

Задача 5. Наночастицы и нанофазы

Решение

1) Давление насыщенного пара над сферической каплей, p^* , определяется уравнением

$$G_{\text{жид}}^* = G_{\text{жид}} + 2\sigma V/r = G_{\text{пар}}^0 + RT \ln p^*$$

Сравним это уравнение с соотношением (1)

$$G_{\text{жид}} = G_{\text{пар}} = G_{\text{пар}}^0 + RT \ln p \quad (1)$$

Получаем

$$2\sigma V/r = RT \ln(p^*/p) \quad (3)$$

$$p^* = p \exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right) \quad (4)$$

Соотношение (4) позволяет рассчитать отношение давлений p^*/p над каплей и макрофазой, соответственно. Зная p из условия задачи, определим значения p^* .

$$\text{Радиус 1 мкм: } p^* = 3.15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-6} \cdot 8.314 \cdot 298}\right) = 3.15 \cdot 10^{-2} \text{ бар}$$

$$\text{Радиус 1 нм: } p^* = 3.15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-9} \cdot 8.314 \cdot 298}\right) = 8.97 \cdot 10^{-2} \text{ бар}$$

Для расчета минимального размера капли решаем неравенство:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right) &\leq 1.01, \\ \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{r \cdot 8.314 \cdot 298}\right) &\leq 1.01 \\ r &\geq 1.05 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 105 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Радиус капли 105 нм можно считать минимальным радиусом макрофазы.

Число молекул воды N в капле радиусом $r = 105$ нм можно рассчитать по формуле

$$N = \frac{4\pi r^3}{3V} N_A,$$

Здесь $V = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ – мольный объем воды, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро.

$$N = \frac{4\pi \cdot (1.05 \cdot 10^{-7})^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.62 \cdot 10^8$$

2) Максимальный возможный радиус капли равен радиусу нанотрубки. Поскольку максимальный радиус капли отвечает минимальному давлению насыщенного пара, необходимо рассчитать давление насыщенного пара именно над каплей радиусом 0.75 нм (половина диаметра нанотрубки). Используя данные из условия задачи и уравнение (4), получаем:

$$p^* = 1.38 \cdot 10^{-3} \exp \left(\frac{2 \cdot 0.484 \cdot \frac{200.5}{13.5} \cdot 10^{-6}}{0.75 \cdot 10^{-9} \cdot 8.314 \cdot 400} \right) = 0.440 \text{ бар},$$

т.е. давление приблизительно в три раза выше, чем над макрофазой ртути.

3) Обозначим температуру кипения диспергированного бензола T^* . При этой температуре давление насыщенного пара p^* равно атмосферному, то есть 1 бар. Следовательно,

$$\ln p^*(T^*) = \ln \frac{p^*(T^*)}{p(T^*)} + \ln p(T^*) = 0.$$

Подставляя сюда уравнение (4), находим:

$$\frac{2\sigma V}{rRT^*} - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^*} + \text{const} = 0$$

Значение константы можно определить из температуры кипения бензола:

$$\ln p(T_{\text{кип}}) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{б}}} + \text{const} = 0;$$

$$\text{const} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}}$$

Отсюда

$$\frac{2\sigma V}{rRT^*} - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^*} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}} = 0;$$

$$T^* = T_{\text{кип}} \left(1 - \frac{2\sigma V}{\Delta H_{\text{исп}} r} \right) = 353.3 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot 0.021 \cdot \frac{78}{0.814} \cdot 10^{-6}}{30720 \cdot 5 \cdot 10^{-8}} \right) = 352.4 \text{ К}$$

4) Энергия Гиббса жидкости А в капле отличается от энергии жидкости А в макрофазе (см. уравнение 2). Переход к нанofазе увеличивает энергию Гиббса вещества А. Увеличение энергии Гиббса А приводит к уменьшению двух из перечисленных констант: температуры кипения при атмосферном давлении и константы равновесия химической реакции, если А – продукт.

Уменьшение температуры кипения было продемонстрировано в ответе на вопрос 3. Константа равновесия реакции K связана со стандартной энергией Гиббса реакции ΔG_r^0 :

$$RT \ln K = -\Delta G_r^0 = -(G_{\text{прод}}^0 - G_{\text{реак}}^0)$$

$G_{\text{прод}}^0, G_{\text{реак}}^0$ – молярные энергии Гиббса продуктов и реагентов, соответственно. Если $G_{\text{прод}}^0$ растёт, константа равновесия K уменьшается.