

УДК 536.652

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ. ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ

© 2023 г. А. Г. Кузмишев, М. А. Шебзухова*, К. Ч. Бжихатлов

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, Россия

*E-mail: sh-madina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В рамках термодинамической теории фазовых равновесий в дисперсных системах получены размерные зависимости скачков энтропии и теплоты плавления частиц (в том числе нанометрового диапазона) при строгом и последовательном учете поверхностных явлений при подходе с разделяющими поверхностями. Рассмотрение проведено при учете размерных зависимостей молярного объема, температуры плавления и межфазного натяжения. По полученным соотношениям выполнены расчеты для сферических наночастиц натрия и олова. Из них следует уменьшение энтропии и теплоты плавления с уменьшением размера наночастиц. Результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными.

DOI: 10.31857/S0040364423050095

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся исследования по установлению размерных зависимостей физико-химических характеристик наночастиц и наносистем. Особый интерес возник к атомным и молекулярным процессам, которые происходят в дисперсных частицах или высокодисперсных системах, где структурные элементы, т.е. фазы имеют размеры до 100 нм. На сегодня наиболее изученными являются размерные зависимости температуры фазового перехода и температуры плавления наночастиц. Так, к настоящему времени предложено достаточно много уравнений зависимости температуры плавления наночастиц, которые получены в рамках термодинамики, электронной теории и квантовомеханических представлений. Здесь не приводится обзора работ, посвященных исследованиям температуры плавления, так как целью данной работы является рассмотрение влияния размера на другие важнейшие характеристики фазового перехода, а именно, на калорические величины, к которым относятся скачки энтропии и теплоты плавления.

Анализ литературы показывает, что изучению зависимости энтропии плавления от размера посвящено заметно меньшее число работ по сравнению с другими теплофизическими характеристиками. Ряд авторов обращались к размерной зависимости энтропии плавления в связи с изучением влияния размера на теплоту фазового перехода. В [1] очень коротко затрагивается поведение энтропии канонического и микроскопического ансамбля.

В работах [2–4] для энтропии плавления $S_{\alpha\beta}$ предложено выражение

$$\frac{S_{\alpha\beta}(D)}{S_{\alpha\beta}} = 1 - \left(\frac{D}{D_0} - 1 \right)^{-1},$$

где D – диаметр частицы, $D_0 = 6h$, h – атомный диаметр. В [4] приводится еще одно выражение для энтропии плавления в виде

$$\frac{S_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta\infty}} = 1 + \frac{3R}{2S_{\alpha\beta\infty}} \ln \frac{T}{T_m},$$

$$\frac{T}{T_m} = 1 - 2(1-q) \frac{D_0}{D + D_0},$$

где R – универсальная газовая постоянная; q – отношения координационных чисел поверхности и объема; D_0 – диаметр, при котором все атомы расположены на поверхности наночастицы. Величина D_0 в [4] трактуется и рассчитывается иначе по сравнению с работами [2, 3]. В отечественных работах [5, 6] величина $2D_0$ трактуется как минимальный размер частицы, при котором отсутствуют структурные различия между твердым телом и жидкостью. При этом D_0 соответствует размеру, при котором различия энтальпии и энтропии макроскопической фазы и дисперсной частицы равны нулю [5]. В [6] вместо D_0 используется радиус частицы D_0 , при котором ее свойства не отличаются от свойств массивного материала.

В работе [7] предложена методика расчета размерной зависимости ряда свойств твердых наночастиц, среди которых есть и энтропия плавления.

ния. Авторы [7] вводят параметр, характеризующий форму частицы в виде $x = S_1/S$, где $S = 4\pi R^2$ – площадь поверхности наночастицы сферической формы радиусом R , S_1 – площадь наночастицы несферической формы с тем же объемом, при котором она имела бы сферическую форму радиусом r . Другим параметром, фигурирующим в теории, является релаксационный фактор γ со значениями в интервале от 0 до 1, который характеризует соотношение чисел связей атома на поверхности и в объеме образца.

Для расчета энтропии плавления наночастицы авторы [7] исходят из известного выражения для вибрационной энтропии плавления массивных образцов, взятого из работы [8]. Формула записывается для наночастицы сферической формы в виде [8]

$$\Delta S_c(r) = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T_m(r)}{c} \right),$$

где c – постоянная, T_m – температура плавления наночастицы. Тогда для энтропии плавления получается выражение [7]

$$\Delta S_{\alpha\beta}(r) = S_{\alpha\beta\infty} + \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T_{\text{пл}}(r)}{T_\infty} \right). \quad (1)$$

Для выражения под логарифмом в правой части (1) используется зависимость

$$T(r) = T_\infty \left(1 - \gamma \frac{N}{n} \right),$$

где N/n – отношение количества поверхностных атомов к общему количеству атомов в наночастице. Для данного отношения в [7] приводятся выражения для случаев сферической, тетрагональной, гексагональной и октаэдрической форм частиц. Значения N и n для ряда металлов и соединений приводятся в [9] и используются в [7] для расчетов искомой размерной зависимости энтропии плавления. Необходимо отметить, что во всех случаях энтропия плавления монотонно уменьшается с уменьшением размера наночастицы.

В [10] для предсказания влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления предложена модифицированная формула на основе модели Кумара и Шармы [11]. Авторами [10] получены следующие формулы:

$$S_{mn} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln \left(1 - \frac{2d}{\eta D} \right),$$

$$H_{mn} = H_{mb} + \frac{3RT_{mb}}{2} \left[\ln \left(1 - \frac{2d}{\eta D} \right) \right] \left(1 - \frac{2d}{\eta D} \right).$$

Здесь S_{mn} , H_{mn} – соответственно энтропия и энтальпия плавления наночастиц; S_{mb} , H_{mb} – аналогичные величины для массивных кристаллов, D – размер наночастицы, η – фактор атомной упаковки соответствующей кристаллической структу-

ры, d – атомный диаметр. Расчеты выполнены для частиц олова, серебра, меди и индия. Значения энтропии и энтальпии плавления снижаются по мере уменьшения размера нанокристаллов. Получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными.

В отечественной школе физиков хотелось бы отметить группу профессора В.М. Самсонова, которая активно занимается данной проблемой [12–14]. Так, в работе [12] на основе температурной зависимости внутренней энергии получены размерные зависимости теплоты плавления нанокластеров Cu, Au, Al и Co в рамках метода Монте-Карло. При этом взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта. Показано, что теплота плавления снижается с уменьшением размера наночастицы.

Настоящая работа является продолжением исследований размерных зависимостей теплофизических свойств наночастиц [15]. Она посвящена рассмотрению размерной зависимости скачков энтропии и теплоты при плавлении дисперсных частиц, в том числе нанометрового диапазона, в рамках современной термодинамической теории фазовых равновесий в дисперсных системах при строгом и последовательном учете поверхностных явлений в рамках подхода с разделяющими поверхностями. Данный подход особенно важен в случаях, когда дисперсная частица и дисперсионная среда способны к взаимному фазовому превращению. При этом метод разделяющей поверхности позволяет строго сформулировать задачу и проследить всю область состояний малого объекта. Также удастся корректно учесть капиллярные эффекты, имеющие место при дроблении фаз. К ним относится объемно-поверхностный процесс, в результате которого все большая часть системы переходит в состояние поверхностного слоя. Другой капиллярный эффект, который имеет место при диспергировании фаз, приводит к изменению состояния поверхностного слоя и объемных фаз, а также к изменению условий равновесия между ними. Еще один эффект при диспергировании, который надо принимать во внимание, связан с изменениями и взаимозависимостями поверхностных слоев. Все эти эффекты учитываются в рамках представлений о разделяющей поверхности.

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОСТОЯНСТВЕ ДАВЛЕНИЯ В МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Зависимости энтропии и теплоты плавления от размера в однокомпонентной системе можно наблюдать при различных физических условиях, таких как постоянство давления в одной из фаз, постоянство температуры или размера дисперсной частицы, диспергированной в матрице, и т.д.

[16]. Рассмотрим размерную зависимость скачка энтропии при α - β -фазовом переходе при условии постоянства давления в макроскопической фазе. При этом данная однокомпонентная система, состоящая из твердой частицы сферической формы (α -фаза) и макроскопической жидкой β -фазы, находится в равновесном состоянии. В качестве разделяющей поверхности выбрана в пределах переходного слоя между фазами поверхность натяжения r , положение которой определяется условием $(d\sigma/dr) = 0$. В таком случае поверхностное натяжение равно работе образования единицы поверхности. Соотношения, которые связывают основные параметры состояния в данной системе, имеют вид [17]

$$\omega d\sigma + (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)})dT + (\nu^{(\alpha)} - \bar{\alpha}\nu^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} - \bar{\beta}\nu^{(\sigma)}dP^{(\beta)} = 0, \quad (2)$$

$$(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})dT - \nu^{(\beta)}dP^{(\beta)} + \nu^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0, \quad (3)$$

$$dP^{(\alpha)} - \frac{2}{r}d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2}dr = 0. \quad (4)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение на границе сосуществующих фаз; r – радиус поверхности натяжения; P – давление; T – температура; S , ν , ω – молярные энтропия, объем и площади поверхности; $\nu_{\alpha}^{(\sigma)}$, $\nu_{\beta}^{(\sigma)}$ – части объема поверхностного слоя, расположенные соответственно со стороны фаз α и β , которые связаны соотношениями $\bar{\alpha} = \nu_{\alpha}^{(\sigma)}/\nu^{(\sigma)}$, $\bar{\beta} = \nu_{\beta}^{(\sigma)}/\nu^{(\sigma)}$, $\bar{\alpha} + \bar{\beta} = 0$.

Из условий (2)–(4) и с учетом $P^{(\beta)} = \text{const}$ следует формула, которая выражает связь между энтропией плавления и температурой плавления [16]:

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = 2\sigma\omega\nu^{(\alpha)} \times \left\{ S^{(\alpha \rightarrow \beta)} \left[\omega + \frac{2}{r} \left(\nu_{\beta}^{(\sigma)} - \nu_{\alpha\sigma} \frac{S^{(\alpha \rightarrow \sigma)}}{S^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \nu^{(\alpha)} \right) \right] r^2 \right\}^{-1}, \quad (5)$$

где $S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\alpha)} - S^{(\beta)}$ – энтропия фазового перехода, т.е. искомая величина; $S^{(\alpha \rightarrow \sigma)} = S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}$, $\nu_{\alpha\sigma} = \nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}$.

Для того чтобы найти величину $\nu_{\beta}^{(\sigma)}$, входящую в (5), введем в рассмотрение параметр Толмена как разность радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности r_e и поверхности натяжения r : $\delta = r_e - r$. Тогда, используя [18], имеем для частицы сферической формы

$$\nu_{\beta}^{(\sigma)} = \left(\frac{\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} \right) \nu^{(\beta)} + \delta\omega \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right). \quad (6)$$

Используя (2)–(6), получаем для искомой величины $S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$

$$S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \frac{2\sigma\nu^{(\alpha)}}{r^2 \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + (\rho_v - \rho_s) \frac{\nu^{(\alpha)}}{\omega} \right] \right\}} \times \left(\frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}^{-1}, \quad (7)$$

где

$$\rho_s = (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}) / (S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}),$$

$$\rho_v = (\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}) / (\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}).$$

Необходимо заметить, что в выражении (7) величины σ , $\nu^{(\alpha)}$, ω , ρ_v , ρ_s , T и δ зависят от r .

Численные оценки ρ_v и ρ_s показывают их слабую зависимость от размера, поэтому, как следует из термодинамики плоских поверхностей [16], для разности данных величин можно принять

$$\rho_v - \rho_s \approx \Delta\rho_{\infty} = \frac{\omega_{\infty}}{\Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{\infty}, \quad (8)$$

где индекс ∞ показывает принадлежность величин к макроскопическому состоянию, которое соответствует $r \rightarrow \infty$.

Для размерной зависимости поверхностного натяжения при условии $P^{(\beta)} = \text{const}$ можно использовать уравнение из работы [18], а для размерной зависимости молярного объема соотношение

$$\nu^{(\alpha)}(r) = \frac{\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{1 + \frac{2\alpha_v}{r}},$$

где $\sigma_{\infty}^{(\alpha)}$ – поверхностное натяжение α -фазы на плоской границе с собственным паром, α_v – коэффициент линейного расширения, который можно найти с использованием соотношения

$$\alpha_v = \frac{3\alpha_{\infty}T_{\infty}}{2N_0^{1/3}} \left(\nu_{\infty}^{(\alpha)} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

Аналогично (8) индекс ∞ в (9) соответствует $r \rightarrow \infty$, T_{∞} – температура фазового перехода, N_0 – число Авогадро.

Молярная площадь поверхности ω может быть найдена с использованием $\nu^{(\alpha)}$. При этом целесообразнее находить отношение данных величин, т.е. $\nu^{(\alpha)}/\omega$, которое непосредственно фигурирует в (7):

$$\frac{\nu^{(\alpha)}(r)}{\omega(r)} \approx \frac{n}{N_0^{1/3}} \left(1 - \frac{\Delta D}{D} \right) \left(\nu^{(\alpha)}(r) \right)^{1/3},$$

где $\Delta D/D$ – скачок плотности при α - β -фазовом переходе, n – число монослоев в переходном слое.

Для нахождения производных $(dT/dr)_{r^{(\beta)}}$ и $(d\sigma/dr)_{r^{(\beta)}}$ можно воспользоваться зависимостями

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta_p}{r}}, \quad (10)$$

$$T(r) = T_\infty \left(1 - \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{r \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где $\delta_p = \delta + \Delta\delta$, $\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ – теплота фазового перехода для макроскопического случая.

Для $\Delta\delta$ воспользуемся соотношением

$$\Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)} T_\infty}{\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty. \quad (12)$$

Отметим, что выражение (10) является аналогом формулы Толмена. Оно довольно часто используется на практике [17, 18], например, по размерной зависимости температуры плавления и выводится из точного дифференциального уравнения при больших размерах и постоянстве температуры [16]. Выражение (11) выводится при тех же предположениях, при которых выводится известное уравнение Гиббса–Томсона для размерной зависимости температуры плавления.

С учетом (10) и (11) из (7) можно получить искомое выражение при условии постоянства давления в массивной β -фазе

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \times \left[\left(1 + \frac{2\delta_p}{r} \right) \left(1 + \frac{2\alpha_v}{r} \right) \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \right]^{-1}. \quad (13)$$

Совместимое с (12) соотношение для размерной зависимости теплоты фазового перехода имеет вид

$$\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \times \left[\left(1 + \frac{2\delta_p}{r} \right) \left(1 + \frac{2\alpha_v}{r} \right) \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \right]. \quad (14)$$

Из полученных соотношений (13) и (14) следует уменьшение искомых калорических величин при уменьшении радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц, в том числе нанометрового размера.

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ЗАДАННОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ

Данную задачу можно решать и для системы с заданной степенью дисперсности, т.е. при $r = \text{const}$.

Исходными также являются выражения (2)–(4), из которых получаем

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \frac{(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s) \right]} \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT} \right)_r. \quad (15)$$

Для макроскопической фазы можно допустить, что $(dP^{(\beta)}/dT)_r \approx (dP^{(\beta)}/dT)_\infty$. Также примем, что

$$\frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \frac{S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \approx \frac{v_\infty^{(\sigma)} - v_\infty^{(\alpha)}}{v_\infty^{(\beta)} - v_\infty^{(\alpha)}} - \frac{S_\infty^{(\sigma)} - S_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}}.$$

Данное допущение уже использовалось при рассмотрении макроскопической фазы с постоянным давлением. С учетом изложенного имеем

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{\Delta\delta}{\delta} \right]}.$$

Теплота фазового перехода системы с заданной степенью дисперсности и постоянной температурой равна

$$\Delta H_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} T.$$

Обратим внимание на знак знаменателя в выражении (15). Он определяется в соответствии с выражением (8) знаком температурного коэффициента межфазного натяжения $(d\sigma/dT)_\infty$. При продолжении линии плавления в однокомпонентной системе в область температур ниже тройной точки по [19] межфазное натяжение проходит через максимум на границе кристалл–жидкость. Следовательно, в соответствии с теоремой Нернста, имеет место уменьшение скачка энтропии, что приводит к положительному знаку $(d\sigma/dT)_\infty$. При высоких же температурах (выше температуры тройной точки) температурный коэффициент становится отрицательной величиной в связи с ростом амплитуды колебаний атомов. В соответствии с таким поведением $(d\sigma/dT)_\infty$ меняет знак в выражении (8) и $\Delta\delta$ – в (15).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

По формуле (13) выполнены расчеты размерной зависимости энтропии плавления наночастиц олова. Для расчета параметра Толмена δ можно воспользоваться методом, предложенным в [20, 21]. При расчете $\Delta\delta$ по формуле (12) знак данной величины зависит от температурного коэффициента межфазного натяжения. В данном случае температурный коэффициент межфазно-

Размерная зависимость теплоты плавления наночастиц $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$, Дж/моль

Нано-частица	r , нм									
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Na	1224	1806	2167	2307	2373	2425	2517	2556	2571	2578
Sn	3983	5276	6062	6359	6498	6603	6795	6883	6921	6938

го натяжения является положительной величиной ($0.1 \text{ мДж/м}^2 \text{ К}$) [22]. Значения теплоты плавления для макроскопического случая и изобарического коэффициента объемного расширения олова (6987 Дж/моль и $81.5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ соответственно) взяты из работ [23, 24]. Результаты расчетов размерной зависимости энтропии плавления наночастиц олова представлены на рисунке.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [25] в области больших размеров. В области малых размеров данные сравнивались с результатами расчетов, выполненных в работах [10, 11]. Наилучшее совпадение данных наблюдалось с результатами [10]. Максимальная погрешность при этом составляет порядка 10%.

Результаты расчетов размерной зависимости теплоты плавления по формуле (14) для наночастиц Na и Sn сферической формы представлены в таблице.

Расчеты демонстрируют уменьшение скрытой теплоты плавления с уменьшением размера. Сравнение с экспериментом [26] для олова демонстрирует хорошее совпадение при больших размерах. При малых размерах погрешность составляет около 14%. Это можно объяснить особенностями эксперимента. В нем частицы олова получались пу-

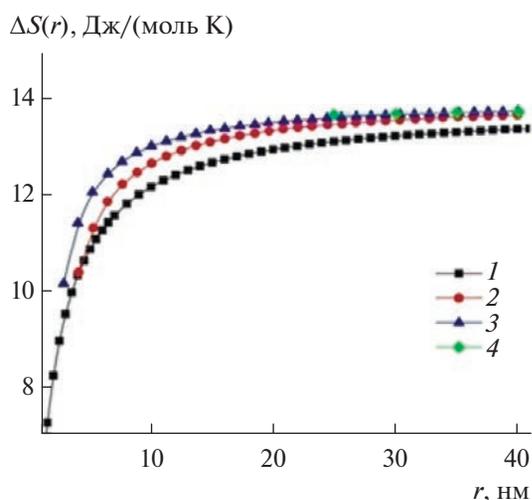
тем конденсации на инертной подложке SiN. Настоящие расчеты справедливы для металлических наночастиц сферической формы, а в эксперименте их форма неизвестна. Если предположить, что они были правильной кубической формы (r – длина ребра), то в расчетной формуле (14) необходимо вводить множитель 4 вместо 2, что снижает теплоту плавления Sn. В таком случае результаты данной работы лучше совпадают с полученными в работе [26] экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом настоящей работы являются новые выражения для зависимостей скачков энтропии и теплоты плавления дисперсной частицы сферической формы для двух случаев: когда сохраняются постоянными, соответственно, давление в макроскопической фазе или радиус поверхности натяжения. Рассмотрение проводилось в рамках термодинамики дисперсных систем с использованием поверхности натяжения [16]. Из полученных соотношений следует, что абсолютные значения калорических величин $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ уменьшаются при уменьшении радиуса поверхности натяжения монодисперсных величин (в том числе нанометрового размера). Показано, что при повышении степени дисперсности (дроблении) одной из двух сосуществующих в равновесии фаз имеет место уменьшение энтропии и теплоты плавления. С использованием полученных в работе выражений рассчитаны данные, которые достаточно хорошо согласуются с имеющимися литературными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 367 с.
2. Jiang Q., Shi F.G. Entropy for Solid–Liquid Transition in Nanocrystals // Mater. Lett. 1998. V. 37. P. 79.
3. Jiang Q., Yang C.C., Li J.C. Melting Enthalpy Depression of Nanocrystals // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 1019.
4. Shandiz M.A., Safaci A. Melting Entropy and Enthalpy of Metallic Nanoparticles // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 3954.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2006. 240 с.
6. Андриевский П.А. Основы наноструктурного материаловедения. М.: Бином, 2012. 252 с.



Зависимости энтропии плавления наночастиц олова: 1 – результаты расчетов по (7), 2 – [10], 3 – [11], 4 – экспериментальные данные [25].

7. *Singh M., Tael B.M., Patel G.* Effect of Shape and Size on Curie Temperature, Debye Frequency, Melting Entropy and Enthalpy of Nanosolids // *Orient. J. Chem.* 2018. V. 34. № 5. P. 2282.
8. *Regel A.R., Glazov V.M.* Entropy of Melting of Semiconductors // *Semiconductors.* 1995. V. 29. P. 405.
9. *Qi W.H., Wang M.P., Liu Q.H.* Shape Factor of Nonspherical Nanoparticles // *Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2737.
10. *Цю Я., Лью В., Чжан В., Чжай Ч.* Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления для наночастиц олова, серебра, меди и индия // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 5. С. 451.
11. *Kumar R., Sharma G., Kumar M.* Effect of Size and Shape on the Vibrational and Thermodynamic Properties of Nanomaterials // *J. Thermodyn.* 2013. V. 5. P. 5.
12. *Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А.* Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15. № 3. С. 337.
13. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Базулев А.Н.* Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов В сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов /* Под ред. Самсонова В.М. Тверь: ТГУ, 2014. Вып. 6. С. 342.
14. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Васильев С.А., Соколов Д.Н.* О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2016. Т. 80. № 5. С. 547.
15. *Кузмишев А.Г., Шебзухова М.А., Бжухатлов К.Ч., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 3. С. 343.
16. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
17. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое–жидкость и температуры плавления металлических наночастиц // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2012. Т. 76. № 7. С. 863.
18. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц // *Изв. Каб.-Балк. унта.* 2010. № 7. С. 17.
19. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
20. *Vogelsberger W.J., Marx G.* Zur Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tröpfchen // *Z. Phys. Chem.* 1976. Bd. 257. № 3. S. 580.
21. *Vogelsberger W.J., Sonnefeld J., Rudakoff G.* Thermodynamic Considerations on the Stability of Colloidal Dispersions with Ionizable Surface Groups Like Silica Sols // *Z. Phys. Chem.* 1985. V. 226. P. 225.
22. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Поведение скачков объема и энтропии на линии плавления и на ее низкотемпературном продолжении // *Фазовые превращения в метастабильных системах.* Екатеринбург: УНЦ АН СССР, 1983. С. 18.
23. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 271 с.
24. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // *ТВТ.* 2006. Т. 44. № 3. С. 393.
25. *Safaei A., Shandiz M.A.* Size-dependent Thermal Stability and the Smallest Nanocrystal // *Phys. E.* 2009. V. 41. P. 359.
26. *Lai S.L., Guo J.V., Petrova V., Ramanathal G., Allen L.H.* Size-dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 99.