

УДК 541.017

## ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ФАЗ

А. И. Русанов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	873
2. Две термодинамические трактовки метастабильных состояний . . . . .	874
3. Понятие зародыша новой фазы . . . . .	876
4. Вычисление работы образования новой фазы при помощи термодинамических потенциалов . . . . .	878
5. Образование новой фазы в изобарно-изотермических условиях . . . . .	879
6. Предельное пересыщение . . . . .	881
7. Образование новой фазы в изохорно-изотермических условиях . . . . .	885
8. Изохорно-изотермическая конденсация пара . . . . .	887
9. Образование новой фазы в изобарно-изоэнтروпийных условиях . . . . .	890
10. Образование новой фазы в изохорно-изоэнтропийных условиях . . . . .	893
11. Гетерогенное образование новых фаз . . . . .	894

## 1. Введение

Теоретическому и экспериментальному исследованию процессов образования новых фаз и связанных с ними метастабильных состояний посвящено большое число работ, обширнейший список которых приведен в ряде книг, обзоров и сборников<sup>1-12</sup>. Подавляющее большинство этих работ содержит обсуждение кинетики фазового перехода, но все они обязательно включают в себя и термодинамику процесса, используемую обычно для оценки работы образования зародыша и его величины. Эта часть теории казалась наиболее простой и основывалась на применении соотношений Гиббса<sup>13</sup> и Кельвина<sup>14</sup>, которые не подверглись какому-либо изменению в работах Фольмера, Беккера и Деринга<sup>3, 15</sup> и продолжали переходить из одной работы в другую, укрепляя уверенность в своей общей применимости и тривиальности.

Однако исследования 50-х годов в области термодинамики микрогетерогенных систем<sup>16-30</sup> показали, что дело обстоит не так просто. Усилия термодинамиков были обращены, во-первых, на тщательный анализ и правильное истолкование теории поверхностных явлений Гиббса и, во-вторых, на развитие этой теории с целью вывода термодинамических соотношений для искривленных поверхностей. Большинство полученных результатов относилось к зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности<sup>17-27</sup>.

Оказалось, что, несмотря на согласие с опытом<sup>8, 31-34</sup>, кинетика фазовых превращений включает в себя ряд неоправданно грубых допущений, не учитывающих особенностей таких малых объектов, какими являются зародыши новых фаз. Неправильность отождествления свойств зародыша со свойствами макроскопической фазы уже давно была отмечена рядом авторов, в том числе Френкелем<sup>35</sup>, продолжавшим, однако, считать постоянными поверхностное натяжение и плотность зародыша. После получения строгих термодинамических формул, описывающих зависимость поверхностного натяжения от величины зародыша<sup>17</sup>, были предприняты попытки<sup>8, 32</sup> ввести эту зависимость в ки-

нетическое уравнение Беккера — Деринга<sup>15</sup>. Но полученный результат оказался в худшем согласии с опытом, чем первоначальное уравнение, и некоторые авторы<sup>8, 10, 36</sup> предпочли остаться в рамках «классической» теории и отказаться от учета термодинамических поправок.

Эта неудача не должна вызывать скептицизм в отношении строгих термодинамических соотношений. Как справедливо отмечают Бафф и Кирквуд<sup>20</sup>, односторонний учет зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности в уравнениях, основанных на постоянстве этой величины, может вызвать не улучшение, а даже ухудшение теории. Для получения правильного результата необходим последовательный пересмотр всей теории с учетом зависимости не только поверхностного натяжения, но и других термодинамических параметров (плотности, состава и т. д.) от величины зародыша.

Таким образом, одной из задач термодинамики образования новых фаз является учет строгих термодинамических соотношений, характеризующих равновесные свойства малых объектов.

Другой задачей, также вытекающей из успехов термодинамики искривленных поверхностей, является более тщательный учет физических условий протекания процесса при вычислении работы образования зародыша. Результат, полученный Гиббсом, строго справедлив лишь для бесконечно большой системы, когда условия протекания процесса не имеют значения. При применении к реальным, конечным системам этот результат становится приближенным, и необходимо рассмотреть поправки, величина которых зависит от условий протекания процесса.

В настоящей статье обе эти задачи мы будем иметь в виду при обсуждении процессов образования новых фаз.

В дальнейшем изложении приняты следующие обозначения:

- $A$  — площадь поверхности раздела,
- $F$  — свободная энергия,
- $H$  — энтальпия,
- $m_i$  — число молей  $i$ -го компонента,
- $P$  — давление,
- $R$  — газовая постоянная,
- $r$  — радиус кривизны поверхности раздела,
- $S$  — энтропия,
- $s_i$  — парциальная молярная энтропия  $i$ -го компонента,
- $T$  — абсолютная температура,
- $U$  — полная внутренняя энергия,
- $V$  — объем,
- $v$  — молярный объем,
- $v_i$  — парциальный молярный объем  $i$ -го компонента,
- $W$  — работа образования новой фазы,
- $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента,
- $\sigma$  — поверхностное натяжение.
- $\Phi$  — термодинамический потенциал Гиббса.

Верхний индекс (1) показывает принадлежность величины к внутренней фазе (зародышу), индекс (2) — к внешней фазе (среде).

## 2. Две термодинамические трактовки метастабильных состояний

Как известно, устойчивое равновесие многокомпонентной системы характеризуется минимумом полной внутренней энергии  $U$  системы при условии постоянства энтропии  $S$ , объема  $V$  и масс компонентов  $m_i$  ( $i=1, 2, \dots$ ), так что при отклонении системы от состояния равновесия должно выполняться условие

$$(\Delta U)_{S, V, m_1, m_2, \dots} > 0 \quad (1)$$

Согласно Гиббсу, следует различать два типа устойчивости гомогенных систем: устойчивость относительно непрерывных изменений данной фазы и устойчивость относительно образования новых фаз (в макроскопическом смысле). В первом случае условие (1) применяется к бесконечно малым, во втором — к конечным изменениям.

Фазы, неустойчивые по отношению к бесконечно малым изменениям, не могут существовать. Поэтому под устойчивым состоянием понимают обычно состояние, устойчивое относительно непрерывных изменений. Детализируя условие (1), Гиббс получил неравенство, характеризующее устойчивость гомогенной системы:

$$dTdS - dPdV + \sum_i d\mu_i dm_i > 0 \quad (2)$$

Из этого неравенства вытекают хорошо известные частные условия устойчивости, характеризующие взаимное изменение температуры и энтропии, давления и объема, химических потенциалов и масс компонентов.

Будучи вполне устойчивой относительно непрерывных изменений и удовлетворяя неравенству (2), фаза больших размеров может быть неустойчивой по отношению к образованию из нее другой макроскопической фазы, так что неравенство (1) для некоторых конечных изменений не выполняется. Если же условие (1) выполняется для любых конечных изменений, фаза является вполне устойчивой и по отношению к образованию новых фаз. В первом случае говорят о метастабильном, во втором — о стабильном состоянии фазы.

При равенстве энергий фаз левая часть (1) обращается в нуль, и возникает безразличное равновесие, отвечающее границе устойчивости относительно конечных изменений. Поскольку такие фазы могут сосуществовать друг с другом, кривая или поверхность двухфазного равновесия на диаграмме состояния системы (бинодаль) и является той кривой или поверхностью, которая разграничивает стабильные и метастабильные состояния (кривая  $AKB$  на рис. 1, сосуществуют фазы  $A$  и  $B$ ).

Граница устойчивости относительно непрерывных изменений достигается при обращении в нуль левой части (2), и соответствующая этому условию кривая или поверхность (спинодаль) разграничивает на диаграмме состояния системы устойчивые и неустойчивые состояния (кривая  $CKD$  на рис. 1). В критической точке достигаются границы устойчивости обоих типов, а бинодаль и спинодаль касаются друг друга. Из термодинамической теории критических явлений<sup>37, 38</sup> следует, что кривизна спинодали в критической точке больше (в случае бинарных систем в 3 раза, в случае тройных — в 1—3 раза) кривизны бинодали, так что первая располагается внутри последней. При таком взаимном положении бинодали и спинодали область, заключенная между ними, отвечает метастабильным состоянием по самому определению последних.

Таким образом, из термодинамики макронеоднородных равновесий логически вытекает существование стабильных, метастабильных и неустойчивых состояний, устанавливается положение метастабильной области на диаграмме состояния системы и определяется относительная

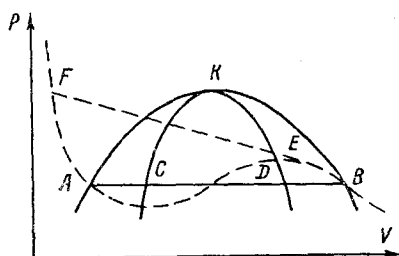


Рис. 1. Диаграмма двухфазного равновесия в однокомпонентной системе:  $AKB$  — бинодаль,  $CKD$  — спинодаль

роль метастабильной и неустойчивой областей в окрестности критической точки. В общем случае, вдали от критической точки, термодинамика макрорегетерогенных систем не дает сведений о ширине метастабильной области за исключением того, что она конечна.

Весьма полезным оказывается здесь иной подход, даваемый термодинамикой микрогетерогенных систем. Благодаря тому, что условия равновесия мелкокораздробленного вещества, требующие учета поверхностных явлений и кривизны поверхности, отличаются от соответствующих условий для макроскопических фаз, можно предположить, что каждому метастабильному состоянию отвечает равновесие с частицей новой фазы определенного размера. Особенностью такого равновесия является то, что одна из фаз находится в метастабильной, другая — в стабильной области, в то время как при равновесии больших масс фигуративные точки фаз находятся на бинадали. Так, при изотермическом сжатии равновесного пара  $B$  (рис. 1) образуется метастабильное состояние  $E$ , которое можно рассматривать как находящееся в равновесии с малой каплей жидкости в состоянии  $F$ , обладающей повышенной упругостью пара. Давление внутри капли должно превышать эту упругость, и нода  $FE$  уже не будет располагаться горизонтально.

При такой трактовке ширина метастабильной области должна определяться изменением размера равновесного зародыша новой фазы от нулевого до макроскопического и соответствующим возрастанием работы  $W$  образования зародыша при движении от спинодали к бинадали, что отвечало бы полной согласованности теорий макро- и микрогетерогенных равновесий.

Теоретические результаты, полученные в этой области для бинарных систем, довольно противоречивы. Согласно Беккеру<sup>39</sup>,  $W$  сильно возрастает при приближении к бинадали, что указывает на возрастание стабильности системы и вполне согласуется с термодинамикой макрофаз. Кан и Хиллиард<sup>29</sup> пришли к выводу об обращении  $W$  в нуль при достижении спинодали, но распространили этот результат и на неустойчивую область. Часть авторов<sup>8, 40</sup> предполагает наличие энергетического барьера на спинодали, т. е. считает  $W$  отличной от нуля.

В § 5 мы убедимся, что использование строгих термодинамических формул приводит к полной согласованности термодинамики микрогетерогенных систем с общими термодинамическими понятиями. Но прежде чем перейти к обсуждению этого вопроса необходимо познаться с термодинамическими свойствами зародышей новых фаз и способами расчета работы их образования.

### 3. Понятие зародыша новой фазы

Фольмером<sup>3</sup> было дано два определения зародыша новой фазы. Согласно первому из них, зародышем называется область новой фазы, находящаяся в химическом равновесии со средой и, следовательно, удовлетворяющая условию равенства химических потенциалов зародыша и среды. Второе определение, данное Фольмером при рассмотрении капель жидкости в паре, связывает понятие зародыша с максимальной работой его образования из молекул старой фазы. Фольмер считал, что условие равновесия полностью определяет размер новой фазы, но это не всегда так. Оба определения станут вполне эквивалентными, если под зародышем понимать минимальное скопление новой фазы, находящееся в равновесии со средой<sup>41</sup>.

Из определений Фольмера, принятых большинством авторов, следует, что он понимал под зародышем новообразование определенного (критического) размера. Однако часть авторов, вслед за Френкелем<sup>35</sup>, использует этот термин в более широком смысле, понимая под зародышем любое (не обязательно равновесное) образование в сторону

новой фазы. Тот же термин используется иногда<sup>42-44</sup> и для обозначения областей новых фаз, еще не достигших критического размера. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить о «равновесных зародышах», если речь идет о зародышах Гиббса — Фольмера, и просто о «зародышах», если размер области новой фазы не имеет принципиального значения.

Познакомившись с терминологией, следует условиться о способе термодинамического описания областей новых фаз и прежде всего — о способе определения их размера. Поскольку зародыш может быть очень малым, для точной характеристики его протяженности необходимо задать замкнутую геометрическую поверхность, закономерно изменяющую свою величину с изменением физического состояния системы в равновесных условиях. Выбор такой поверхности не является единственным. Следуя Гиббсу, можно взять в качестве нее поверхность натяжения, удовлетворяющую условию (для сферических поверхностей):

$$P^{(1)} - P^{(2)} = \frac{2\sigma}{r} \quad (3)$$

Задав геометрическую поверхность и продолжив до нее мысленно внешнюю фазу со всеми ее макроскопическими свойствами, мы получим некоторые избытки (со стороны внешней фазы) экстенсивных свойств и отнесем их к разделяющей поверхности. Если теперь объединим разделяющую поверхность со всей массой, заключенной внутри нее, то получим комплекс, который и может быть назван зародышем новой фазы (в широком смысле). Таким образом, мысленная операция состоит в замене реальной системы, состоящей из двух фаз и поверхностного слоя или же из поверхностного слоя и внешней фазы (если внутренней фазы как таковой не существует), двумя телами — зародышем и средой — с четко определенной между ними границей.

Как уже отмечалось, первоначально зародышам приписывали свойства макрофаз. Отказываясь от этой механистической точки зрения, можно сохранить ее рациональное зерно и считать, что зародыш находится в равновесии внутри себя. Это позволит использовать (возможно, в квази-термодинамическом смысле) фундаментальное уравнение, характеризующее состояние внутреннего равновесия рассматриваемого комплекса:

$$Ad\sigma - V^{(1)}dP^{(1)} + S^{(1)}dT^{(1)} + \sum_i m_i^{(1)}d\mu_i^{(1)} = 0, \quad (4)$$

где  $A$  — площадь поверхности натяжения, индекс (1) показывает принадлежность величины к зародышу. Следует помнить, что величины  $S^{(1)}$  и  $m_i^{(1)}$ , согласно их определению, включают в себя не только энтропию и массы компонентов, заключенных внутри объема  $V^{(1)}$ , но и избытки этих величин со стороны внешней фазы. Поэтому при обращении  $V^{(1)}$  и  $A$  в нуль  $S^{(1)}$  и  $m_i^{(1)}$  еще сохраняют конечные значения.

Уравнение (4) не включает в себя предположения о равновесии зародыша со средой и может быть использовано для характеристики зародышей любого размера. Для кристаллических зародышей величины  $\sigma$  и  $r$  следует понимать в соответствии с выражениями

$$\sigma \equiv \frac{1}{A} \left( \sum_j \sigma_j A_j + \sum_k \tau_k l_k \right), \quad (5)$$

$$r \equiv \frac{3V^{(1)}}{A}, \quad (6)$$

где  $\sigma_j$  и  $A_j$  — поверхностное натяжение и площадь  $j$ -ой грани,  $\tau_k$  и  $l_k$  — линейное натяжение и длина  $k$ -го ребра. Понятие поверхности натяжения сохраняет смысл и в этом случае<sup>45</sup>.

#### 4. Вычисление работы образования новой фазы при помощи термодинамических потенциалов

Вычисление работы образования новых фаз играет чрезвычайно важную роль в теории фазовых процессов. Знание этой величины позволяет, во-первых, судить о статистическом распределении зародышей, возникающих путем флуктуаций, по размерам:

$$n = n_0 e^{-\frac{W}{kT}} \quad (7)$$

( $n$  — число зародышей данного размера,  $n_0$  — медленно изменяющаяся функция  $W$ ). Во-вторых, знание максимальной работы образования зародыша необходимо для установления кинетики фазового перехода. Эта величина наряду с энергией активации процесса диффузии  $Q$  входит в известное кинетическое уравнение

$$J = Ne^{-\frac{W+Q}{kT}} \quad (8)$$

где  $J$  — скорость возникновения новой фазы,  $N$  — относительно слабо меняющаяся функция  $W$ .

Величина работы образования новой фазы зависит от механизма и условий протекания процесса. Обычно различают два механизма: гомогенный (спонтанный), когда зарождение новой фазы происходит в объеме старой, и гетерогенный, когда этот процесс имеет место на границе фаз.

Термодинамический расчет<sup>3, 13</sup> показал, что работа, затрачиваемая на образование равновесного зародыша, при гетерогенном механизме меньше, чем при гомогенном, на основании чего Фольмером<sup>3</sup> был сделан вывод о подавляющем преобладании гетерогенных процессов в природных и лабораторных условиях. Позднейшие исследования показали, что гомогенное образование новых фаз также играет существенную роль. Прежде всего, оказалось, что не всякие гетерогенные примеси могут служить центрами конденсации или кристаллизации<sup>9, 34</sup>, так что присутствие посторонних частиц в системе еще не является доказательством гетерогенного механизма фазового превращения.

Кроме того, наблюдения за кристаллизацией малых капель установили наличие гораздо больших пересыщений, чем для больших масс. Так, капли воды размером 1—20 мк допускали переохлаждения до  $-40^\circ$ <sup>11, 46-50</sup>, в то время как переохлаждения в большой массе воды не достигали и  $-20^\circ$ . Большие пересыщения обнаружены для капель органических жидкостей<sup>50</sup> и еще большие — для металлов<sup>8, 51, 52</sup>: например, капли Au размером 10—15 мк допускают переохлаждение на  $230^\circ$ , тогда как переохлаждение большой массы составляет всего  $2-3^\circ$ ; капли Pt обнаруживают переохлаждение на  $370^\circ$  и т. д. На основе этих данных был сделан вывод о том, что зарождение новых фаз в мелкоизмельченных веществах осуществляется при помощи гомогенного механизма<sup>8, 11, 52, 53</sup>. Таким образом, следует признать, что оба механизма фазовых переходов имеют практическое значение и, следовательно, заслуживают внимательного изучения.

Весьма удобным (но, конечно, не единственным) путем нахождения работы образования новых фаз в различных условиях является использование термодинамических потенциалов. Наиболее известны пять из них: энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , свободная энергия  $F$ , термодинамический потенциал Гиббса  $\Phi$  и потенциал  $\Omega$ . Для гомогенных систем изменение каждого из этих потенциалов в определенных условиях дает величину «полезной» работы  $W$ :

$$W = \Delta U \text{ при постоянстве } S, V, m_1, m_2, \dots \quad (9)$$

$$W = \Delta H \text{ при постоянстве } S, P, m_1, m_2, \dots \quad (10)$$

$$W = \Delta F \text{ при постоянстве } T, V, m_1, m_2, \dots \quad (11)$$

$$W = \Delta \Phi \text{ при постоянстве } T, P, m_1, m_2, \dots \quad (12)$$

$$W = \Delta \Omega \text{ при постоянстве } T, V, \mu_1, \mu_2, \dots \quad (13)$$

Поскольку  $U$ ,  $F$  и  $\Omega$  определяются сходным образом для однородных и гетерогенных систем, выражения (9), (11) и (13) без каких-либо оговорок могут быть использованы и в применении к процессам образования новых фаз. Выражения (10) и (12) справедливы при условии постоянства давления в системе, которое для микрогетерогенных систем заведомо не выполняется. Однако и эти выражения могут быть использованы для вычисления работы образования зародыша, если считать постоянным лишь внешнее давление, а соответствующие термодинамические функции для гетерогенных систем определить тем же путем, что и для однородных масс (подробнее об этом см. § 5).

Гиббс<sup>13</sup> рассмотрел образование равновесного зародыша в бесконечной системе и показал, что необходимая для этого работа равна одной трети поверхностной энергии зародыша. В частном случае однородного процесса

$$W = \frac{1}{3} \sigma A \quad (14)$$

В случае бесконечной системы условия протекания процесса не имеют значения, и для получения (14) может быть использовано любое из выражений (9)–(13). Различие появляется лишь тогда, когда система предполагается конечной. Практически это означает, что объем и масса системы, приходящиеся на один зародыш, не слишком велики.

Влияние условий протекания процесса на работу образования новой фазы почти не зависит от его механизма, и мы разберем это влияние первоначально на примере однородных процессов.

## 5. Образование новой фазы в изобарно-изотермических условиях

Рассмотрим частный случай однородного образования новой фазы при условиях постоянства внешнего давления и температуры. Для того чтобы рассчитать работу процесса по (12), необходимо найти значения термодинамического потенциала Гиббса для исходного состояния, представляющего собой однородную (метастабильную или неустойчивую) среду, и конечного состояния, которое включает в себя зародыш и метастабильную фазу, вообще говоря, не находящиеся друг с другом в равновесии. Энергии этих двух состояний определяются фундаментальными уравнениями

$$U_{\text{гом}} = TS - PV + \sum_i \mu_i m_i, \quad (15)$$

$$U_{\text{гет}} = TS - P^{(1)}V^{(1)} - P^{(2)}V^{(2)} + \sigma A + \sum_i \mu_i^{(1)} m_i^{(1)} + \sum_i \mu_i^{(2)} m_i^{(2)} \quad (16)$$

Термодинамический потенциал Гиббса для исходного состояния, согласно определению, равен

$$\Phi_{\text{гом}} \equiv U_{\text{гом}} - TS + PV = \sum_i \mu_i m_i \quad (17)$$

Точно таким же образом нужно определить его и для конечного состояния, положив  $P$  равным давлению внешней фазы  $P^{(2)}$ :

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{гет}} &\equiv U_{\text{гет}} - TS + P^{(2)}V = \\ &= (P^{(2)} - P^{(1)})V^{(1)} + \sigma A + \sum_i m_i^{(1)}\mu_i^{(1)} + \sum_i m_i^{(2)}\mu_i^{(2)}\end{aligned}\quad (18)$$

Это определение идет вразрез с общепринятым ( $\Phi = \sum_i \mu_i m_i$ ), но без него

нельзя воспользоваться выражением (12).

Величины  $\mu_i^{(1)}$  и  $\mu_i^{(2)}$  равны в случае равновесия, но в любом случае относятся к разным давлениям  $P^{(1)}$  и  $P^{(2)}$ . Если привести  $\mu_i^{(1)}$  к значению при  $P^{(2)}$  по формуле

$$\mu_i^{(1)}(P^{(1)}) \approx \mu_i^{(1)}(P^{(2)}) + v_i^{(1)}(P^{(1)} - P^{(2)}), \quad (19)$$

где  $v_i^{(1)}$  — парциальный молярный объем  $i$ -го компонента в новой фазе, то (18) примет более краткую форму

$$\Phi_{\text{гет}} \approx \sigma A + \sum_i m_i^{(1)}\mu_i^{(1)}(P^{(2)}) + \sum_i m_i^{(2)}\mu_i^{(2)}, \quad (20)$$

которая использовалась Френкелем<sup>35</sup> и многими другими авторами. Недостатками этой формы являются ее приближенность и то, что она содержит условную величину  $\mu_i^{(1)}(P^{(2)})$ .

Вычитая (17) из (18) и учитывая постоянство масс ( $m_i = m_i^{(1)} + m_i^{(2)}$ ), получим работу образования зародыша в изобарно-изотермических условиях:

$$\Delta\Phi = (P^{(2)} - P^{(1)})V^{(1)} + \sigma A + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})m_i^{(1)} + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i)m_i \quad (21)$$

Для того чтобы исследовать зависимость  $\Delta\Phi$  от величины зародыша, продифференцируем это выражение с учетом уравнения Гиббса — Дюгема и уравнения (4):

$$d\Delta\Phi = (P^{(2)} - P^{(1)})dV^{(1)} + \sigma dA + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})dm_i^{(1)} \quad (22)$$

Считая  $V^{(1)} = \frac{4}{3}\pi r^3$  и  $A = 4\pi r^2$ , легко убедиться в том, что подстановка условий равновесия (равенства химических потенциалов и условия (3)) обращает (22) в нуль. Подставляя те же условия в (21), получим экстремальное значение  $\Delta\Phi$ , соответствующее образованию равновесного со средой зародыша:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{1}{3}\sigma A + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i)m_i \quad (23)$$

Разность  $\mu_i^{(2)} - \mu_i$  показывает изменение химических потенциалов в процессе образования зародыша. Для бесконечной системы эта разность равна нулю, и (23) переходит в формулу Гиббса (14).

Чтобы установить тип экстремума, найдем выражение для второго дифференциала  $\Delta\Phi$ , снова учитывая (4):

$$\begin{aligned}(d^2\Delta\Phi)_0 &= -8\pi\sigma(dr)^2 + [d\sigma dA - dP^{(1)}dV^{(1)} + \\ &+ \sum_i d\mu_i^{(1)}dm_i^{(1)}] + \left[\sum_i d\mu_i^{(2)}dm_i^{(2)}\right]\end{aligned}\quad (24)$$

Полученный результат не приводит с такой очевидностью к максимуму, как это принято считать. Благодаря учету индивидуальных свойств



зародыша и конечности размеров системы выражение (24) помимо первого, явно отрицательного члена, содержит еще два слагаемых, заключенных в квадратные скобки. Второе из них согласно условию (2) при постоянстве  $T$  и  $P$ , всегда положительно, так как фаза, находящаяся в равновесии с зародышем, устойчива (метастабильна). Аналогичным образом знак первого слагаемого, заключенного в квадратные скобки, характеризует внутреннюю устойчивость зародыша: если зародыш устойчив, это слагаемое положительно, в противном случае — отрицательно.

Если система достаточно велика, так что образование зародыша почти не сказывается на ее состоянии, то второе слагаемое в (23) и третье в (24) очень малы. Факт существования максимума  $\Delta\Phi$  вытекает тогда из самого выражения (23), так что выражение (24) должно быть отрицательным, и, следовательно, второе слагаемое в (24), если оно и имеет знак плюс, не должно превосходить по абсолютной величине первое слагаемое.

Таким образом, из анализа (24) следует, что возможность положительного знака этого выражения и отвечающего ему минимума  $\Delta\Phi$  возникает лишь при достаточно большой абсолютной величине третьего слагаемого. Это мыслимо, во-первых, для относительно малых, и, во-вторых, лишь для многокомпонентных систем.

В случае однокомпонентной системы постоянство внешнего давления и температуры означает в то же время постоянство химического потенциала вещества в обеих фазах, и (23) принимает наиболее простой вид:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{1}{3} \sigma A \quad (25)$$

Согласно (25), работа образования равновесного зародыша всегда положительна и возрастает с увеличением его размера. Верхний предел  $\Delta\Phi_0$  достигается при практически полном превращении исходной массы в новую фазу (для того, чтобы величина  $\sigma$  сохранила свой смысл, можно предположить, что образовавшаяся максимальная область новой фазы еще окружена необходимой для равновесия пленкой старой фазы). Если система бесконечна, то верхнего предела для  $\Delta\Phi_0$  не существует ( $\Delta\Phi_0 \rightarrow \infty$  при  $r \rightarrow \infty$ ). Что касается нижнего предела, то он достигается при обращении  $A$  в нуль, так что работа образования равновесного зародыша также становится равной нулю ( $\Delta\Phi_0 \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow 0$ ). Очевидно, это должно отвечать предельному пересыщению.

## 6. Предельное пересыщение

В литературе по образованию новых фаз широко используются соотношения Кельвина, Томсона и Оствальда — Фройндлиха, характеризующие равновесие малых частиц со средой. Формула Кельвина описывает изменение упругости пара при изотермическом искривлении поверхности:

$$\ln \frac{P^{(2)}}{P_{\infty}^{(2)}} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{rRT}, \quad (26)$$

где  $P_{\infty}^{(2)}$  и  $P^{(2)}$  — давление соответственно над плоской и искривленной поверхностью,  $v^{(1)}$  — молярный объем внутренней фазы.

Уравнение Оствальда — Фройндлиха дает аналогичную зависимость для изменения растворимости:

$$\ln \frac{x^{(2)}}{x_{\infty}^{(2)}} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{rRT} \quad (27)$$

где  $x_{\infty}^{(2)}$  и  $x^{(2)}$  — растворимость исследуемого вещества в растворе соответственно над плоской и искривленной поверхностью.

Несколько иной вид имеет уравнение Томсона для изобарного перегрева или переохлаждения  $\Delta T$  при искривлении плоской поверхности:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{rL}, \quad (28)$$

где  $L$  — теплота фазового перехода.

Все три уравнения используются при рассмотрении явлений конденсации и кристаллизации для расчета размера равновесного зародыша при данном пересыщении и в конечном итоге — для расчета работы образования зародыша. Из уравнений (26) — (28) следует, что предельное пересыщение, отвечающее условию  $r=0$ , бесконечно и, следовательно, недостижимо. Этот вывод находится в явном противоречии как с общими термодинамическими представлениями о конечности метастабильной области, так и с экспериментальными данными, согласно которым фазовый переход наблюдается по достижении некоторого конечного пересыщения.

Для объяснения указанного противоречия было предложено несколько вариантов. Прежде всего, Оствальдом было отмечено, что наблюдаемое на опыте критическое пересыщение не является предельным, а соответствует возрастанию скорости фазового процесса до практически обнаруживаемой величины, которая еще не является доказательством конечности предельного пересыщения. Все же в настоящее время считается, что предельное пересыщение конечно. Некоторые авторы полагают, что предельное пересыщение отвечает минимально возможным размерам новой фазы (элементарным кристалликам<sup>54, 55</sup>, минимальным молекулярным ассоциатам<sup>56</sup>) и, исходя из этого минимального размера, рассчитывают величину предельного пересыщения по уравнениям (26) — (28)<sup>35, 56, 57</sup>. С другой стороны, отмечается, что уравнения (26) — (28) теряют свою справедливость при достижении таких малых  $r$ , когда термодинамическое рассмотрение объекта само по себе становится неправомерным. Исходя из этой точки зрения, считают границей применимости уравнения Оствальда — Фройндлиха размер коллоидных частиц (50 мкм), которому и отвечает предельное пересыщение<sup>58</sup>. Согласно Родбашу<sup>59, 60</sup>, уравнение Кельвина может иметь смысл лишь при  $r > 10^{-7}$  см не только потому, что поверхностное натяжение для меньших размеров не является постоянным, но и вследствие того, что при меньших размерах молекулярных агрегатов упругости пара капель как таковой уже не существует, ибо столь малые молекулярные агрегаты сами начинают играть заметную роль в установлении равновесного давления.

Итак, большинство авторов связывает предельное пересыщение с конечным значением  $r$ . Правда, в некоторых случаях это значение предполагается очень малым и даже считается, что размер минимального зародыша совпадает с размером одной молекулы<sup>61</sup>. Расчеты, произведенные по формулам (26) — (28), приводят к большему значению  $r$ , соответствующему наличию в зародыше нескольких<sup>56</sup> или нескольких десятков молекул<sup>62, 63</sup>.

Вывод о конечности предельного значения  $r$ , хотя и противоречит общим термодинамическим представлениям о границе устойчивости относительно непрерывных изменений, кажется вполне понятным с молекулярной точки зрения. Кроме того, этот вывод согласуется с экспериментальными данными о конечности предельного пересыщения и в принципе не противоречит уравнениям (26) — (28). Однако при ис-

пользовании этих уравнений обычно упускаются из вида два обстоятельства.

Во-первых, уравнения (26) — (28) являются приближенными соотношениями, справедливыми лишь для больших  $r$  (строго — для небольшого искривления плоской поверхности). При искривлении поверхности предел применимости этих уравнений достигается раньше, чем предел применимости термодинамики вообще, и, следовательно, границу применимости уравнений (26) — (28) следует определять не из общих молекулярных соображений, а из анализа самих уравнений и предпосылок, лежащих в основе их вывода.

Во-вторых, величина  $r$ , входящая в уравнения (26) — (28) характеризует не действительный размер новой фазы, а размер геометрической фигуры, ограниченной со всех сторон поверхностью натяжения. При больших  $r$  различие между положениями физической и геометрической поверхностей ничтожно мало, так как поверхность натяжения находится внутри поверхностного слоя. При малых  $r$ , сравнимых с толщиной поверхностного слоя, это различие становится ощутимым, и пренебрегать им нельзя. В момент исчезновения поверхности натяжения ( $r=0$ ) еще имеется микронеоднородность, соответствующая определенному молекулярному комплексу. Поэтому условие  $r=0$  вполне мыслимо и физически реально, так что строгие термодинамические уравнения должны включать в себя и этот предельный случай.

Строгий термодинамический анализ искривленных поверхностей<sup>30</sup> показывает, что для точных уравнений, описывающих зависимость параметров термодинамического равновесия от кривизны поверхности, могут быть рассмотрены два предельных случая: для больших и малых  $r$ . В первом случае ( $r \rightarrow \infty$ ) точные термодинамические уравнения переходят в соотношения Кельвина, Томсона и Оствальда — Фройндлиха, во втором ( $r \rightarrow 0$ ) приобретают иной вид.

Рассмотрим в качестве примера дифференциальное термодинамическое уравнение<sup>30</sup>, описывающее изменение упругости пара капель для очень малых размеров:

$$\left( \frac{dP^{(2)}}{dr} \right)_T \approx - \frac{\sigma A}{m^{(A)} r (v^{(2)} - v^{(A)})} \quad (29)$$

Здесь  $m^{(A)}$  и  $v^{(A)}$  — масса и молярный объем поверхностного слоя,  $v^{(1)}$  — молярный объем пара,  $A=4\pi r^2$ . Поверхностное натяжение стремится к нулю пропорционально радиусу кривизны<sup>30</sup>, и, следовательно, числитель правой части (29) при уменьшении  $r$  стремится к нулю как величина третьего порядка малости. Поскольку масса поверхностного слоя в момент исчезновения поверхности натяжения еще не обращается в нуль, знаменатель правой части (29) стремится к нулю как величина первого порядка малости. Поэтому из (29) имеем

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{dP^{(2)}}{dr} \right)_T = 0 \quad (30)$$

Тот же результат получится, если считать поверхностное натяжение постоянным и равным его значению на границе макрофаз.

Условие (30) означает, что обращению  $r$  в нуль соответствует конечное предельное пересыщение  $P_0/P_\infty$  (см. рис. 2), что полностью согласуется с опытом и термодинамическим представлением о границе устойчивости. Из рис. 2 видно, что возрастание упругости пара с уменьшением радиуса кривизны хорошо описывается уравнением Кельвина до определенного предела, после чего кривые, отвечающие уравнению Кельвина и точному термодинамическому уравнению, резко расходятся. Это случается тогда, когда величина  $r$  становится соизмеримой с толщиной поверхностного слоя.

Интересно отметить, что размер физической неоднородности в момент исчезновения поверхности натяжения ( $r=0$ ) также близок к толщине поверхностного слоя, и поэтому расчеты величины минимального зародыша, произведенные по формуле Кельвина<sup>56, 63</sup>, могут иногда приводить к результату, близкому к истине. В самом деле, из величины предельного пересыщения  $P_0/P_\infty$  по уравнению Кельвина находится радиус  $r_0$  (рис. 2). Если этот радиус близок к тому пределу, когда сплошная и пунктирная кривые на рис. 2 расходятся (иначе говоря,

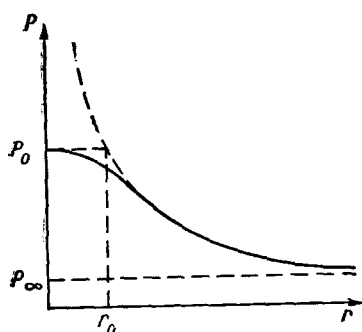


Рис. 2. Зависимость равновесной упругости пара от радиуса кривизны поверхности натяжения по уравнению Кельвина и точному термодинамическому уравнению

если сплошная кривая с достаточной степенью точности аппроксимируется пунктирной кривой при  $r > r_0$  и горизонтальной линией при  $r < r_0$ ), то  $r_0$  близок к толщине поверхностного слоя и, следовательно, близок к размеру микрон неоднородности, отвечающей условию  $r=0$ . Нельзя, конечно, быть уверенным, что величина  $r_0$ , рассчитанная по уравнениям (26) — (28), будет всегда давать правильное представление о минимальном критическом размере зародыша, ибо когда это произойдет, правильный результат будет следствием «взаимной нейтрализации» двух ошибок: предположения о справедливости уравнений (26) — (28) в области малых  $r$  и предположения о совпадении величины  $r$  с размером физической неоднородности.

Поскольку поверхность натяжения исчезает при сохранении микрон неоднородности, представляет интерес рассмотреть результат, который был получен при использовании другой геометрической поверхности, также введенной Гиббсом и отвечающей обращению в нуль поверхностного избытка  $\Gamma$  массы вещества в однокомпонентной системе. Эта поверхность существует до тех пор, пока имеется хотя бы малейшая неоднородность<sup>30</sup>.

Обозначая величины поверхностного натяжения и радиуса кривизны, относящиеся к поверхности  $\Gamma=0$ , через  $\sigma'$  и  $r'$ , можно записать выражение для работы образования равновесного зародыша следующим образом<sup>20, 21</sup>:

$$W = \frac{4}{3} \pi (r')^2 \left( \sigma' - r' \frac{d\sigma'}{dr'} \right) \quad (31)$$

На основе выражения (31) был сделан вывод<sup>64, 65</sup> о том, что нулевая работа образования зародыша отвечает условию

$$\frac{\sigma'}{r'} = \frac{d\sigma'}{dr'} \quad (32)$$

и соответствует зародышу конечной величины. Этот вывод был противопоставлен<sup>65</sup> теории Гиббса, приводящей к формуле (14). Однако, если иметь в виду различие геометрических поверхностей, используемых при выводе соотношений (31) и (14), легко убедиться в полной адекватности последних. Действительно, величина  $\sigma'$  должна удовлетворять уравнению Кондо<sup>25</sup>:

$$\sigma' = -\frac{\sigma r^2}{3(r')^2} + \frac{1}{3} r' (P^{(1)} - P^{(2)}), \quad (33)$$

где величины без штрихов, как и раньше, относятся к поверхности натяжения. Из (33) получим

$$\frac{\sigma'}{r'} - \frac{d\sigma'}{dr'} = \frac{\sigma r^2}{(r')^3} > 0, \quad (34)$$

откуда следует, что условие (32) не может выполняться при конечных  $r$  и достигается только при  $r=0$ , в полном соответствии с теорией Гиббса. Наконец, подстановка (34) в (31) приводит к формуле Гиббса (14).

Таким образом, работа образования равновесного зародыша оказывается не зависящей от выбора геометрической поверхности и равна в рассматриваемых условиях одной трети произведения площади поверхности натяжения на ее поверхностное натяжение. Тот факт, что работа образования зародыша становится равной нулю при исчезновении поверхности натяжения, а не какой-нибудь другой поверхности, лишний раз подчеркивает физический смысл этого важного понятия.

Остается выяснить, является ли необходимым использование поверхности  $\Gamma=0$  в области таких малых  $r'$ , когда поверхность натяжения уже не существует. Формально поверхность  $\Gamma=0$  может быть найдена для сколь угодно малых молекулярных агрегатов: даже димеры, расстояния между молекулами в которых меньше среднего расстояния между молекулами в большой массе, должны обладать определенными «поверхностными избытками» вещества. Но использование таких понятий в области очень малых  $r'$  сомнительно. Помимо того, что термодинамический метод переходит здесь границы своей применимости, возникает вопрос: можно ли рассматривать такие системы как гетерогенные? Всякая гомогенная фаза характеризуется наличием целого ряда молекулярных комплексов, находящихся в равновесии друг с другом (мономеры, димеры, тримеры и т. д.) и, как принято считать<sup>35, 59</sup>, существует определенный минимальный размер новообразования, когда его можно считать отклонением от гомогенности. Если определить этот минимальный размер как соответствующий исчезновению поверхности натяжения, то рассмотрение образования новых фаз за пределами существования поверхности натяжения окажется излишним.

Из всего сказанного в настоящем параграфе следует, что предельное пересыщение является конечным и соответствует обращению в нуль радиуса кривизны поверхности натяжения; использование поверхности натяжения в термодинамике микрогетерогенных систем позволяет связать представления макро- и микрогетерогенных равновесий в единую логическую систему и четко определить границу между гомогенными и гетерогенными состояниями.

## 7. Образование новой фазы в изохорно-изотермических условиях

Рассмотренные выше изобарно-изотермические условия протекания процесса предполагают, что образование новой фазы не приводит к изменению механического состояния окружающей среды, хотя может сопровождаться изменением состава. Это означает практически, что вся система находится под постоянным внешним давлением (например, атмосферным), и что скорость установления механического равновесия между внешней частью системы и непосредственным окружением зародыша намного превосходит скорость формирования зародыша. Оба условия выполняются не всегда. Как отмечал Френкель<sup>35</sup>, образование зародыша жидкости в кристалле может сопровождаться возрастанием давления и деформацией кристалла в примыкающей к зародышу области. Конденсация пара в замкнутом сосуде также сопровождается изменением давления.

Чтобы учесть изменение механического состояния среды при образовании новой фазы, будем предполагать, как и раньше, что процесс протекает изотермически, но условие постоянства давления заменим условием постоянства объема. Работу образования новой фазы в изохорно-изотермических условиях найдем по (11) как разность свободных энергий конечного и начального состояний процесса. Для начального состояния имеем

$$F_{\text{гом}} = -PV + \sum_i \mu_i m_i, \quad (35)$$

для конечного —

$$F_{\text{гет}} = -P^{(1)}V^{(1)} - P^{(2)}V^{(2)} + \sigma A + \sum_i \mu_i^{(1)} m_i^{(1)} + \sum_i \mu_i^{(2)} m_i^{(2)} \quad (36)$$

где  $V^{(1)} + V^{(2)} = V$  и  $m_i^{(1)} + m_i^{(2)} = m_i$ .

Отсюда 
$$\Delta F = F_{\text{гет}} - F_{\text{гом}} = (P^{(2)} - P^{(1)})V^{(1)} + (P - P^{(2)})V + \sigma A + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) m_i^{(1)} + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \quad (37)$$

Интересно сравнить работы изобарно-изотермического и изохорно-изотермического процессов, приводящих к одному и тому же конечному состоянию. Из (21) и (37) получим

$$\Delta\Phi - \Delta F = -(P - P^{(2)})V + \sum_i [\mu_i(P) - \mu_i(P^{(2)})] m_i. \quad (38)$$

Если воспользоваться разложением

$$\mu_i(P^{(2)}) = \mu_i(P) + v_i(P^{(2)} - P) + \frac{1}{2} \frac{\partial v_i}{\partial P} (P^{(2)} - P)^2 + \dots, \quad (39)$$

где  $v_i$  — парциальный молярный объем  $i$ -го компонента, то можно записать (38) в следующем виде

$$\Delta\Phi - \Delta F \approx -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (P^{(2)} - P)^2 > 0, \quad (40)$$

откуда следует, что  $\Delta\Phi > \Delta F$  независимо от знака разности  $P^{(2)} - P$ . Следовательно, учет изменения механического состояния среды в процессе образования зародыша новой фазы приводит к снижению работы образования зародыша данного размера.

Дифференцируя (37) с учетом фундаментального уравнения зародыша (4), легко убедиться в том, что условиям равновесия зародыша со средой отвечает экстремальное значение  $\Delta F$ :

$$\Delta F_0 = \frac{1}{3} \sigma A + (P - P^{(2)})V + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \quad (41)$$

Тип экстремума определяется знаком величины второго дифференциала

$$\begin{aligned} (d^2\Delta F)_0 = & -8\pi\sigma (dr)^2 + [d\sigma dA - dP^{(1)} dV^{(1)} + \\ & + \sum_i d\mu_i^{(1)} dm_i^{(1)}] + [-dP^{(2)} dV^{(2)} + \sum_i d\mu_i^{(2)} dm_i^{(2)}] \end{aligned} \quad (42)$$

Как и в случае изобарно-изотермических условий, выражение для второго дифференциала работы образования новой фазы содержит, помимо первого, явно отрицательного члена, два положительных, заключенных в квадратные скобки. Первый из них характеризует внут-

ренную устойчивость зародыша, второй — внутреннюю устойчивость среды (метастабильной фазы), и величина второго члена в квадратных скобках тем больше, чем большие изменения в состоянии среды вызывает рост новой фазы. Поэтому при определенных условиях выражение (42) в целом может стать положительным, и величина (41) будет отвечать не максимуму, а минимуму  $\Delta F$  (в том, что это действительно может быть, мы убедимся в следующем параграфе на примере конденсации пара). Если же рост зародыша сопровождается слабым изменением состояния среды, выражение (42) отрицательно, и (41) соответствует максимальной работе.

В отличие от уравнения (23) выражение (41) даже для однокомпонентных систем не переходит в формулу Гиббса (14). Поэтому на основании выражения (41) нельзя утверждать, что работа образования равновесного зародыша всегда положительна и всегда возрастает с увеличением его размера. Лишь для очень больших систем, когда изменением давления и химических потенциалов можно пренебречь, выражение (41) приближается к формуле Гиббса (14).

Таким образом, рассмотрение изохорно-изотермических условий фазового перехода в общем виде указывает на ряд своеобразных черт этого случая. Для того, чтобы сделать это более понятным, мы рассмотрим их еще раз в следующем параграфе на примере конденсации однокомпонентного газа.

## 8. Изохорно-изотермическая конденсация пара

Одной из особенностей изохорно-изотермического процесса является то, что все вещество, необходимое для образования гетерогенной системы данного объема, с самого начала сосредоточено в этом объеме в виде гомогенной массы (в случае изобарного процесса вещество поступает в данный объем по мере образования новой фазы). Поэтому начальное состояние системы может отвечать настолько сильному пересыщению, что она будет находиться уже не в метастабильной, а в неустойчивой области. Ясно, что использование уравнений идеального газа и идеального раствора в этом случае принципиально невозможно, так как эти уравнения относятся к устойчивым фазам. Что касается конечного состояния системы, то оно отвечает всегда метастабильному состоянию среды и не обязательно характеризуется большим пересыщением. Использование уравнений идеального газа и идеального раствора становится здесь принципиально возможным, и речь может идти лишь о поправках, если они достаточно велики.

Переходя для конкретности к рассмотрению изохорно-изотермической конденсации пара, оценим прежде всего величину третьего слагаемого в (42), которое характеризует устойчивость конечного (метастабильного) состояния пара, находящегося в равновесии с каплей жидкости. При решении этой задачи можно принять, что пар идеален.

Для однокомпонентного идеального газа это слагаемое равно

$$-dP^{(2)} dV^{(2)} + d\mu^{(2)} dm^{(2)} = m^{(2)} RT (d \ln P^{(2)})^2 = m^{(2)} RT \left( \frac{d \ln P^{(2)}}{dr} \right)^2 (dr)^2 \quad (43)$$

и его относительная роль в (42) зависит от того, как изменяется коэффициент перед  $(dr)^2$  при росте новой фазы. Используя соотношения  $p^{(2)} = m^{(2)} RT/V^{(2)}$ ,  $m = m^{(1)} + m^{(2)}$  и  $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ , получим

$$m^{(2)} RT \left( \frac{d \ln P^{(2)}}{dr} \right)^2 = m^{(2)} RT \left( \frac{4 \pi r^2}{V^{(2)}} - \frac{1}{m^{(2)}} \frac{dm^{(1)}}{dr} \right)^2 \quad (44)$$

Величина  $r$  не может превышать некоторую максимально возможную величину  $r_{\max}$ , соответствующую полному переходу массы в состояние жидкой фазы. Очевидно, при  $r \rightarrow r_{\max}$ ,  $m^{(2)}$  стремится к нулю, и коэффициент при  $(dr)^2$  неограниченно возрастает. Если новая фаза имеет достаточно большой размер, этот коэффициент станет больше  $8\pi\sigma$ , и будет наблюдаться устойчивое равновесие.

Переход от неустойчивого к устойчивому равновесию капли с паром должен сопровождаться снижением работы ее образования, и, следовательно, на кривой зависимости  $\Delta F_0$  от  $r$  должен иметься максимум  $\Delta F_0$  в области положительных  $\Delta F_0$  (рис. 3). Кривую, изображенную на рис. 3, не следует смешивать с обычно рассматриваемыми кривыми зависимости работы образования неравновесного зародыша от его величины, когда максимум соответствует образованию равновесного зародыша: в данном случае по осям откладываются только равновесные величины.

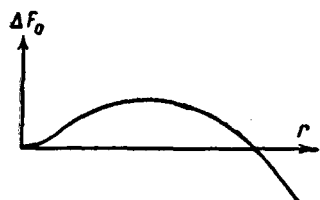


Рис. 3. Влияние равновесного размера новой фазы на работу изохорно-изотермического процесса.

Показанный на рис. 3 вид зависимости  $\Delta F_0$  от  $r$  легко можно пояснить, если использовать графический метод.

Для того, чтобы определить на графике точки, отвечающие равновесию капли с паром, необходимо знать две зависимости: 1) зависимость равновесной упругости пара от величины капли (эту зависимость мы уже имеем, она изображена на рис. 2) и 2) зависимость упругости пара от величины капли в данной системе при механическом переносе вещества из пара в жидкость. Последняя зависимость не имеет отношения к равновесию и связана с тем, что вследствие постоянства общего объема системы и разности плотностей фаз уменьшение объема  $V^{(2)}$ , приходящегося на долю пара, и массы пара  $m^{(2)}$  при росте жидкой фазы происходит с различной скоростью.

Пусть газ, подчиняющийся, скажем, уравнению Ван-дер-Ваальса, заполняет некоторый объем  $V$ . По мере превращения газа в жидкость его давление  $P$  будет меняться следующим образом:

$$\frac{dP^{(2)}}{dr} = \left[ -\frac{RT}{(v^{(2)} - b)^2} + \frac{2a}{(v^{(2)})^3} \right] \frac{dv^{(2)}}{dr}, \quad (45)$$

где молярный объем пара  $v^{(2)} \equiv V^{(2)}/m^{(2)} = (V - V^{(1)})/(m - m^{(1)})$  также зависит от величины  $r$ :

$$\frac{dv^{(2)}}{dr} = -\frac{4\pi r^2}{m^{(2)}} - \frac{V^{(2)}}{(m^{(2)})^2} \frac{dm^{(1)}}{dr}. \quad (46)$$

Для установления формы кривой  $P^{(2)}(r)$  достаточно рассмотреть два предельных случая. В одном из них, когда  $r \rightarrow 0$ , правая часть (46), а с нею и правая часть (45) стремятся к нулю. При этом  $P^{(2)}$  становится равным начальному давлению  $P$ . Другой предельный случай соответствует полному переходу пара в жидкость, когда  $m^{(1)}$ ,  $V^{(1)}$  и  $r$  достигают своей максимальной величины, а  $m^{(2)}$  и  $P^{(2)}$  обращаются в нуль. В этом случае  $v^{(2)}$  и правая часть (46) неограниченно возрастают, но правая часть (45) остается конечной отрицательной величиной. Отсюда следует, что кривая, описывающая изменение давления при переносе вещества из пара в жидкость, должна быть вогнутой к оси  $r$  (рис. 4). Предельный угол наклона  $\alpha$  этой кривой тем больше, чем выше начальное давление  $P$ .



Располагая кривыми, изображенными на рис. 2 и 4, можно рассмотреть все возможные случаи равновесия, так как они определяются на графике зависимости  $P^{(2)}$  от  $r$  точками пересечения этих кривых. На рис. 5 приведены примеры их взаимного расположения.

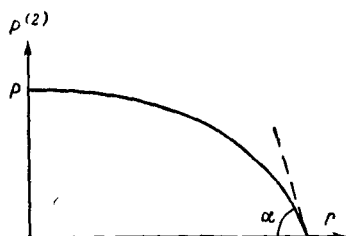


Рис. 4. Изменение давления пара при переносе вещества из пара в конденсированную фазу в изохорных условиях

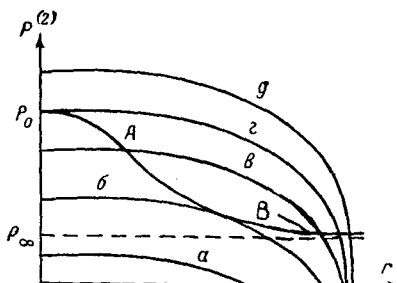


Рис. 5. Возможные случаи равновесия при изохорно-изотермической конденсации пара

Случай  $a$  ( $P \leq P_\infty$ ) соответствует ненасыщенному или в пределе насыщенному пару. Кривые не пересекаются, и равновесие (если жидкость мыслится в виде сферической капли) невозможно.

Случай  $б$  ( $P_0 > P > P_\infty$ ) отвечает начальному пересыщению пара, не выходящему за пределы метастабильной области. Поскольку кривая рис. 2 на большей своей части является вогнутой, а кривая рис. 4 — выпуклой к оси  $r$ , они неизбежно пересекутся в двух точках ( $A$  и  $B$ ). Легко убедиться в том, что одной из этих точек (точке  $A$ ) отвечает неустойчивое, а другой (точке  $B$ ) — устойчивое равновесие. Действительно, если предположить, что радиус капли, находящейся первоначально в состоянии  $A$ , случайно возрос, то равновесная упругость пара капли, согласно рис. 5,  $в$ , будет меньше давления в окружающей среде, и капля будет продолжать расти. С другой стороны, при случайном уменьшении размера капли ее равновесное давление возрастет в большей мере, чем давление в окружающей среде, и капля будет испаряться, — равновесие неустойчиво. В точке  $B$ , наоборот, случайное изменение размера капли приводит к такому соотношению равновесной упругости пара и давления в окружающей среде, которое возвращает каплю к исходному размеру, — равновесие вполне устойчиво.

Следовательно, заданному значению  $P$  отвечает не одно, а два состояния равновесия: первое из них является неустойчивым и соответствует зародышам Гиббса — Фольмера, второе — устойчиво и отвечает частицам большего размера.

Промежуточным между  $a$  и  $в$  является случай  $б$ , когда кривые только касаются. Равновесие, соответствующее этому случаю, устойчиво по отношению к конденсации и неустойчиво по отношению к испарению. Интересно, что при переходе от  $a$  к  $в$  размеры зародышей Гиббса — Фольмера и устойчивых новообразований могут быть как угодно близки друг к другу. Случаю  $б$  отвечает максимальная работа образования равновесного зародыша (максимум на рис. 3). С увеличением начального пересыщения работа образования как неустойчивой, так и устойчивой капель снижается.

Случай  $г$  на рис. 5 соответствует большому начальному пересыщению, переводящему пар в неустойчивое состояние. Кривые пересека-

ются только один раз, что отвечает образованию достаточно большой и устойчивой капли. Следует отметить, что с появлением неустойчивости начального состояния форма кривой рис. 4 на начальном участке (при малых  $r$ ) может измениться так, что появится максимум  $P^{(2)}$ . Однако это не может повлиять на вывод о единственности и устойчивости конечного состояния. Работа образования новой фазы в случае  $g$  отрицательна, и процесс фазового перехода протекает с большой скоростью.

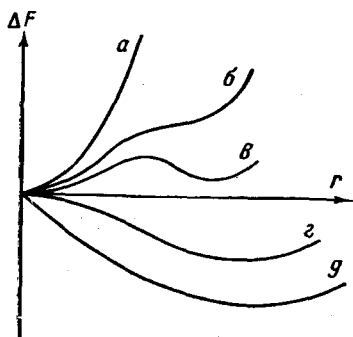


Рис. 6. Изменение  $\Delta F$  с размером новой фазы при различных начальных пересыщениях

Пограничным между случаями  $в$  и  $д$  является случай  $г$ , когда начальное пересыщение пара соответствует границе устойчивости относительно непрерывных изменений. В случае  $г$  размер неустойчивого равновесного зародыша и работа его образования равны нулю.

Приведенное рассмотрение подтверждает зависимость, изображенную на рис. 3. Чтобы сделать картину изменения  $\Delta F$  в процессе образования новой фазы наиболее полной, нам остается привести кривые (рис. 6), описывающие процесс образования неравновесных зародышей и более крупных капель для различных начальных условий (для случаев  $а$ ,  $б$ ,  $в$ ,  $г$  и  $д$ , рассмотренных выше). Точки экстремумов на этих кривых отвечают равновесным состояниям. Из рис. 6, так же как и из рис. 3, видно, что в некоторой области размеров образование стабильных капель происходит с затратой работы (как и образование неустойчивых равновесных зародышей), так что состояние этих капель является метастабильным по отношению к начальному состоянию. Вероятность испарения таких капель еще достаточно велика. Истинным стабильным состоянием будет отвечать большее пересыщение, не обязательно, впрочем, достигающее границ устойчивости пара.

Качественное обсуждение, проведенное в настоящем параграфе, легко может быть распространено на сублимирующие кристаллы, если иметь в виду соотношения (5) и (6). Поскольку кривая растворимости имеет тот же вид, что и кривая на рис. 2, аналогичное рассмотрение может быть проведено и для процессов кристаллизации веществ из растворов.

9. Образование новой фазы в изобарно-изоэнтروпийных условиях

До сих пор мы, следуя общему шаблону, предполагали, что процесс образования новой фазы является изотермическим. Иными словами, мы предполагали, что вся система погружена в термостат с постоянной температурой, и скорость установления теплового равновесия между системой и термостатом, а также между зародышем и средой намного превышает скорость образования новой фазы. Нельзя считать, что эти условия всегда выполняются<sup>66</sup>, и необходимо обсудить, какие изменения в термодинамические формулы вносит отказ от этих условий для конечных систем.

## 9. Образование новой фазы в изобарно-изоэнтروпийных условиях

Если система изолирована в тепловом отношении, то процесс образования новой фазы будет протекать адиабатически. В термодинамическом отношении удобнее, однако, иметь дело с изоэнтропийным процессом, что позволит воспользоваться для вычисления работы образования новой фазы выражениями (9) и (10). Оба типа процессов сов-

падают лишь для обратимых изменений, и предположение о постоянстве энтропии допускает, вообще говоря, некоторый тепловой обмен системы с внешними телами. Возможно, что это предположение даже лучше соответствует реальным условиям, чем допущение о полной тепловой изоляции.

Будем считать в настоящем параграфе, что образование новой фазы протекает при постоянстве общей энтропии системы  $S$  и внешнего давления  $P^{(2)}$ . Работу образования новой фазы при этих условиях найдем по формуле (10). Для начального состояния имеем

$$H_{\text{гом}} = TS + \sum_i \mu_i m_i, \quad (47)$$

для конечного —

$$H_{\text{гет}} = T^{(1)} S^{(1)} + T^{(2)} S^{(2)} + (P^{(2)} - P^{(1)}) V^{(1)} + \sigma A + \sum_i \mu_i^{(1)} m_i^{(1)} + \sum_i \mu_i^{(2)} m_i^{(2)} \quad (48)$$

где  $T$  — начальная температура системы,  $T^{(1)}$ ,  $S^{(1)}$  и  $T^{(2)}$ ,  $S^{(2)}$  — конечные температуры и энтропии соответственно зародыша и среды.

Вычитая (47) из (48) и учитывая постоянство общей энтропии и масс компонентов, получим

$$\Delta H = (T^{(1)} - T^{(2)}) S^{(1)} + (T^{(2)} - T) S + (P^{(2)} - P^{(1)}) V^{(1)} + \sigma A + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) m_i^{(1)} + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \quad (49)$$

Выражение (49) дает работу образования новой фазы с объемом  $V^{(1)}$ , массами компонентов  $m_i^{(1)}$  и энтропией  $S^{(1)}$  при изобарно-изоэнтروпийном процессе. Первый дифференциал этого выражения, как легко убедиться, обращается в нуль при подстановке условий равновесия (равенства температур, химических потенциалов и условия (3)). Подставляя те же условия в (49), найдем экстремальную работу образования новой фазы:

$$\Delta H_0 = \frac{1}{3} \sigma A + (T^{(2)} - T) S + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \quad (50)$$

Полученное соотношение отличается от соотношения Гиббса (14) наличием дополнительных слагаемых, учитывающих изменение термического и химического состояния системы в процессе образования новой фазы. Для очень большой системы эти слагаемые малы, и оба соотношения практически совпадают.

Интересно сравнить работы образования равновесного зародыша данного размера, произведенные изоэнтروпийным путем при изменении температуры системы от  $T$  до  $T^{(2)}$  и изотермическим путем при температуре  $T^{(2)}$ . Из (50) и (23) получим

$$\Delta \Phi_0 - \Delta H_0 = - (T^{(2)} - T) S - \sum_i [\mu_i(T^{(2)}) - \mu_i(T)] m_i \quad (51)$$

Воспользовавшись разложением

$$\mu_i(T^{(2)}) = \mu_i(T) - s_i(T^{(2)} - T) - \frac{1}{2} \frac{\partial s_i}{\partial T} (T^{(2)} - T)^2 - \dots, \quad (52)$$

где  $s_i$  — парциальная молярная энтропия  $i$ -го компонента в начальном состоянии системы, можно записать (51) в следующей приближенной форме:

$$\Delta\Phi_0 - \Delta H_0 \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P (T^{(2)} - T)^2 > 0 \quad (53)$$

Из выражения (53) следует, что поправка на неизотермичность процесса так же, как и поправка на неизобаричность, приводит к снижению величины работы образования равновесного зародыша данного размера.

Для исследования типа экстремума  $\Delta H$ , отвечающего равновесному состоянию новой фазы, найдем, используя уравнение (4) и условия равновесия, второй дифференциал  $\Delta H$ :

$$\begin{aligned} (d^2\Delta H)_0 = & -8\pi\sigma(dr)^2 + [dT^{(1)}dS^{(1)} - dP^{(1)}dV^{(1)} + d\sigma dA + \\ & + \sum_i d\mu_i^{(1)} dm_i^{(1)}] + [dT^{(2)}dS^{(2)} + \sum_i d\mu_i^{(2)} dm_i^{(2)}] \end{aligned} \quad (54)$$

Полученное соотношение отличается от аналогичных соотношений (24) и (42) наличием дополнительных слагаемых  $dT^{(1)}dS^{(1)}$  и  $dT^{(2)}dS^{(2)}$ , учитывающих возможность изменения термического состояния зародыша и среды. Член  $dP^{(2)}dV^{(2)}$ , как и в случае (24), отсутствует, так как давление  $P^{(2)}$  предполагается постоянным. Правую часть (54) мы представили в виде трех слагаемых, первое из которых явно отрицательно, а два других, заключенных в квадратные скобки, положительны для устойчивых состояний. Первое из слагаемых, заключенных в квадратные скобки, характеризует внутреннюю устойчивость зародыша новой фазы, второе — внутреннюю устойчивость метастабильной фазы. В том случае, если рост зародыша не отражается на состоянии среды, второе слагаемое равно нулю (так же как и дополнительные слагаемые в правой части (50)), и имеется максимум  $\Delta H$  для образования равновесного зародыша в полном соответствии с теорией Фольмера. Если же рост зародыша сопровождается сильным изменением состояния среды, второе слагаемое может принимать достаточно большие положительные значения, превращая всю правую часть (54) в положительную величину. Этому случаю отвечает устойчивое равновесие новой фазы со средой, характеризующееся минимумом  $\Delta H$ .

Для иллюстрации такой возможности оценим величину последнего слагаемого для идеального газа. Используя выражения для энтропии и химического потенциала идеального газа (считаем газ одноатомным)

$$S^{(2)} = \frac{5}{2} m^{(2)} R \ln T^{(2)} + m^{(2)} f(P^{(2)}), \quad (55)$$

$$\mu^{(2)} = \frac{5}{2} RT^{(2)} - \frac{5}{2} RT^{(2)} \ln T^{(2)} - T^{(2)} f(P^{(2)}), \quad (56)$$

получим

$$dT^{(2)}dS^{(2)} + d\mu^{(2)} dm^{(2)} = \frac{5}{2} m^{(2)} RT^{(2)} (d \ln T^{(2)})^2 = \frac{5}{2} m^{(2)} RT^{(2)} \left( \frac{d \ln T^{(2)}}{dr} \right)^2 (dr)^2 \quad (57)$$

Далее, при помощи уравнения состояния идеального газа  $m^{(2)} RT^{(2)} = P^{(2)} V^{(2)}$  и условия постоянства массы системы  $m = m^{(1)} + m^{(2)}$  выразим полученный результат в следующем виде:

$$\frac{5}{2} m^{(2)} RT^{(2)} \left( \frac{d \ln T^{(2)}}{dr} \right)^2 = \frac{5}{2} m^{(2)} RT^{(2)} \left( \frac{d \ln V^{(2)}}{dr} + \frac{1}{m^{(2)}} \frac{dm^{(1)}}{dr} \right)^2 \quad (58)$$

Производную  $d \ln V^{(2)} / dr$  нельзя выразить в явном виде, как ранее производную  $d \ln P^{(2)} / dr$  (формула (44)), поскольку общий объем системы в данном случае является переменным. Но из выражения (58) так же, как из выражения (44), следует, что с уменьшением  $m^{(2)}$  величина всего выражения неограниченно возрастает. Этот результат физически понятен, так как при относительном увеличении массы новой фазы влияние ее на состояние среды все увеличивается. Когда область новой фазы достигает определенных размеров, величина (58) начинает превосходить 8лс, и равновесие становится устойчивым.

Таким образом, при рассмотрении изобарно-изоэнтروпийных процессов обнаруживаются качественно те же закономерности, что и для изохорно-изотермических: работа образования новой фазы становится меньше работы в изобарно-изотермических условиях; с возрастанием равновесного размера новой фазы работа ее образования  $\Delta H_0$  сначала увеличивается, затем уменьшается, переходя в область отрицательных значений; относительно малым областям новой фазы (зародышам) отвечают неустойчивые равновесия со средой, относительно большим — устойчивые равновесия.

## 10. Образование новой фазы в изохорно-изоэнтروпийных условиях

Отказываясь от условий постоянства температуры и давления, будем предполагать, что процесс образования новой фазы происходит в изохорно-изоэнтروпийных условиях. Это предположение является наиболее общим из всех рассмотренных ранее, так как оно допускает изменение химического, теплового и механического состояния системы при возникновении и росте новой фазы.

Работу образования новой фазы в изохорно-изоэнтروпийных условиях найдем по формуле (9). Для начального, гомогенного состояния системы имеем

$$U_{\text{гом}} = TS - PV + \sum_i \mu_i m_i \quad (59)$$

для конечного, гетерогенного состояния —

$$U_{\text{гет}} = T^{(1)} S^{(1)} + T^{(2)} S^{(2)} - P^{(1)} V^{(1)} - P^{(2)} V^{(2)} + \sigma A + \sum_i \mu_i^{(1)} m_i^{(1)} + \sum_i \mu_i^{(2)} m_i^{(2)} \quad (60)$$

Учитывая постоянство общей энтропии, общего объема и масс компонентов, из (60) и (59) получим выражение для работы образования новой фазы

$$\begin{aligned} \Delta U = & (T^{(1)} - T^{(2)}) S^{(1)} + (T^{(2)} - T) S + (P^{(2)} - P^{(1)}) V^{(1)} + \\ & + (P - P^{(2)}) V + \sigma A + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) m_i^{(1)} + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \end{aligned} \quad (61)$$

Для равновесного состояния гетерогенной системы

$$\Delta U_0 = \frac{1}{3} \sigma A + (T^{(2)} - T) S + (P - P^{(2)}) V + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \quad (62)$$

Полученный результат отличается от формулы Гиббса (14) наличием дополнительных слагаемых, учитывающих изменение термического, механического и химического состояния системы в процессе образования новой фазы. Для бесконечно большой системы эти слагаемые равны нулю, и (62) переходит в (14).

Учет изменений термического и механического состояний системы в процессе образования новой фазы был произведен по отдельности в

параграфах 9 и 7, и мы убедились, что оба эти изменения действуют в одном направлении, снижая работу образования новой фазы по мере увеличения ее размера. Поэтому можно быть уверенным, что одновременное изменение термического и механического состояния системы будет влиять в том же направлении, так что зависимость  $\Delta U_0$  от размера новой фазы будет характеризоваться теми же качественными закономерностями, что и зависимость  $\Delta F_0$  и  $\Delta H_0$ . Более того, ввиду одновременного действия факторов, снижающих работу образования новой фазы, величина  $\Delta U_0$  будет, по-видимому, наименьшей по сравнению с соответствующими величинами  $\Delta F_0$ ,  $\Delta F_0$  и  $\Delta H_0$ .

## 11. Гетерогенное образование новых фаз

При рассмотрении влияния условий протекания процесса на работу образования новой фазы мы до сих пор предполагали, что образование новой фазы осуществляется путем гомогенного механизма. Теперь рассмотрим гетерогенный механизм процесса.

Для случая образования равновесной линзообразной массы (1) на плоской границе двух бесконечно-протяженных фаз (2) и (3) (рис. 7) Гиббсом<sup>13</sup> было получено следующее выражение для работы процесса:

$$W = \frac{1}{3} (\sigma_{12} A_{12} + \sigma_{13} A_{13} - \sigma_{23} A_{23}) \quad (63)$$

где  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  — поверхностные натяжения на границах соответственно первой и второй, первой и третьей, второй и третьей фаз,  $A_{12}$  и  $A_{13}$  — площади соприкосновения линзы со второй и третьей фазами,

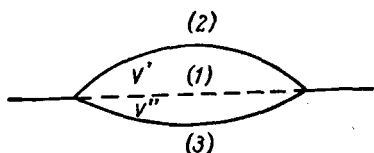


Рис. 7. Образование линзообразной массы на плоской границе двух фаз

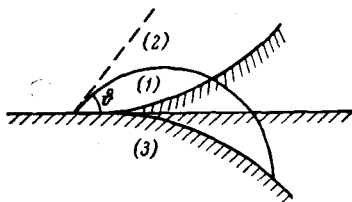


Рис. 8. Образование новой фазы на поверхности твердого тела

$A_{23}$  — исчезнувшая при образовании линзы площадь соприкосновения второй и третьей фаз (показана пунктиром). Выражение Гиббса (63) является обобщением его формулы (14) на случай гетерогенного процесса. Это выражение можно записать в несколько ином виде

$$W = \frac{\sigma_{12} V'}{r_{12}} + \frac{\sigma_{13} V''}{r_{13}} \quad (64)$$

где  $V'$  и  $V''$  — части объемов второй и третьей фаз, замещенные новой фазой ( $V' + V'' = V^{(1)}$ ),  $r_{12}$  и  $r_{13}$  — радиусы кривизны поверхностей линзообразной массы.

Если образование новой фазы происходит на плоской поверхности твердого тела (рис. 8), то второе слагаемое в правой части (64) исчезнет, и величина работы будет определяться соотношением

$$W = \frac{\sigma_{12} V^{(1)}}{r_{12}} \quad (65)$$

Легко видеть, что формула (14) может быть приведена точно к такому же виду, и мы можем непосредственно сравнить работы гете-

рогенного и гомогенного процессов как для данного радиуса кривизны зародыша, так и для данного объема зародыша. Для зародышей с одинаковыми радиусами кривизны (поверхностные натяжения в этом случае также одинаковы) при краевом угле смачивания  $\theta < 180^\circ$  объем гетерогенного зародыша составляет лишь часть объема гомогенного зародыша, и, следовательно, работа гетерогенного процесса меньше, чем гомогенного. При сравнении зародышей одинакового объема следует учесть изменение поверхностного натяжения с радиусом кривизны поверхности. Если принять, что при малых  $r$  поверхностное натяжение зависит от  $r$  линейно<sup>30</sup>, то в области малых  $r$  и больших  $\theta$  не получится разницы между работами гетерогенного и гомогенного процессов. Однако, поскольку при одинаковых объемах гетерогенный зародыш обладает меньшей кривизной, гетерогенному процессу будет соответствовать меньшее пересыщение. С улучшением смачиваемости поверхности твердого тела работа гетерогенного образования зародыша уменьшается, и при  $\theta$ , близких к нулю, необходимо учитывать периметрическую энергию уже практически двумерного зародыша.

Для данных значений угла смачивания  $\theta$  и кривизны зародыша на границе с жидкой или газообразной фазой переход от плоской к выпуклой поверхности твердого тела соответствует увеличению, а переход от плоской к вогнутой поверхности — уменьшению объема зародыша (рис. 8). Поэтому на основании выражения (65) (хотя оно здесь уже не является строгим) можно заключить, что переход от плоской к выпуклой поверхности приводит к увеличению, а переход от плоской к вогнутой поверхности — к уменьшению работы гетерогенного образования новой фазы.

Особый случай составляет гетерогенное образование равновесного зародыша в виде замкнутого слоя на конденсационном или кристаллизационном ядре. Величина работы такого процесса дается выражением

$$W = \sigma_{12} (A_{12} - A_{13} \cos \theta - \frac{2V^{(1)}}{r_{12}}) \quad (66)$$

Если зародыш и ядро сферические, это выражение переходит в формулу Крыстанова<sup>67, 68</sup>

$$W = \frac{1}{3} \sigma_{12} A_{12} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_{13}}{r_{12}} \right)^2 \cos \theta + 2 \left( \frac{r_{13}}{r_{12}} \right)^3 \right] \quad (67)$$

Анализ этой формулы показывает<sup>67</sup>, что в области углов смачивания  $\leq \theta \leq 48^\circ 12'$  работа гетерогенного образования равновесного зародыша всегда меньше работы гомогенного процесса. В области  $48^\circ 12' < \theta < 90^\circ$  для каждого  $\theta$  существует критическая величина ядра, начиная с которой работа гетерогенного процесса превосходит работу гомогенного процесса. Наконец, при  $\theta \geq 90^\circ$  работа гетерогенного образования зародыша всегда больше работы гомогенного процесса.

Формулы (63) — (65) справедливы для конечных систем лишь в том случае, если процесс образования новой фазы протекает при постоянстве давления, температуры и химических потенциалов, а следовательно — и поверхностного натяжения. Эти формулы не учитывают изменения теплового, механического и химического состояния системы в процессе образования новой фазы, предполагая, что эти изменения компенсируются путем воздействия внешних тел. Это не всегда соответствует реальным условиям, и необходимо обсудить поправки к формуле (63), возникающие при рассмотрении различных условий протекания процесса.

Предположим, что возникновение новой фазы на плоской поверхности раздела происходит в изохорно-изоэнтروпийных условиях. Осо-

бенностью гетерогенного процесса является то, что и начальное и конечное состояние системы являются гетерогенными и оба обладают поверхностной энергией. Для начального равновесного состояния можем записать:

$$U'_{\text{гет}} = TS - PV + \sigma'_{23}A'_{23} + \sum_i \mu_i m_i, \quad (68)$$

где  $\sigma'_{23}$  и  $A'_{23}$  — поверхностное натяжение и площадь границы раздела в начальном состоянии (рис. 7). Для конечного состояния, не обязательно отвечающего равновесию новой фазы с остальной частью системы, имеем:

$$U''_{\text{гет}} = T^{(1)}S^{(1)} + T^{(2)}(S - S^{(1)}) - P^{(1)}V^{(1)} - P^{(2)}(V - V^{(1)}) + \\ + \sigma_{12}A_{12} + \sigma_{13}A_{13} + \sigma''_{23}A''_{23} + \sum_i \mu_i^{(1)}m_i^{(1)} + \sum_i \mu_i^{(2)}(m_i - m_i^{(1)}), \quad (69)$$

где  $\sigma''_{23}$  и  $A''_{23}$  — поверхностное натяжение и площадь границы раздела между первоначальными фазами в конечном состоянии. Согласно определению,  $A_{23} = A'_{23} - A''_{23}$ . Вычитая (68) из (69), получим

$$\Delta U = (T^{(1)} - T^{(2)})S^{(1)} + (T^{(2)} - T)S + (P^{(2)} - P^{(1)})V^{(1)} + (P - P^{(2)})V + \sigma_{12}A_{12} + \\ + \sigma_{13}A_{13} + \sigma''_{23}A''_{23} - \sigma'_{23}A'_{23} + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})m_i^{(1)} + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i)m_i. \quad (70)$$

Выражение (70) дает работу образования новой фазы на границе двух фаз в изохорно-изоэнтروпийных условиях. Сравнивая его с выражением (61), замечаем, что поправки на изменение температуры, давления и химических потенциалов в системе при образовании новой фазы имеют тот же вид, что и в случае гомогенного процесса.

Для состояния равновесия выражение (70) можно преобразовать к следующему виду:

$$\Delta U_0 = \frac{1}{3}(\sigma_{12}A_{12} + \sigma_{13}A_{13} - \sigma''_{23}A_{23}) + (T^{(2)} - T)S + \\ + (P - P^{(2)})V + (\sigma''_{23} - \sigma'_{23})A'_{23} + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i)m_i \quad (71)$$

Соотношение (71) обладает двумя особенностями по сравнению с аналогичным ему соотношением (62) для работы гомогенного образования новой фазы. Во-первых, при переходе от (62) к (71) усложняется первый член, что, впрочем, не меняет его физического смысла: по-прежнему, это одна треть работы образования и исчезновения поверхностей раздела. Во-вторых, при переходе от (62) к (71) появляется добавочный член  $(\sigma''_{23} - \sigma'_{23})A'_{23}$ , характеризующий изменение состояния первоначальной поверхности раздела, которое неизбежно произойдет при изменении состояния сосуществующих фаз в процессе образования зародыша. Величина этого добавочного члена невелика и ею можно пренебречь по сравнению с остальными поправками за исключением того случая, когда объемы фаз относительно малы (например, когда зародыши образуются в пленках).

Обе отмеченные для соотношения (71) особенности должны сохраниться и при других условиях протекания процесса, и можно без вывода написать:

$$\Delta H_0 = \frac{1}{3}(\sigma_{12}A_{12} + \sigma_{13}A_{13} - \sigma''_{23}A_{23}) + (T^{(2)} - T)S + (\sigma'_{23} - \sigma''_{23})A'_{23} + \\ + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i)m_i, \quad (72)$$



$$\Delta F_0 = \frac{1}{3}(\sigma_{12}A_{12} + \sigma_{13}A_{13} - \sigma_{23}''A_{23}) + (P - P^{(2)})V + (\sigma_{23}'' - \sigma_{23}')A_{23}' + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i, \quad (73)$$

$$\Delta \Phi_0 = \frac{1}{3}(\sigma_{12}A_{12} + \sigma_{13}A_{13} - \sigma_{23}''A_{23}) + (\sigma_{23}'' - \sigma_{23}')A_{23}' + \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i) m_i \quad (74)$$

Поправки, отличающие соотношения (71)—(74) от формулы Гиббса (63), за исключением поправки на поверхностное натяжение, которая обычно мала, те же, что и в случае гомогенных процессов. Поэтому выводы о влиянии условий протекания процесса на величину работы образования новой фазы, полученные на примере гомогенных процессов, полностью сохраняют свою справедливость и для гетерогенных процессов, и нет необходимости специально анализировать выражения (71)—(74).

\* \* \*

Из всего сказанного следует, что работа образования новых фаз в реальных системах может быть представлена в виде суммы двух слагаемых: работы Гиббса  $W(r)$ , определяемой в зависимости от механизма процесса по формуле (14) или (63), и поправки  $\Delta W(V)$ , зависящей от размеров системы и условий протекания процесса:

$$W = W(r) + \Delta W(V) \quad (75)$$

Введение поправки  $\Delta W(V)$  позволяет проследить не только зарождение, но и рост новой фазы до макроскопических размеров. С практической стороны это удобно, так как позволяет не думать о том, до каких размеров зародыша применима та или иная формула. Анализ соотношения (75) приводит к выводу о том, что при своем росте пузырек, капля или кристаллик новой фазы проходят сначала через состояние неустойчивого равновесия, отвечающего зародышам Гиббса — Фольмера, после чего, достигнув достаточного размера, переходят в состояние устойчивого равновесия.

Следует отметить, что вывод об устойчивости двухфазного равновесия в определенных условиях справедлив для системы, состоящей всего из двух тел, например, одной капли и пара. Если предположить, что в том же объеме находятся две капли, результат существенно меняется. Действительно, если одна из капель, испаряясь, уменьшит свой размер, то, хотя давление пара в системе возрастет в большей степени, чем равновесная упругость пара этой капли (условие стабильного равновесия), конденсация произойдет на более крупной капле, что приведет в конце концов к исчезновению одной из капель. Поэтому вывод о стабильности конечного состояния нельзя распространить на системы, состоящие из многих областей новых фаз, прежде чем они не превратятся в одну либо путем фазового перехода (через пар или раствор), либо путем слияния при столкновениях. Тем не менее, этот вывод помогает понять причины кажущейся устойчивости таких систем, обусловленной, как и устойчивость полидисперсных систем<sup>69</sup>, медленностью установления равновесия между отдельными областями новых фаз.

Предоставляет интерес теперь обсудить, какую роль может играть поправка  $\Delta W(V)$  собственно для зародышей новых фаз. Обычно объем, приходящийся на один зародыш в реальных системах, достаточно велик по сравнению с размером зародыша, и не приходится сомневаться в приемлемости допущения Гиббса о бесконечности системы в этом аспекте. Даже если учесть изменение поверхностного натяжения в об-

ласти малых радиусов кривизны и считать  $W(r)$  величиной не второго, а третьего порядка малости, изменения, которые может вызвать образование зародыша в приходящемся на его долю объеме системы, приведут лишь к незначительной поправке  $\Delta W(V)$ .

Однако эти рассуждения, как и теория Гиббса, предполагают, что несмотря на большую величину системы равновесие в ней устанавливается практически мгновенно, так что вся система взаимодействует с образующимся зародышем. Это не всегда так. В большинстве случаев зародыш «успеваает» взаимодействовать лишь со своим ближайшим окружением, так что фактический объем системы зародыш — среда намного меньше объема, приходящегося на один зародыш. Величина поправки  $\Delta W(V)$  при этом существенно возрастает.

Фактический объем системы зародыш — среда и величина поправки  $\Delta W(V)$  зависят от скорости формирования зародыша и факторов, определяющих скорость установления равновесия коэффициентов диффузии и самодиффузии, теплопроводности и упругих свойств среды. Относительная роль этих факторов различна для различных процессов. Скорость диффузии играет, например, существенную роль для процессов конденсации и кристаллизации и, в особенности, для смесей. Для процессов плавления и образования капель жидкости в кристаллах большую роль играет механический фактор, связанный с деформацией кристалла в прилегающей к капле области. Возникающая при этом поправка  $\Delta W(V)$  может быть достаточно велика, и возможно этим объясняется практическое отсутствие перегревов в процессах плавления.

Наконец, еще одно важное замечание. Согласно приведенным расчетам,  $\Delta W(V)$  отрицательна. Чтобы правильно понять этот результат, необходимо помнить, что он получен при сравнении работ, приводящих к одному и тому же конечному состоянию. Для бесконечных систем начальное и конечное пересыщения совпадают. Для конечных систем начальное пересыщение всегда больше конечного. Поэтому для образования равновесного зародыша данного размера в конечной системе требуется большее начальное пересыщение, чем в бесконечной системе, и, следовательно, процесс образования новой фазы в конечной системе пойдет легче, с меньшей затратой работы.

Если же сравнивать процессы, относящиеся к одному и тому же начальному состоянию, то конечным системам может отвечать большая энергия активации, так как для заданного начального пересыщения конечной системе соответствует больший размер равновесного зародыша, чем бесконечной. В том случае, если работа образования зародыша рассчитывается по формуле Гиббса для заданного начального пересыщения, поправка на конечность системы  $Q$  будет даваться выражением

$$Q = W(r) + \Delta W(V) - W(r_0) \quad (76)$$

где  $r_0$  и  $r$  определяются по кривой равновесия (например, по кривой рис. 2) соответственно для начального и конечного пересыщения. При малых  $\Delta W(V)$   $Q$  всегда положительно, так как  $r > r_0$ .

Таким образом, термодинамика процессов образования новых фаз приводит к кинетическому уравнению типа (8), где  $Q$  характеризуется не только диффузией, но и теплопроводностью и упругими свойствами среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Фукс, Усп. физ. наук, **15**, 496 (1935).
2. И. Странский, Р. Каишев, Там же, **21**, 408 (1939).
3. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.
4. N. E. Dorsey, Trans. Am. Phil. Soc., **38**, 247 (1948).

5. Crystal growth, Disc. Faraday Soc., 5' (1949).
6. R. S. Bradley, Quart. Revs (London), 5, 315 (1951).
7. Nucleation phenomena, Ind. Eng. Chem., 44, 1270 (1952).
8. Д. Н. Холломон, Д. Тарнбалл, статья в сб. Успехи физики металлов, I, Металлургиздат, 1956, стр. 304.
9. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Изд. АН УССР, 1956.
10. Б. Дж. Мейсон, Физика облаков, Гидрометиздат, Л., 1961.
11. B. J. Mason, Advances in Physics, 7, 221 (1958).
12. The physical chemistry of aerosols, Disc. Faraday Soc., 1960, 30.
13. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, М.—Л., 1950.
14. Lord Kelvin, Proc. Roy. Soc. Edinburg, 7, 63 (1870).
15. R. Becker, W. Döring, Ann. der Phys., 24, 719 (1935).
16. R. C. Tolman, J. Chem. Phys., 16, 758 (1948).
17. R. C. Tolman, Там же, 17, 333 (1949).
18. J. G. Kirkwood, F. P. Buff, J. Chem. Phys., 17, 338 (1949).
19. F. O. Koenig, J. Chem. Phys., 18, 449 (1950).
20. F. P. Buff, J. G. Kirkwood, Там же, 18, 991 (1950).
21. F. P. Buff, Там же, 19, 1591 (1951).
22. T. L. Hill, J. Phys. Chem., 56, 526 (1952).
23. Л. М. Щербаков, Коллоидн. ж., 14, 379 (1952).
24. F. P. Buff, J. Chem. Phys., 23, 419 (1955).
25. S. Kondo, Там же, 25, 662 (1956).
26. H. Köhler, Arkiv för Geofys., 2, 453 (1956).
27. E. A. Guggenheim, Research, 10, 478 (1957).
28. J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys., 28, 258 (1958).
29. J. W. Cahn, J. E. Hilliard, Там же, 31, 688 (1959).
30. А. И. Русанов, Термодинамика поверхностных явлений, Изд. ЛГУ, 1960.
31. M. Volmer, H. Flood, Ztschr. phys. Chem., A170, 273 (1934).
32. V. K. La Mer, G. M. Pound, J. Chem. Phys., 17, 1337 (1949).
33. F. J. M. Farley, Proc. Roy. Soc., A212, 530 (1952).
34. S. Twomey, J. Chem. Phys., 30, 941 (1959).
35. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
36. B. J. Mason, Proc. Phys. Soc., B 64, 773 (1951).
37. G. Rehage, Naturforsch., 10a, 300 (1955).
38. А. В. Сторонкин, А. И. Русанов, ЖФХ, 34, 977 (1960).
39. R. Becker, Ann. der Phys., 32, 128 (1938).
40. G. Borelius, Arkiv Mat., Astron., Fysik, 32 A, 1 (1945).
41. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, М.—Л., 1951, стр. 469.
42. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).
43. M. Avrami, Там же, 8, 212 (1940).
44. M. Avrami, Там же, 9, 177 (1941).
45. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ, 1963, № 10, 73.
46. B. M. Swilong, Nature, 155, 361 (1945).
47. V. J. Schaefer, Bull. Am. Meteor. Soc., 29, 175 (1948).
48. G. M. Pound, L. A. Madonna, S. L. Peake, J. Coll. Sci., 8, 187 (1953).
49. J. A. Day, J. Meteorol., 15, 226 (1958).
50. D. G. Thomas, L. A. K. Staveley, J. Chem. Soc., 1952, 4569.
51. D. Turnbull, R. E. Cech, J. Appl. Phys., 21, 804 (1950).
52. D. Turnbull, J. Metals, 188, Trans., 1144 (1950).
53. B. J. Mason, Disc. Faraday Soc., 30, 20 (1960).
54. F. W. Küster, Ztschr. anorg. Chem., 33, 363 (1903).
55. В. Я. Никандров, Труды Гл. геофиз. обсерв., 1958, № 73, 3.
56. А. Г. Быков, Е. Н. Теверовский, Ж. eksper. теор. физики, 19, 328 (1949).
57. A. C. Chatterji, A. N. Bose, R. P. Rastogi, R. Gopal, J. Indian Chem. Soc., 26, 283 (1949).
58. B. S. Srikantan, Там же, 26, 60 (1949).
59. W. H. Rodebush, Chem. Revs, 44, 269 (1949).
60. W. H. Rodebush, Ind. Eng. Chem., 44, 1289 (1952).
61. R. F. Larson, Там же, 37, 1010 (1945).
62. A. C. Chatterji, A. N. Bose, J. Indian. Chem. Soc., 26, 94 (1949).
63. R. Defay, I. Prigogine, Tension superficielle et adsorption, Liege, 1951.
64. Л. М. Щербаков, Коллоидн. ж., 20, 759 (1958).
65. Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев, Н. П. Филиппова, Там же, 23, 338 (1961).
66. С. В. Горбачев, А. В. Шлыков, ЖФХ, 29, 1777 (1955).
67. Л. Крыстанов, JDOJARAS, 61, 390 (1957).
68. Р. Каншев, Б. Мутафчиев, Изв. хим. ин-т Бълг. АН, 7, 177 (1950).
69. V. K. La Mer, Ind. Eng. Chem., 44, 1270 (1952).