{\infty,i}$, и влиянием нанодисперсности, т. е. возможным наличием энергетического наноразмерного эффекта, можно пренебречь.

Однако из литературных данных следует, что величина поверхностного натяжения зависит от r [9, 17], снижаясь с уменьшением эффективного параметра частиц. Поэтому рассмотрим второй случай, когда $\sigma = f(r)$, а функция $f(r)$ приобретает вид:

$$f(r) = C_{\infty} \exp\left[\left(\frac{2\sigma_{\infty} - k_1}{r}\right)(\Delta V / k_B T)\right] / r. \quad (19)$$

В этом случае уравнение (19) сводится к виду:

$$f(r) \approx \frac{1}{r} e^{b/r + c/r^2}. \quad (20)$$

График зависимости (20) представлен на рис. 2.

Участок АБ описывается экспоненциальной зависимостью:

$$f(r) = e^{b/r + c/r^2}. \quad (21)$$

А так как вклад члена c/r^2 в показателе степени экспоненты со снижением r возрастает существенно быстрее, чем b/r , то вкладом b/r в области малых r в выражении (21) можно пренебречь, а зависимость упростить до вида:

$$f(r) = e^{c/r^2}. \quad (22)$$

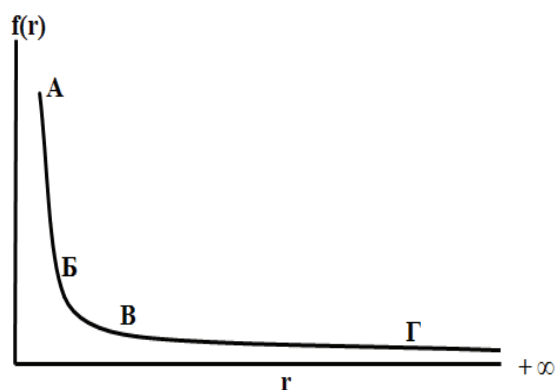


Рис. 2. График функции (20)

Естественно, в этом случае $\mu_{r,i} > \mu_{\infty,i}$ или $\mu_{r,i} < \mu_{\infty,i}$ ($k_k = -1$).

На участке ВГ превалирует влияние множителя $1/r$ (гиперболическая зависимость) и $\mu_{r,i}$ приближается к $\mu_{\infty,i}$ обратно пропорционально r со всеми вытекающими последствиями.

Таким образом, в том и в другом случаях при подобном частном подходе есть некоторая переходная область БВ, в которой при уменьшении r происходит переход от массивного состояния вещества к его нанодисперсному состоянию, в котором возможно при наличии соответствующих внешних возмущений проявление энергетического наноразмерного эффекта, величина которого будет функцией r .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы, протекающие внутри систем с участием частиц наноразмерного диапазона, а также их взаимодействие с внешней средой требуют разработки нового раздела термодинамики – термодинамики наноструктурированного состояния, который иногда называют нанотермодинамикой. Этот раздел тесно примыкает к термодинамике конденсированного состояния, но его принципиальное отличие в том, что в нем в качестве дополнительного параметра состояния учитывается эффективный размер частиц, вклад которого в случае макро- и микрообъектов пренебрежимо мал. Такой подход приводит к значительному усложнению аналитических выражений термодинамики, но без его развития практически немислима дальнейшая разработка научных основ наноматериаловедения и нанотехнологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. Курс физической химии. М.: Госнаучтехиздат, 1963. Т. 1. 624 с.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И., Серпинский В.В., Буркат Т.М., Ганелина Е.Ш., Лобов Б.И. Физическая и коллоидная химия. М.: Просвещение, 1986. 403 с.
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н., Васильев В.Н., Киселева В.Л., Белоногов К.Н., Гостикин В.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1995. Т. 1. 512 с.
4. Леонова В.Ф. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1968. 158 с.
5. Путилов К.А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
6. Вяликалис А.Ю. Термодинамические аспекты стабильности растворов химического осаждения металлов // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 12. С. 1770-1773.
7. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.
8. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Еланичев А.И., Конев Д.В. Нанокompозиты металл – ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
9. Щербаков Л.М. О поверхностном натяжении твердого тела на границе раздела с собственным расплавом // Коллоидный журнал. 1961. Т. 23. С. 215-220.
10. Стребеико П.Э. О влиянии измельчения на температуру перехода. М.: ИОНХ АН СССР, 1939. 257 с.
11. Средзиевский Б. // Журнал русского физико-химического общества. Ч. Физика. 1883. Т. 15. № 1. С. 39-45.
12. Helmholtz R. // Ann. Phys. 1886. В. 27. № 5. С. 508-515.
13. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 295 с.
14. Эверст Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 299 с.
15. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.П., Григорьев Л.К., Кузлин Р.Н. О роли разменного фактора в сдвиге химического равновесия // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114-1116.
16. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика (от тепловых двигателей до диссипативных структур). М.: Мир, 2009. 461 с.

17. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. С. 388-391.
18. Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1578-1582.
19. Апостолова Е.С., Тихонов А.П. Максимальная величина размерного эффекта и его проявление в термодинамических свойствах наносостояния вещества // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1896-1901.

Поступила в редакцию 29 февраля 2012 г.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V. THERMODYNAMIC PROBLEMS OF NANO SYSTEMS

Analytic dependences of 1 and 2 thermodynamic laws taking into account the effective dimensions of the substance particles in nano dimensional range have been obtained. Corresponding dependences for Helmholtz and Gibbs free energies have been changed and Gibbs-Duhem equation have made more precise. It is postulated that the dimension of the substance particles plays the role of thermodynamic parameter.

Key words: thermodynamic parameter; nano range; Helmholtz and Gibbs energy.