ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
Том 16 1978 № 2

УДК 536.423:532.61

# ГРАНИЦА УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ И ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЗАРОДЫША ОТ РАДИУСА КРИВИЗНЫ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

*Ермаков Г. В.*

Сделана попытка показать, что на границе устойчивости однородной фазы обращаются в нуль радиус поверхности натяжения зародыша и соответствующее ей поверхностное натяжение. Полученная связь использована для оценки зависимости поверхностного натяжения аргона от кривизны поверхности в предположении, что разность между радиусами эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения не зависит от размера зародыша.

Однородная метастабильная фаза теряет устойчивость при возникновении в ней зародыша конкурирующей фазы с размером больше критического. Размер критического зародыша определяют известные соотношения

$$\mu''(p'', T)=\mu'(p', T), \tag{1}$$

$$p''-p'=2\sigma/r, \tag{2}$$

где $\mu$ — химический потенциал; $p$ — давление; $T$ — температура; $r$ — радиус поверхности натяжения; $\sigma$ — коэффициент поверхностного натяжения. Одним штрихом отмечены величины, относящиеся к жидкости, двумя — к пару. С углублением в метастабильную область размер критического зародыша уменьшается и при некоторых значениях давления и температуры может обратиться в нуль. Эту границу естественно принять за границу устойчивости однородной фазы относительно бесконечно малых изменений состояния — спинодаль. Однако чтобы левая часть (2) оставалась конечной, следует учитывать уменьшение поверхностного натяжения с радиусом кривизны.

Термодинамически границу устойчивости относительно бесконечно малых возмущений определяют как линию, на которой обращается в нуль детерминант устойчивости, что эквивалентно условию (3) из работы [1]

$$(\partial p/\partial v)_T=0. \tag{3}$$

Таким образом, следует предположить, что спинодаль характеризуется одновременным обращением в нуль детерминанта устойчивости, радиуса поверхности натяжения и коэффициента поверхностного натяжения.

Высказанные соображения не новы. На близость этих трех границ указывал еще Гиббс [2]. Вопрос о границе устойчивости однородной фазы в связи с зависимостью поверхностного натяжения от радиуса кривизны разделяющей поверхности рассмотрен в монографиях [3, 4]; в них же можно найти более полную библиографию. Здесь мы рассмотрим связь между этими границами, вытекающую из условий (1) и (2), и сделаем численные оценки зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны зародыша.

Соотношения (1) и (2) являются условиями равновесия критического зародыша с метастабильной фазой. Для двух бесконечно близких состояний метастабильного равновесия можно записать

$$d\mu''(p'', T)=d\mu'(p', T), \tag{4}$$

$$d(p''-p')=d(2\sigma/r). \tag{5}$$

Если считать эти состояния изотермическими и отличающимися только объемом метастабильной фазы $v'$ (считаем метастабильной жидкость, соответствующие соотношения для пара получаются заменой одного штриха на два, и наоборот), то соотношениям (4) и (5) можно придать следующую форму:

$$v'(\partial p'/\partial v')_T=v''(\partial p''/\partial v')_T, \tag{6}$$

$$(\partial p''/\partial v')_T-(\partial p'/\partial v')_T=\left[-\frac{2\sigma}{r^2}+\frac{2}{r}(\partial\sigma/\partial r)_T\right](\partial r/\partial v')_T. \tag{7}$$

Исключая из формулы (7) производную $(\partial p''/\partial v')_T$ с помощью соотношения (6), получаем уравнение

$$(\partial p'/\partial v')_T\left(1-\frac{v'}{v''}\right)=\left[-\frac{2\sigma}{r^2}+\frac{2}{r}(\partial\sigma/\partial r)_T\right](\partial r/\partial v')_T. \tag{8}$$

Вблизи спинодали левая часть этого уравнения близка к нулю. Из двух сомножителей правой части второй может быть близок к нулю, если размер критического зародыша слабо зависит от объема метастабильной фазы. Такое поведение зародышей может быть связано с изменением поверхностного натяжения в зависимости от кривизны поверхности, поэтому, если $(\partial r/\partial v')_T$ и обращается в нуль вблизи спинодали, то это должно происходить одновременно с обращением в нуль первого сомножителя. Для малой окрестности спинодали получаем уравнение

$$(\partial\ln\sigma/\partial\ln r)_T=1, \tag{9}$$

которое приводит к линейной зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны

$$\sigma=C(T)r, \tag{10}$$

где $C(T)$ — константа интегрирования, зависящая от температуры. Этот результат получен ранее в работах [3, 4] из несколько иных соображений.

Обратим внимание на то, что при линейной зависимости поверхностного натяжения от размера зародыша условия его равновесия (1) и (2) выполняются для зародышей любого радиуса, так как при постоянной температуре $p''-p'=2C(T)=\text{const}$. Таким образом, с приближением к спинодали понятие критического зародыша теряет смысл, так как зародыши любых размеров, для которых справедливо (10), близки к равновесию. Такие зародыши не будут расти или уменьшаться макроскопически. Изменение их размеров связано исключительно с диффузионными процессами. Это должно существенно отражаться на кинетике образования таких зародышей.

Для оценки размера зародыша вблизи спинодали используем строгое уравнение Гиббса — Толмена — Кенига — Баффа (ГТКБ), определяющее зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности [5]

$$\left(\frac{\partial\ln\sigma}{\partial\ln r}\right)_T=\frac{2(\delta/r)[1+(\delta/r)+{}^1/_3(\delta/r)^2]}{1+2(\delta/r)[1+(\delta/r)+{}^1/_3(\delta/r)^2]}. \tag{11}$$

Здесь $\delta=r_э-r$ — величина, близкая к толщине поверхностного слоя; $r_э$ — радиус эквимолекулярной поверхности. Нетрудно видеть, что правая часть уравнения (11) становится равной единице, как этого требует условие (9), лишь при $\delta/r\to\infty$. Если считать толщину поверхностного слоя вблизи спинодали ограниченной, видно, что спинодали отвечает критический зародыш с нулевыми значениями радиуса поверхности натяжения ($r=0$) и соответствующего ей коэффициента поверхностного натяжения ($\sigma=0$). Вместе с тем эти условия одновременно определяют и величину флуктуаций ($2\delta$), которые выводят систему из равновесия. Относительно зародыша пара в перегретой жидкости высказано предположение, что для него $\delta<0$ [5]. Однако при $\delta<0$ знаменатель уравнения ГТКБ обращается в нуль при $\delta/r=1{,}7935$, а производная $(\partial \ln \sigma/\partial \ln r)_T$ — в бесконечность. Такая зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности представляется физически нереальной, поэтому следует принять для зародышей и жидкости и пара $\delta>0$. Будем считать также величину $\delta$ не зависящей от кривизны разделяющей поверхности. В этом случае уравнение ГТКБ может быть проинтегрировано [6], и мы имеем возможность оценить величину $\delta$ по данным о спинодали, полученным из уравнения состояния. Для этого учтем, что $C(T)$ в уравнении (10) есть производная $(\partial\sigma/\partial r)_{r=0}$

$$C(T)=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial r}\right)_{r=0}=\frac{\sigma_\infty}{\delta}\frac{\partial(\sigma/\sigma_\infty)}{\partial(r/\delta)}\bigg|_{r=0}. \tag{12}$$

Здесь $\sigma_\infty$ — значение коэффициента поверхностного натяжения, соответствующее плоской границе между жидкостью и паром.

Интегрируя уравнение ГТКБ (11) при условии $\delta=\mathrm{const}$, находим производную

$$\frac{\partial(\sigma/\sigma_\infty)}{\partial(r/\delta)}\bigg|_{r=0}=0{,}30429. \tag{13}$$

Из уравнений (12) и (13) получаем толщину поверхностного слоя $\delta$

$$\delta=0{,}30429\sigma_\infty/C(T). \tag{14}$$

Для вычисления функции $C(T)$ используем в случае зародыша пара в перегретой жидкости соотношение

$$p''-p'=(p_s-p')\,[1-(v'/v'')], \tag{15}$$

справедливое и при глубоких заходах в область метастабильных состояний жидкости [7]. Здесь $p_s$ — давление пара над плоской границей раздела; $v'$ и $v''$ — удельные объемы жидкости и пара на линии насыщения. Из (2), (10) и (15) для рассматриваемого случая получаем

$$C(T)={}^1\!/_2\,(p_s-p_{\text{сп}}')\,[1-(v'/v'')], \tag{16}$$

где $p_{\text{сп}}'$ — давление на спинодали при температуре $T$.

Для зародыша жидкости в пересыщенном паре есть две возможности вычислить $C(T)$. Можно воспользоваться известной формулой Кельвина

$$\ln\frac{p''}{p_s}=\frac{2\sigma}{r}\,\frac{v'}{RT} \tag{17}$$

или формулой Эпштейна [8]

$$p''-p'=\frac{2\sigma}{r}\,\frac{v'}{v''-v'}. \tag{18}$$

Здесь $p''$ — давление пара над капелькой радиуса $r$, остальные величины имеют прежний смысл. Область применимости этих формул ограничена большими радиусами и точность их невелика при большом пересыщении.

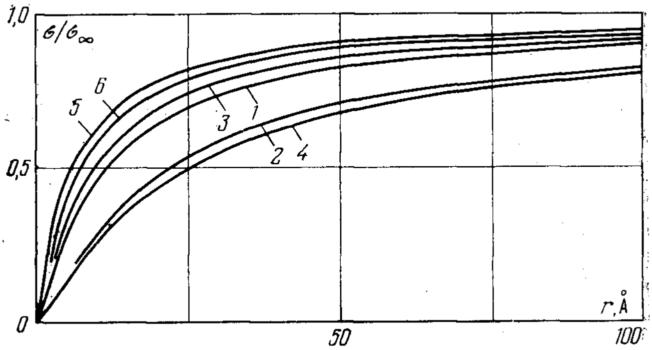
Тем не менее, применяя их на спинодали, получим следующие выражения:

$$C(T)=\frac{1}{2}\frac{RT}{v'}\ln\frac{p_{\text{сп}}''}{p_s}, \qquad (19)$$

$$C(T)={}^1/_2(p_{\text{сп}}''-p_s)\,(v''/v'-1), \qquad (20)$$

где $p_{\text{сп}}''$ — давление пересыщенного пара на спинодали.

Результаты расчетов $\delta$ для аргона по формулам (14), (16), (19), (20) приведены в таблице. Данные о спинодали жидкого и газообразного аргона взяты из работ [9, 10], параметры аргона в состоянии насыщения — из [11], данные по поверхностному натяжению для плоской границы разде-




Зависимость поверхностного натяжения зародышей новой фазы от кривизны их поверхности: *1*, *2* — для пузырька в жидкости, расчет по формуле (16), *1* — для 135 К; *2* — для 148 К; *3–6* — для капельки в паре, *3*, *4* — расчет по формуле (20); *5*, *6* — расчет по формуле (19); *3*, *5* — для температуры 135 К; *4*, *6* — для 148 К

ла — из [12], экстраполяция этих данных к критической точке выполнена по методике, описанной в работе [13].

Как видно из таблицы, размер поверхностного слоя составляет несколько ангстрем при низких температурах и возрастает до 13—21 Å за три градуса до критической температуры. Вычисления $\delta$ с использованием формул (16) и (20) дают близкие результаты и для зародышевых пузырьков, и для капель. Формула (19), при выводе которой использовано уравнение состояния идеального газа, приводит к существенно более низким значениям $\delta$ и более слабой зависимости их от температуры. На рисунке приве-

**Результаты расчетов температурной зависимости толщины поверхностного слоя зародышей жидкой и паровой фазы аргона вблизи спинодали**

| $T$, К | $p_{\text{сп}}'\cdot10^{-6}$, н/м² | $p_{\text{сп}}''\cdot10^{-6}$, н/м² | $p_s\cdot10^{-6}$, н/м² | $\sigma_\infty\cdot10^3$, н/м | $v''\cdot10^3$, м³/кг | $v'\cdot10^3$, м³/кг | $\delta$, Å, расчет по формуле | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | (16) | (19) | (20) |
| 110 | — | 1,96 | 0,667 | 7,28 | 29,86 | 0,8063 | — | 1,45 | 0,95 |
| 115 | — | 2,05 | 0,911 | 6,12 | 22,06 | 0,8322 | — | 1,59 | 1,28 |
| 120 | — | 2,20 | 1,213 | 5,00 | 16,57 | 0,8618 | — | 1,77 | 1,69 |
| 125 | — | 2,40 | 1,581 | 3,98 | 12,58 | 0,8965 | — | 2,00 | 2,28 |
| 130 | — | 2,68 | 2,023 | 3,06 | 9,62 | 0,9382 | — | 2,30 | 3,07 |
| 135 | −0,54 | 3,05 | 2,549 | 2,16 | 7,35 | 0,9906 | 4,92 | 2,58 | 4,09 |
| 138 | 0,72 | 3,33 | 2,908 | 1,66 | 6,24 | 1,030 | 5,53 | 2,68 | 4,74 |
| 140 | 1,49 | 3,53 | 3,168 | 1,30 | 5,57 | 1,061 | 5,83 | 2,67 | 5,14 |
| 143 | 2,58 | 3,87 | 3,589 | 0,93 | 4,68 | 1,120 | 7,38 | 2,82 | 6,34 |
| 145 | 3,20 | 4,13 | 3,893 | 0,65 | 4,12 | 1,172 | 7,99 | 2,60 | 6,63 |
| 148 | 4,08 | 4,49 | 4,385 | 0,29 | 3,27 | 1,292 | 9,58 | 3,13 | 11,00 |
| 150 | 4,65 | 4,77 | 4,739 | 0,08 | 2,55 | 1,469 | 12,90 | 3,53 | 21,34 |

дена зависимость поверхностного натяжения аргона от кривизны поверхности для двух температур, полученная с помощью вычисленных значений $\delta$ из данных Толмена [6]. Как видно из рисунка, эффекты зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности становятся весьма заметными при радиусах зародышей меньше 100 Å, что соответствует заходу в область метастабильных состояний больше чем на 3–5 бар. Для таких зародышей поверхностное натяжение отличается от значения, соответствующего плоской границе, на 8% при низких температурах и на ~17% при температуре примерно на ~3° меньше критической.

Отдел физико-технических проблем энергетики
Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
12 VIII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. *В. К. Семенченко.* Избранные главы теоретической физики. «Просвещение», 1966.
2. *Д. В. Гиббс.* Термодинамические работы. Гостехиздат, 1950.
3. *А. И. Русанов.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. «Химия», Л., 1967.
4. *В. П. Скрипов.* Метастабильная жидкость. «Наука», 1972.
5. *С. Оно, С. Кондо.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. ИЛ, 1963.
6. *R. C. Tolman.* J. Chem. Phys., *17*, 333, 1949.
7. *В. П. Скрипов, Г. В. Ермаков.* Коллоидный ж., *29*, № 5, 724, 1967.
8. *П. С. Эпштейн.* Курс термодинамики. Госхимиздат, М.– Л., 1948.
9. *В. Г. Байдаков, В. П. Скрипов, А. М. Каверин.* ЖЭТФ, *67*, 676, 1974.
10. *Г. В. Ермаков, Н. В. Башкатов.* ЖФХ, *50*, № 9, 2395, 1976.
11. *В. А. Рабинович, А. А. Вассерман, В. И. Недоступ, Л. С. Векслер.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. Изд. стандартов, 1976.
12. *Ю. П. Благой, В. А. Киреев, М. П. Лобко, В. В. Пашков.* УФН, *15*, 427, 1970.
13. *Г. Н. Муратов.* Автореф. канд. дисс. УПИ, Свердловск, 1976.