

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

А. А. Онищук

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть III

Теория поверхностного натяжения

Учебное пособие

Новосибирск
2015

УДК 544.3
ББК Г24.5
О-58

Рецензент
д-р физ.-мат. наук, проф. С. А. Дзюба

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

Онищук, А. А.

О-58

Химическая термодинамика : учеб. пособие / А. А. Онищук; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – Ч. III. Теория поверхностного натяжения. – 101 с.

ISBN 978–5–4437–0432–6

Настоящее учебное пособие представляет собой третью часть курса химической термодинамики, читаемого студентам 3-го курса физического факультета Новосибирского государственного университета. В данном пособии приведены основы современной поверхностной термодинамики и связанные с ней аспекты. Особое внимание уделено классической теории поверхностного натяжения, теории Гиббса межфазных поверхностей и современной теории гомогенной нуклеации. Пособие предназначено для студентов ФФ НГУ.

УДК 544.3
ББК Г24.5

ISBN 978–5–4437–0432–6

© Новосибирский государственный университет, 2015
© Онищук А. А., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Термодинамическая теория поверхностного натяжения	7
1.1. Разделяющая поверхность Гиббса.....	7
1.2. Вклад межфазового слоя в термодинамические величины.....	8
1.3. Механическое определение поверхности натяжения.....	9
1.4. Термодинамическое определение поверхностного натяжения.....	12
1.4.1. Плоская граница раздела.....	12
1.4.2. Сферическая граница раздела.....	15
1.4.3. Термодинамическое определение поверхности натяжения.....	18
1.4.4. Фундаментальные термодинамические соотношения для сферической границы раздела.....	19
1.4.5. Равновесие наноразмерной капли с макроскопической внешней фазой.....	21
Глава 2. Классическая теория поверхностного натяжения	25
2.1. Основные положения классической теории.....	25
2.2. Поверхностное давление.....	26
2.3. Работа образования капли из пересыщенного пара.....	28
Глава 3. Основные уравнения теории Гиббса	31
3.1. Работа образования капли в общем случае теории Гиббса при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности.....	31
3.2. Уравнение адсорбции Гиббса.....	32
3.3. Уравнение Гиббса – Толмана – Кёнига – Баффа.....	33
Глава 4. Теория Гиббса для многокомпонентной системы	37
4.1. Теория Гиббса для двухкомпонентной системы: растворимость наноразмерных капель в макроскопической внешней фазе.....	37
4.2. Уравнение Кельвина (Томсона) для многокомпонентной системы.....	43
Глава 5. Классическая теория гомогенной нуклеации	45
5.1. Образование зародышей при фазовых переходах.....	46
5.2. Функция распределения капель по размерам в равновесном (ненасыщенном) паре.....	47
5.3. Скорость нуклеации.....	51

Глава 6. Статистическая термодинамика.....	60
6.1. Распределение Гиббса.....	60
6.2. Классическое приближение распределения Гиббса.....	66
6.3. Термодинамические функции состояния.....	68
6.4. Термодинамические функции ансамбля одинаковых частиц.....	72
Глава 7. Современная теория скорости гомогенной нуклеации....	74
7.1. Формула для скорости нуклеации.....	74
7.2. Поступательно-вращательный поправочный множитель.....	76
7.3. Теория Кусаки и аналитическая формула для поправочного множителя.....	82
7.4. Ансамбль капель. Поступательно-вращательный множитель в формуле для скорости нуклеации.....	88
7.5. Сравнение аналитической формулы для поправочного множителя с численными расчетами Кусаки.....	91
7.6. Аналитическая формула для скорости нуклеации, учитывающая зависимость поверхностного натяжения от радиуса и поступательно-вращательный множитель. Применение формулы для определения поверхностного натяжения критического зародыша из экспериментально измеренных скорости нуклеации, пересыщения и температуры нуклеации.....	94
Список литературы.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Существует огромный спектр процессов, охватывающих диапазон от природных явлений до промышленного производства, в которых присутствие границы раздела между фазами играет фундаментальную роль. Работу, требуемую для создания единичной поверхности такой границы, принято называть поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение является одним из наиболее удивительных проявлений сил, действующих между молекулами, и эту связь между силой взаимодействия молекул и поверхностным натяжением угадывали еще ученые XVIII в. Самые ранние попытки объяснить поверхностное натяжение опирались на грубые механические модели жидкости. В этих моделях граница между двумя средами, например между жидкостью и паром, рассматривалась так, как если бы это была равномерно натянутая пленка нулевой толщины. Поверхностное натяжение определялось на основе макроскопических концепций как сила сцепления, действующая поперек единицы длины контура на этой фиктивной пленке. От этих дотермодинамических теорий отказались в XIX в., чтобы заменить их термодинамическими подходами.

Теория капиллярности Гиббса является первой детально развитой термодинамической теорией поверхностных явлений. Про теорию капиллярности Гиббса можно сказать, что она одновременно очень проста и очень сложна. Проста потому, что Гиббсу удалось найти метод, позволяющий получить простые и изящные термодинамические соотношения, применимые как для плоских, так и для искривленных поверхностей. Использование наглядного геометрического образа разделяющей поверхности и введение избыточных величин позволило максимально просто описать свойства поверхностей и обойти вопрос о структуре и толщине поверхностного слоя, который до сих пор исследован далеко не полностью. Избыточные величины Гиббса зависят от положения разделяющей поверхности. Гиббс использовал два основных положения разделяющей поверхности: такое, при котором поверхностная плотность вещества равна нулю (эквимолярная поверхность), и положение, для которого исчезает явная зависимость поверхностной энергии от кривизны поверхности (поверхность натяжения). Эквимолярной поверхностью удобно пользоваться для рассмотрения плоских поверхностей, а поверхностью натяжения – для рассмотрения искривленных границ раздела. Для обоих положений сокращается число переменных и достигается максимальная математическая простота.

Будучи очень простой в математическом отношении, теория Гиббса все же трудна для восприятия. Происходит это по нескольким причинам. С одной стороны, теорию капиллярности Гиббса невозможно понять в отрыве от всей гиббсовской термодинамики. Большая общность теории

всегда придает ей некоторую абстрактность, что, конечно, отражается на легкости восприятия. Теория капиллярности Гиббса есть обширная, но условная система, требующая единства восприятия. Дилетантский подход к изучению теории Гиббса невозможен. Кроме того, немаловажным обстоятельством является то, что вся теория капиллярности Гиббса написана сжато и довольно трудным языком. Уже вскоре после опубликования теории капиллярности Гиббса высказывались пожелания о ее более полном и подробном пояснении в научной литературе. В популяризации этой теории важную роль сыграли известные работы С. Кондо «Молекулярная теория поверхностного натяжения», Г. Наваску «Жидкие поверхности: теория поверхностного натяжения», Дж. Роулингсона и Б. Уидома «Молекулярная теория капиллярности», а также ряд публикаций нашего соотечественника А. И. Русанова.

Теория Гиббса дала совершенно новый инструмент исследования поверхностных явлений. С использованием мощного и универсального аппарата термодинамики удалось дать строгие определения таким понятиям, как граница раздела фаз, работа образования капли и т. д. Подход, развитый Гиббсом, не теряет своей актуальности и в наши дни в силу своей универсальности и широты охвата явлений. В последние десятилетия наблюдается резкое повышение активности в области исследования поверхностных явлений, что обусловлено, в частности, расширением естественных наук в наноразмерную область, в которой роль поверхности становится определяющей. В этих исследованиях большую роль играет гиббсовская поверхностная термодинамика.

ГЛАВА 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

1.1. Разделяющая поверхность Гиббса

Рассмотрим систему, занимающую некоторый объем V и состоящую из двух макроскопических фаз. В общем случае будем считать, что в системе присутствует несколько компонентов. Символом i будем обозначать номер соответствующего компонента. Обозначим фазы индексами α и β . Фазы α и β соприкасаются в узкой переходной зоне (рис. 1). Свойства системы (плотность, состав и т. п.) при переходе от фазы α к фазе β в переходной зоне монотонно меняются от свойств фазы α до свойств фазы β . Выделим мысленно в системе такую область $abcd$ (см. рис. 1), включающую переходную зону так, чтобы границы выделенной зоны достаточно глубоко внедрялись в однородные фазы α и β . Таким образом, мысленно выделенная поверхность ad находится в области, где все свойства системы соответствуют однородной макроскопической фазе β , а поверхность bc – в области однородной макроскопической фазы α .

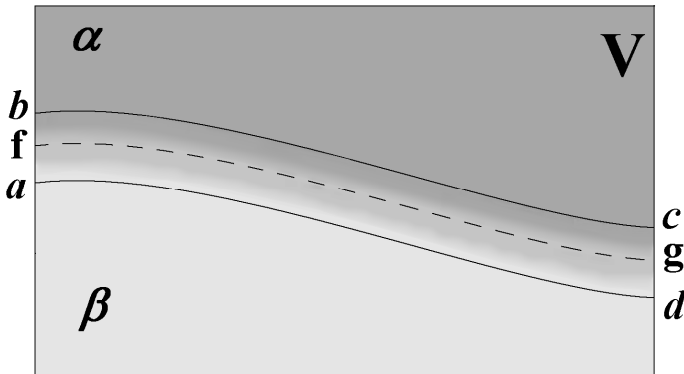


Рис. 1. Иллюстрация соприкасающихся фаз α и β

Следуя теории Гиббса фазовых равновесий, введем математическую поверхность fg , называемую *разделяющей поверхностью*. Эта поверхность выбирается таким образом, чтобы она была нормальной к градиенту плотности в переходной зоне и все свойства системы (плотность, состав и т. п.) во всех точках разделяющей поверхности были одинаковы. В случае плоской границы разделяющая поверхность должна быть плоскостью. С

чисто математической точки зрения положение разделяющей поверхности оказывается достаточно произвольным, хотя обычно ее выбирают внутри переходной зоны или очень близко от нее. Использование разделяющей поверхности удобно тем, что позволяет рассматривать межфазовый слой без указаний на его толщину.

Сделав некоторый определенный выбор разделяющей поверхности, мы можем разделить весь объем системы V на два объема V^α и V^β . Если разделяющая поверхность выбрана лежащей в переходном слое, то V^α содержит объемную фазу α вместе с частью вещества переходной зоны, а V^β – объемную фазу β и остальную часть вещества переходной зоны.

Представим теперь себе гипотетическую систему, построенную из двух объемных фаз α и β , которые остаются строго однородными вплоть до определенной выше разделяющей поверхности и имеют, следовательно, объемы V^α и V^β соответственно. Пусть N_i^α и N_i^β – числа молекул i -го сорта в упомянутых гипотетических фазах α и β , т. е. $N_i^\alpha = n_i^\alpha V^\alpha$ и $N_i^\beta = n_i^\beta V^\beta$, где n_i^α и n_i^β – концентрации молекул компонента i в фазах α и β соответственно. Необходимо отметить, что, вообще говоря, полное число N_i молекул i -го сорта в реальной системе не обязательно равно числу $N_i^\alpha + N_i^\beta$ для вышеупомянутой гипотетической системы; однако его можно представить в виде

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^S, \quad (1)$$

где N_i^S можно рассматривать как добавку, связанную с существованием в реальной системе межфазовой области. Заметим, что величина N_i^S зависит от положения искусственно вводимой разделяющей поверхности. В случае однокомпонентной системы мы можем выбрать разделяющую поверхность таким образом, чтобы эта добавка от межфазовой области обратилась в нуль. Эта особая разделяющая поверхность играет важную роль в теории поверхностного натяжения и называется *эквимолекулярной* разделяющей поверхностью.

Поскольку N_i^S является поверхностным свойством, мы приписываем этой величине верхний индекс S . Аналогичным образом и другие поверхностные свойства мы будем обозначать индексом S .

1.2. Вклад межфазового слоя в термодинамические величины

Аналогично тому, как это было с числом молекул, любое экстенсивное термодинамическое свойство всей системы можно рассматривать относительно произвольно выбранной разделяющей поверхности как

сумму трех вкладов: вклада фазы α , вклада фазы β и вклада межфазовой области. Например, свободную энергию Гельмгольца для всей системы можно записать как

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^S, \quad (2)$$

где F^α и F^β – свободные энергии объемных фаз α и β соответственно, в случае когда эти фазы остаются однородными вплоть до самой разделяющей поверхности. Таким образом, сумма $F^\alpha + F^\beta$ представляет собой свободную энергию гипотетической системы, в которой интенсивные физические свойства скачком изменяются на разделяющей поверхности от значений, которые они имеют в объемной фазе α , до значений, которые они принимают в объемной фазе β . Величина F^S в уравнении (2) есть вклад переходного слоя в действительную свободную энергию. Так как полная свободная энергия двухфазной системы вместе с межфазовой областью есть вполне определенная величина, соотношение (2) можно рассматривать как определение избыточной свободной энергии F^S . Аналогичным образом избыточные внутренняя энергия U^S и энтропия S^S определяются соответственно как

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^S, \quad (3)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^S. \quad (4)$$

Используя соотношение

$$F = U - TS \quad (5)$$

и приведенные выше определения, мы получаем

$$F^S = U^S - TS^S. \quad (6)$$

При написании выражений (5) и (6) предполагалось, что система находится в термическом равновесии, т. е. температуры фаз α , β и переходного слоя равны между собой:

$$T^\alpha = T^\beta = T^S = T. \quad (7)$$

1.3. Механическое определение поверхности натяжения

Рассмотрим теперь сферически симметричную двухфазную систему, представляющую собой жидкую каплю, находящуюся в равновесии с паром. Капля достаточно большая, поэтому вещество внутри капли обладает свойствами макроскопической объемной однородной изотропной жидкой фазы β , а пар уже на некотором удалении от капли представляет собой объемную однородную газовую фазу α . Капля отделена от пара сферически симметричным переходным слоем. Обозначим давление внутри каждой фазы величинами P^α и P^β соответственно. Заметим, что в условиях механического равновесия давления P^α и P^β отличаются друг от друга. Давление в переходном слое будет монотонно меняться от P^β до P^α .

Более того, давление в переходной зоне представляет собой тензор из-за неоднородности переходного слоя. Другими словами, давление, которое оказывает среда на элемент поверхности, зависит от ориентации этой поверхности в переходной зоне. В прямоугольной системе координат, одна из осей которой ориентирована перпендикулярно переходному слою, тензор давления может быть выражен в виде

$$\begin{pmatrix} P_T & 0 & 0 \\ 0 & P_T & 0 \\ 0 & 0 & P_N \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Недиагональные компоненты тензора давления равны нулю, поскольку мы имеем дело с жидкостью. Величины P_T и P_N называются тангенциальными и нормальными давлениями соответственно. Ввиду сферической симметрии P_T и P_N зависят только от радиальной координаты.

Рассмотрим теперь гипотетическую систему, механически эквивалентную нашей. Эта гипотетическая система состоит из однородных изотропных макроскопических фаз α и β , разделенных бесконечно тонкой мембраной радиуса R_S . Данная мембрана называется *поверхностью натяжения*. По этой мембране направлена сила поверхностного натяжения γ . Введенная таким образом величина γ называется *механическим поверхностным натяжением*.

Далее в каждой из систем (реальной и гипотетической) рассмотрим одинаковые секторы с углом $d\theta$, исходящие из начала координат в центре капли. Причем, в реальной системе периферия сектора (радиуса R^α) находится в области однородной газовой фазы, а исходная точка и дуга радиуса R^β – в однородной жидкой фазе (рис. 2). Механическая

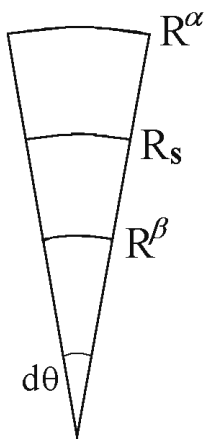


Рис. 2. Схематическое изображение сектора, на который действует тангенциальное давление

эквивалентность реальной и гипотетической систем означает, что общая сила, действующая на секторы в обеих системах, и суммарный момент силы, будут одинаковыми. Эти два условия позволяют нам определить величину γ и установить радиус поверхности натяжения R_S . Сила, действующая на сектор в реальной системе, возникает за счет тангенциального давления. Таким образом, в реальной системе на поверхность, заключенную между дугами радиуса R^α и R^β , действует сила:

$$dF = - \int_{R^\beta}^{R^\alpha} P_T(r) dA = - d\theta \int_{R^\beta}^{R^\alpha} P_T(r) r dr, \quad (9)$$

где A – площадь поверхности, r – радиальная координата.

Если бы сила, действующая на сектор, не содержала вклада от переходной области, она была бы равна

$$dF^{\alpha\beta} = -d\theta \int_{R^\beta}^{R^\alpha} P^{\alpha\beta} r dr, \quad (10)$$

где $P^{\alpha\beta} = P^\alpha H(r - R_S) + P^\beta [1 - H(r - R_S)]$, и H является ступенчатой функцией ($H(x) = 1$, при $x \geq 0$; $H(x) = 0$, при $x < 0$). Поэтому избыточное напряжение, обусловленное наличием межфазовой границы, равно

$$dF - dF^{\alpha\beta} = d\theta \gamma R_S.$$

Таким образом, выражение для силы, действующей в механически эквивалентной системе, запишется в виде

$$dF = -d\theta \int_{R^\beta}^{R^\alpha} P^{\alpha\beta} r dr + d\theta \gamma R_S. \quad (11)$$

Заметим, что знаки в выражениях (9)–(11) выбраны так, что сила натяжения γ , действующая в направлении, противоположном действию тангенциального давления, является величиной положительной.

Объединяя уравнения (9) и (11), получаем

$$\gamma = \int_{R^\alpha}^{R^\beta} [P^{\alpha\beta} - P_T(r)] \frac{r}{R_S} dr. \quad (12)$$

Уравнение (12) является определением *механического поверхностного натяжения*.

Из условия равенства суммарного момента сил (относительно положения поверхности натяжения) для реальной и гипотетической систем получаем

$$0 = \int_{R^\alpha}^{R^\beta} [P^{\alpha\beta} - P_T(r)] (r - R_S) r dr. \quad (13)$$

Уравнение (13) позволяет найти радиус поверхности натяжения для механически эквивалентной гипотетической системы.

В формуле (12) поверхностное натяжение выражено через тангенциальное давление, которое не является характеристикой макроскопической фазы. Поэтому, представляется важным получить формулу, выражающую поверхностное натяжение через давления макроскопических гомогенных фаз P^α и P^β . Как можно увидеть из рис. 3,

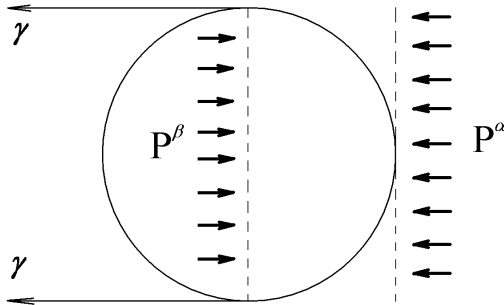


Рис. 3. Иллюстрация механического равновесия в механически эквивалентной системе

условие механического равновесия в гипотетической эквивалентной системе выражается в виде равенства

$$\pi R_s^2 (P^\beta - P^\alpha) = 2\pi R_s \gamma \quad (14)$$

или

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{2\gamma}{R_s}. \quad (15)$$

Выражение (15), связывающее разность давлений соприкасающихся фаз с кривизной поверхности, известно как уравнение Лапласа.

1.4. Термодинамическое определение поверхностного натяжения.

1.4.1. Плоская граница раздела

Пусть двухфазная система, имеющая плоскую межфазовую границу с площадью A , заключена в сосуд, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, одно ребро которого направлено по нормали к границе между фазами (рис. 4). Представим, что мы увеличили площадь границы A на величину dA посредством равновесного изотермического смещения

боковых стенок сосуда. Если система находится в механическом

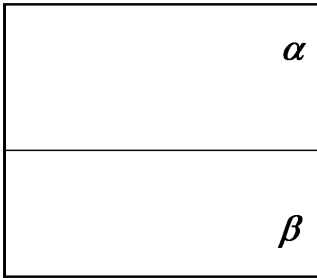


Рис. 4. Фазовое равновесие при плоской границе раздела

равновесии при давлении P , то работу, затраченную в описанном процессе, можно подразделить на две части: работу $-PdV$, затраченную на увеличение объема dV , и избыточную работу, связанную с увеличением площади границы на dA . Очевидно, что работа, затрачиваемая на увеличение поверхности, пропорциональна величине dA . Поэтому данную работу мы обозначим величиной σdA . Тогда полная работа, совершенная над системой в этом процессе, равна

$$\delta \mathcal{R} = -PdV + \sigma dA. \quad (16)$$

Сдвинем теперь верхнюю и нижнюю крышки сосуда таким образом, чтобы вернуть систему к ее первоначальному объему. В конце этих двух процессов система будет иметь те же давление, состав и температуру, которые она имела первоначально. Единственное изменение сводится к тому, что площадь границы увеличилась на dA . Это означает, что работа, совершенная над системой, для того чтобы вызвать увеличение площади границы на dA при постоянных объеме, давлении и температуре, равна σdA . Следовательно, величина σ представляет собой работу, совершаемую над системой при единичном увеличении площади поверхности раздела. Эта величина называется поверхностным натяжением. Уравнение (16) можно назвать термодинамическим определением поверхностного натяжения. Можно сказать, что σ играет для поверхности такую же роль, как давление для объема. В частности, легко показать, что на единицу длины контура, ограничивающего какой-либо участок поверхности раздела, действует сила, по величине равная σ и направленная касательно к поверхности по внутренней нормали к контуру.

Величина σ положительна. Этот факт можно доказать следующим образом. Если бы величина σ была отрицательна, то на ограничивающий поверхность контур действовали бы силы, направленные по внешней нормали к нему, т. е. стремящиеся «растянуть» поверхность; другими словами, поверхность раздела двух фаз стремилась бы неограниченно

возрастать, т. е. фаз вообще не существовало бы, так как они бы смешались. Напротив, при $\sigma > 0$ поверхность раздела стремится принять форму с наименьшей площадью (при данном объеме обеих фаз). Поэтому, например, если одна изотропная фаза погружена в другую, то она примет форму шара (при этом, конечно, мы пренебрегаем действием внешнего гравитационного поля).

Таким образом, элементарную работу δW , производимую системой при изменении ее объема и площади границы соответственно на dV и dA , следует записать как

$$\delta W = -\delta \mathcal{R} = PdV - \sigma dA. \quad (17)$$

Из уравнения (17) можно видеть, что в случае плоской границы поверхностное натяжение не зависит от положения разделяющей поверхности, поскольку в этом случае изменения последней никак не влияют на площадь границы.

Внутренняя энергия U двухфазной системы также изменяется с увеличением площади межфазовой границы. Если количество теплоты, полученное системой в процессе бесконечно малого возрастания площади границы dA , обозначить δQ , то первый закон термодинамики (см. часть 1, уравнение (69)) с учетом (17) записывается в форме

$$\delta Q = dU + PdV - \sigma dA. \quad (18)$$

Если система находится в термодинамическом равновесии, то согласно второму началу термодинамики уравнение (18) можно представить в виде

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA. \quad (19)$$

Это важное соотношение можно представить в более удобной форме, используя выражение для свободной энергии Гельмгольца:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA. \quad (20)$$

В открытой системе, которая может обмениваться с окружающей средой как веществом, так и энергией, число молекул может изменяться и, следовательно, полный дифференциал свободной энергии должен иметь дополнительный член, связанный с этим изменением:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (21)$$

где μ_i – химический потенциал, рассчитанный на молекулу i -го компонента, который должен быть постоянным во всей системе, если она находится в химическом равновесии. Фундаментальное уравнение Гиббса (21) для двухфазной системы можно рассматривать как уравнение, определяющее поверхностное натяжение в открытой системе с плоской границей раздела. Если известна свободная энергия F как функция объема, температуры, площади границы раздела и чисел молекул, то величину поверхностного натяжения можно легко вычислить из соотношения

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots} \quad (22)$$

1.4.2. Сферическая граница раздела

Один из самых известных примеров сферической границы – это случай капли жидкости в окружающем ее паре. Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух фаз, разделенных сферическим разделяющим слоем, т. е. случай переходной зоны постоянной кривизны. Для удобства мы рассмотрим ограниченную часть системы, заключенную в конический сосуд, как показано на рис. 5. Сосуд состоит из части конуса, заключенной между $r = R^\beta$ и $r = R^\alpha$, где r – радиальная координата, отсчитанная от вершины конуса в точке O . Мы предполагаем, что внешние поля

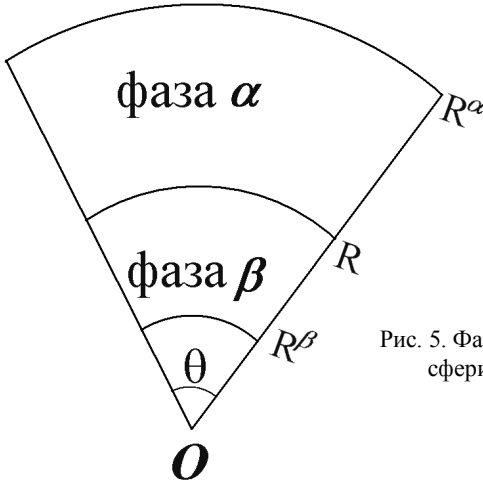


Рис. 5. Фазовое равновесие при сферической границе раздела

отсутствуют, и центр кривизны сферического поверхностного слоя лежит в точке O . Тогда любое интенсивное свойство системы может зависеть только от r . Так называемые внутреннюю и внешнюю фазы мы будем обозначать соответственно как β и α . Выберем в качестве разделяющей поверхности сферу радиусом R . Она разделит полный объем V на два объема V^α и V^β :

$$V^\alpha = \frac{1}{3} \theta \left[(R^\alpha)^3 - R^3 \right] \quad (23)$$

$$V^\beta = \frac{1}{3}\theta \left[R^3 - (R^\beta)^3 \right] \quad (24)$$

Площадь разделяющей поверхности будет равна

$$A = \theta R^2, \quad (25)$$

где θ – телесный угол конуса.

Заметим, что давление P^β во внутренней фазе не равно давлению P^α во внешней фазе (в отличие от случая плоской границы), пока система находится в механическом равновесии. Единственное ограничение состоит в том, что P^α и P^β постоянны внутри объемных фаз α и β соответственно.

Представим себе, что телесный угол θ увеличивается на величину $d\theta$ путем равновесного изотермического смещения боковой стенки, причем все остальные переменные остаются неизменными. Работа W , производимая системой в этом процессе, пропорциональна $d\theta$ и может быть записана как $-\eta d\theta$, где $-\eta$ есть некий коэффициент пропорциональности. Так же, как и в плоском случае, эту работу можно рассматривать как состоящую из двух частей: работы, связанной с изменением объемов двух однородных объемных фаз, и избыточной работы, которую мы, как и в плоском случае обозначаем через $-\sigma dA$. Таким образом, можно записать

$$\delta W = -\eta d\theta = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \sigma dA. \quad (26)$$

С чисто математической точки зрения можно сказать, что $-\sigma dA$ представляет собой поправочный член, введенный для того, чтобы правая часть уравнения (26) давала полную работу δW , которая является полностью определенной величиной, содержащей, кроме вкладов от однородных частей в фазах α и β , сложные эффекты, возникающие в результате присутствия поверхностного слоя. Коэффициент σ можно рассматривать, однако, как совершенную над системой работу, связанную с единичным приращением площади разделяющей поверхности при данной кривизне. Это позволяет рассматривать действительную систему как если бы она состояла из двух однородных фаз, α и β , разделенных сферической пленкой нулевой толщины, с радиусом R и однородным по всем направлениям натяжением σ . По этой причине величина σ в теории Гиббса называется поверхностным натяжением.

Используя (23)–(25), получаем из (26)

$$\sigma = \frac{1}{3}R(P^\beta - P^\alpha) + \frac{K}{R^2}, \quad (27)$$

где

$$K = \eta + \frac{1}{3}(R^\alpha)^3 P^\alpha - \frac{1}{3}(R^\beta)^3 P^\beta. \quad (28)$$

Величина K не зависит от выбора разделяющей поверхности. Поэтому, согласно (27), поверхностное натяжение, определяемое уравнением (26), в отличие от плоского случая, зависит от выбора разделяющей поверхности. Используя выражения (23)–(25) и (28), можно переписать равенство (27) в виде

$$\eta\theta = \sigma A - P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta. \quad (29)$$

Дифференцируя (27) по R , получаем

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{2\sigma}{R} + \left[\frac{\partial\sigma}{\partial R} \right]. \quad (30)$$

Величина $\left[\frac{\partial\sigma}{\partial R} \right]$ есть изменение величины поверхностного натяжения, связанное с математическим смещением разделяющей поверхности на dR при условии, что все физические величины внутри системы и внешние условия остаются неизменными. Это изменение величины поверхностного натяжения связано просто с произвольностью в выборе разделяющей поверхности, и его не следует смешивать с изменением σ при изменении радиуса физической поверхности разрыва.

Рассмотрим теперь произведенную системой работу в равновесном процессе, связанную с изменением R^α , R^β и θ . В этом случае общее выражение для элементарной работы δW с учетом (23) и (24) примет вид

$$\delta W = -\eta d\theta + P^\alpha \theta (R^\alpha)^2 dR^\alpha - P^\beta \theta (R^\beta)^2 dR^\beta. \quad (31)$$

Из формул (23)–(25) получаем

$$dV^\alpha = \frac{d\theta}{3} \left[(R^\alpha)^3 - R^3 \right] + \theta (R^\alpha)^2 dR^\alpha - \theta R^2 dR, \quad (32)$$

$$dV^\beta = \frac{d\theta}{3} \left[R^3 - (R^\beta)^3 \right] + \theta R^2 dR - \theta (R^\beta)^2 dR^\beta, \quad (33)$$

$$dA = R^2 d\theta + 2\theta R dR. \quad (34)$$

Решая уравнения (32)–(34) относительно dR^α , dR^β и $d\theta$, подставляя результат в (31), и, используя (23)–(25) и (29), получаем

$$\delta W = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \sigma dA - \left[(P^\beta - P^\alpha) - \frac{2\sigma}{R} \right] AdR. \quad (35)$$

Используя (30), можно переписать уравнение (35) в более наглядной форме

$$\delta W = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \sigma dA - \left[\frac{\partial\sigma}{\partial R} \right] AdR. \quad (36)$$

Аналогично тому, как это было сделано для плоской границы раздела, используя уравнение (36), запишем первый закон термодинамики с учетом второго закона

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR. \quad (37)$$

Уместно будет обратить внимание на то, что в уравнении (37) слагаемое $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR$ учитывает зависимость внутренней энергии от кривизны поверхности (что будет рассмотрено несколько более подробно в разделе 1.4.4).

1.4.3. Термодинамическое определение поверхности натяжения

Как уже отмечалось в разделе 1.3, условие механического равновесия системы, состоящей из двух фаз α и β , разделенных сферической мембраной радиуса R_S , приводит к известному соотношению Лапласа (15) для механического поверхностного натяжения. С другой стороны, мы имеем соотношение (30) для термодинамического поверхностного натяжения σ , которое применимо к любой системе со сферической межфазовой границей. Выберем теперь разделяющую поверхность так, чтобы обратилась в нуль производная $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right]$, отмечая величины σ и R , связанные с таким выбором, индексом S . Радиус этой разделяющей поверхности R_S , определяется из соотношения

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right]_{R=R_S} = 0. \quad (38)$$

Таким образом, выбранная разделяющая поверхность оказывается одной из наиболее важных, так как только для такой поверхности из уравнения (30) следует простая форма соотношения Лапласа

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{2\sigma_S}{R_S}. \quad (39)$$

Согласно теории межфазной поверхности Гиббса, эта особая разделяющая поверхность называется поверхностью натяжения. Согласие между (39) и соотношением Лапласа (15) означает, что механическое действие реальной сферической границы, имеющей сложную структуру, можно заменить действием простой гибкой пленки, расположение которой совпадает с положением поверхности натяжения, имеющей нулевую толщину и натяжение, одинаковое по всем направлениям.

Подстановка (27) в (39) приводит к соотношению

$$R_S = \left(\frac{6K}{P^\beta - P^\alpha} \right)^{1/3}. \quad (40)$$

Используя (40), мы можем исключить K из (27) и получить следующее выражение для поверхностного натяжения в зависимости от положения разделяющей поверхности:

$$\sigma = \frac{R_S^2 \sigma_S}{3R^2} + \frac{2\sigma_S R}{3R_S}. \quad (41)$$

Поскольку значения поверхностного натяжения всегда положительны, то из (41) следует, что функция $\sigma(R)$ имеет минимум при $R = R_S$. Графическое изображение этой функции приведено на рис. 6.

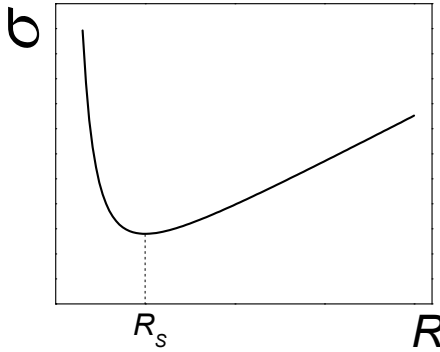


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса разделяющей поверхности

1.4.4. Фундаментальные термодинамические соотношения для сферической границы раздела

Выражение для механической работы в процессе, приводящем к изменению, как площади поверхности, так и кривизны, запишется в виде

$$dW = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \sigma dA + Cdc, \quad (42)$$

где $c = R^{-1}$ — кривизна разделяющей поверхности (по-прежнему, рассматриваем случай сферической симметрии), C — коэффициент. Важно напомнить, что работа W не зависит от выбора разделяющей поверхности, т. е.

$$\left[\frac{dW}{dR} \right] = 0. \quad (43)$$

Из уравнений (42) и (43), используя (25), (32)–(34), легко получить

$$C = AR^2 \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right]. \quad (44)$$

Если система находится в термодинамическом равновесии, то, используя первое и второе начала термодинамики, уравнение (42) можно представить в виде

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA - Cdc \quad (45)$$

или

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR. \quad (46)$$

Если мы выбираем поверхность натяжения в качестве разделяющей поверхности (что означает выполнение условия (38)), то уравнение (46) сводится к следующему виду:

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma_s dA. \quad (47)$$

В общем случае открытой системы в выражении для внутренней энергии мы должны учесть член μdN (для простоты рассматриваем однокомпонентную систему). Таким образом, основное термодинамическое тождество (45) приобретает вид

$$dU = TdS + \mu dN - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA - Cdc \quad (48)$$

или

$$dU = TdS + \mu dN - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR. \quad (49)$$

Принимая во внимание (3) и (4), уравнение (49) можно переписать в следующей форме:

$$\begin{aligned} d(U^S + U^\alpha + U^\beta) &= Td(S^S + S^\alpha + S^\beta) + \\ &\mu d(N^S + N^\alpha + N^\beta) - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR. \end{aligned} \quad (50)$$

Запишем основное термодинамическое тождество отдельно для гомогенных фаз α и β

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \mu dN^\alpha, \quad (51)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - P^\beta dV^\beta + \mu dN^\beta. \quad (52)$$

Вычтем уравнения (51) и (52) из (50). В результате получим выражение для поверхностной энергии

$$dU^S = TdS^S + \mu dN^S + \sigma dA + \left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR. \quad (53)$$

Если же мы выбираем поверхность натяжения в качестве разделяющей поверхности, то уравнение (53) запишется в виде

$$dU^S = TdS^S + \mu dN^S + \sigma_s dA, \quad (54)$$

при этом давление фаз сравнения α и β подчиняется уравнению типа Лапласа (39).

Для того чтобы понять термодинамический смысл поверхностного натяжения при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности, вычтем $d(TS^S)$ и $d(\mu N^S)$ из правой и левой частей уравнения (54)

$$d(U^S - TS^S - \mu N^S) = -S^S dT - N^S d\mu + \sigma_s dA. \quad (55)$$

Учитывая, что поверхностный Ω -потенциал равен

$$\Omega^S = U^S - TS^S - \mu N^S \quad (56)$$

при постоянных T и μ уравнение (55) переписывается в виде

$$\sigma_s = \frac{d\Omega^S}{dA}. \quad (57)$$

Таким образом, при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности, поверхностное натяжение представляет собой поверхностный Ω -потенциал, приходящийся на единицу площади разделяющей поверхности.

Одним из распространенных способов выбора разделяющей поверхности является также случай $R = R_c$, соответствующий ситуации, когда $N^S = 0$. Такая разделяющая поверхность называется *эквимолярной*, а радиус R_c – *эквимолярным радиусом*. В частности, в классической теории поверхностного натяжения разделяющая поверхность является эквимолярной.

1.4.5. Равновесие наноразмерной капли с макроскопической внешней фазой

Рассмотрим двухфазную, равновесную систему объемом V , находящуюся при температуре T , содержащую N молекул. Для простоты продолжаем рассматривать однокомпонентную систему, т. е. систему, содержащую молекулы одного сорта. Внутренняя энергия такой системы равна U . Для определенности мы будем считать, что одна из фаз представляет собой жидкость, другая – пар. Химические потенциалы жидкой и газовой фаз обозначим $\mu_{ж}$ и μ_n соответственно.

В условиях равновесия имеем $\mu_{ж} = \mu_n = \mu$. Будем рассматривать сферически симметричный случай, т. е. жидкая фаза представляет собой каплю. Обозначим радиальную координату r , выходящую из центра капли

(рис. 7). На рис. 8 приведена зависимость плотности вещества от радиальной координаты.

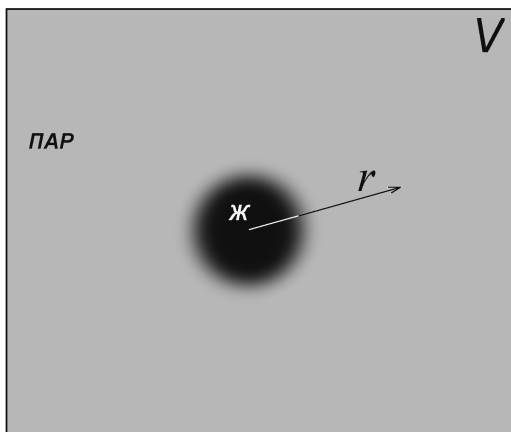


Рис. 7. Схематическое изображение равновесной системы жидкая капля – пар

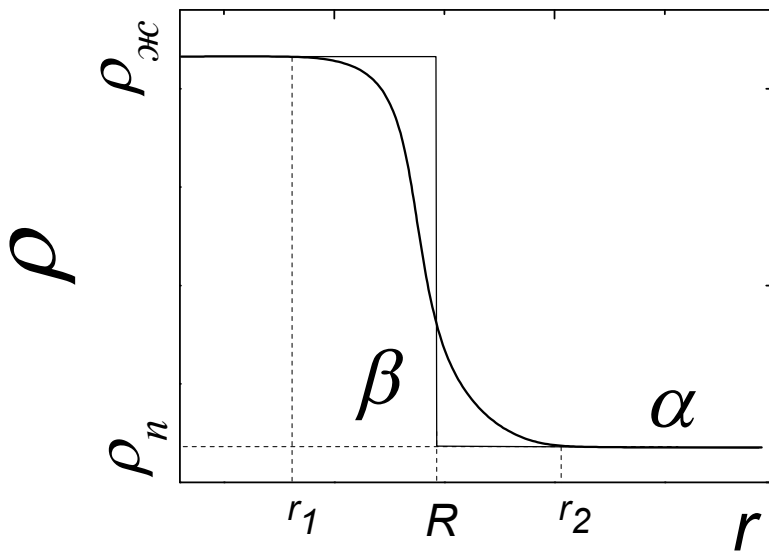


Рис. 8. Зависимость плотности вещества от радиальной координаты (см. рис. 7). Концентрация вещества в центре капли равна концентрации в объемной фазе при тех же давлении и температуре

Как уже говорилось в разделе 1.1, в реальной системе жидкую фазу от пара отделяет поверхностный слой, толщина которого сопоставима с межатомным расстоянием. На рис. 8 этот поверхностный слой приблизительно находится между координатами r_1 и r_2 . Таким образом, для большой капли можно считать, что плотность вещества при достаточно большом удалении от поверхностного слоя принимает значения равные плотностям макроскопических жидкой и газовой фаз ($\rho_{ж}$ и ρ_n соответственно).

Аналогично тому, как это было сделано в разделе 1.4.2, рассмотрим вместо реальной системы некоторую гипотетическую математическую систему с теми же объемом V и температурой T . Однако теперь жидкая и газовая фазы разделены бесконечно тонкой поверхностью радиусом R , расположенной где-то между координатами r_1 и r_2 (рис. 8). Внутри разделяющей поверхности находится однородная макроскопическая жидкая фаза β , имеющая те же температуру и химический потенциал, что и реальная капля. Снаружи разделяющей поверхности находится однородная макроскопическая газовая фаза α , имеющая те же температуру и химический потенциал, что и реальный пар. Фазы α и β имеют ту же химическую природу, что и реальные жидкая и газовая фазы соответственно. На первый взгляд может показаться, что такой подход неприменим для капель малого размера, поскольку внутри такой капли плотность вещества есть функция радиуса и может отличаться от таковой для макроскопической фазы даже в центре капли (рис. 9). Кроме того внутри капли давление не является постоянной величиной, а описывается тензором. Однако Гиббс оригинальным образом решил эти две проблемы. Ниже мы приведем рассуждения, взятые из теории капиллярности Гиббса. «Легко представить себе, что сферическая масса (окруженная большой однородной массой, отличающейся по природе) может быть настолько малой, что ни одна ее часть не будет однородной и что нельзя считать вещество даже вблизи ее центра находящимся в некоторой фазе в массе. Однако помимо фазы внешней массы всегда будет иметься другая фаза с теми же температурой и химическим потенциалом, но природа которой общая с малым шариком, окруженным указанной массой и находящимся с ней в равновесии. Эта фаза полностью определяется рассматриваемой системой и обычно вполне устойчива и способна к существованию в массе, хотя и не обладает тем свойством, что внешняя масса может соприкоснуться с ней по плоской поверхности. Именно эту фазу мы должны приписать массе, которая, как было принято, находится в пределах поверхности раздела. При таком понимании фазы воображаемой внутренней массы, не будет никакой двусмысленности в значении любого из используемых обозначений, применяемых к случаям, в которых поверхность разрыва является сферической, как бы ни был мал радиус

этой поверхности.» Таким образом, если капля мала настолько, что ее

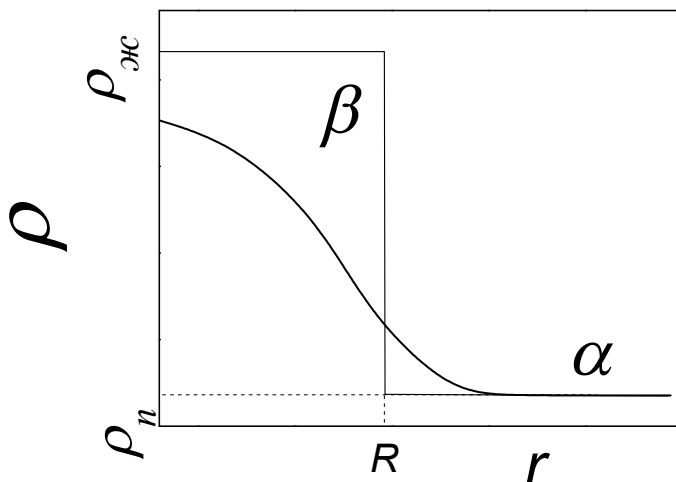


Рис. 9. Зависимость плотности вещества от радиальной координаты. Концентрация вещества даже в центре капли отличается концентрации в объемной фазе при том же химическом потенциале и температуре

нельзя назвать макроскопической, фаза β представляет собой удаленную макроскопическую гомогенную фазу, имеющую те же температуру и химический потенциал, что и реальная система. Фазы α и β называются фазами сравнения, причем, фаза сравнения α идентична реальной внешней фазе на значительном удалении от переходной зоны. Обозначим V^α и V^β объемы, снаружи и внутри границы раздела соответственно ($V^\alpha + V^\beta = V$). Как обычно, обозначим N^α и N^β число молекул в фазах α и β , занимающих объемы V^α и V^β соответственно. Разность $N^S = N - N^\alpha - N^\beta$ согласно Гиббсу будем называть числом поверхностных молекул. Таким образом, выбор фаз сравнения α и β вышеуказанным способом позволяет записать термодинамические уравнения (46)–(57) не только для случая равновесия двух макроскопических фаз, но и для равновесия наноразмерной капли с внешней макроскопической фазой.

ГЛАВА 2

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

2.1. Основные положения классической теории

Рассмотрим однокомпонентную систему для случая сферической симметрии. В основе классической теории поверхностного натяжения находятся два положения:

1) в качестве разделяющей поверхности выбрана эквимолярная поверхность (радиус этой поверхности обозначается R_e);

2) капля считается достаточно большой, поэтому поверхностное натяжение можно считать независящим от радиуса капли: $\sigma = const$.

Выбор эквимолярной разделяющей поверхности означает, что число поверхностных молекул $N^S = 0$, т. е. член μdN^S в уравнении (53) равен нулю. Тот факт, что поверхностное натяжение не зависит от кривизны поверхности, означает, что члены Cdc в уравнении (48) и $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR$ в уравнении (49) равны нулю. Поэтому выражение для поверхностной энергии запишется в виде

$$dU^S = TdS^S + \sigma dA. \quad (58)$$

Для того, чтобы понять физический смысл поверхностного натяжения в классической теории, вычтем $d(TS^S)$ из правой и левой частей уравнения (58):

$$d(U^S - TS^S) = -S^S dT + \sigma dA. \quad (59)$$

Учитывая, что поверхностная свободная энергия Гельгольца равна

$$F^S = U^S - TS^S, \quad (60)$$

при постоянной температуре уравнение (59) переписывается в виде

$$dF^S = \sigma dA \quad (61)$$

или

$$\sigma = \frac{dF^S}{dA}. \quad (62)$$

Таким образом, в классической теории поверхностное натяжение представляет собой поверхностную свободную энергию Гельмгольца, приходящуюся на единицу площади эквимолярной разделяющей поверхности. Величина F^S является однородной функцией первого порядка относительно переменной A . Тогда по теореме Эйлера (часть 1 раздел 6.6) получаем из (61)

$$F^S = \sigma A, \quad (63)$$

т. е. поверхностный вклад в энергию Гельмгольца равен произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности.

2.2. Поверхностное давление

В рамках классической теории поверхностного натяжения выражение для внутренней энергии системы примет вид

$$dU = TdS + \mu dN - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA. \quad (64)$$

Уравнение (64) легко переписать в форме

$$d(U - TS - \mu N) = -SdT - Nd\mu - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA. \quad (65)$$

Учитывая, что разность $U - TS - \mu N$ есть Ω потенциал, уравнение (65) при постоянных T и μ можно переписать в виде

$$d\Omega = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA. \quad (66)$$

В условиях равновесия при постоянных T , μ и N справедливо равенство $d\Omega = 0$. Поэтому уравнение (66) переписывается как

$$-P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA = 0 \quad (67)$$

или

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{2\sigma}{R_e}. \quad (68)$$

Разность $P^\beta - P^\alpha$ называют поверхностным давлением. Таким образом, в классической теории поверхностного натяжения также справедливо уравнение типа Лапласа, однако формула (68) только внешне похожа на уравнение (39). Так в формуле (68) стоит $\sigma = const$ и эквимолярный радиус R_e , в то время как в уравнении (39) в знаменателе стоит радиус поверхности натяжения R_s , кроме того поверхностное натяжение в (39) есть функция радиуса $\sigma_s(R_s)$.

Формула (68) определяет лишь разность давлений в обеих фазах сравнения. В рассматриваемом случае, когда фазы одного и того же вещества находятся между собой в полном термодинамическом равновесии, можно вычислить каждое из этих давлений в отдельности. Действительно, давления P^α и P^β удовлетворяют уравнению

$$\mu^\alpha(P^\alpha, T) = \mu^\beta(P^\beta, T). \quad (69)$$

Общее же давление обеих фаз при плоской поверхности раздела между ними (обозначим его P_0) определяется при той же температуре из соотношения

$$\mu^\alpha(P_0, T) = \mu^\beta(P_0, T). \quad (70)$$

Вычтя равенство (70) почленно из уравнения (69), имеем

$$\mu^\alpha(P^\alpha, T) - \mu^\alpha(P_0, T) = \mu^\beta(P^\beta, T) - \mu^\beta(P_0, T). \quad (71)$$

Обозначив разности $P^\alpha - P_0 = \delta P^\alpha$ и $P^\beta - P_0 = \delta P^\beta$, и, разлагая по ним обе части равенства (71), находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu^\alpha(P, T)}{\partial P} \delta P^\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu^\alpha(P, T)}{\partial P^2} \delta(P^\alpha)^2 + \dots = \\ \frac{\partial \mu^\beta(P, T)}{\partial P} \delta P^\beta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu^\beta(P, T)}{\partial P^2} \delta(P^\beta)^2 + \dots \end{aligned} \quad (72)$$

Учитывая, что $\frac{\partial \mu^\alpha(P, T)}{\partial P} = v_\alpha$ и $\frac{\partial \mu^\beta(P, T)}{\partial P} = v_\beta$, (где v_α и v_β – молекулярные объемы при давлении P_0 в фазах α и β соответственно), перепишем уравнение (72) в виде

$$v_\alpha \delta P^\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial v_\alpha}{\partial P} \delta(P^\alpha)^2 + \dots = v_\beta \delta P^\beta + \frac{1}{2} \frac{\partial v_\beta}{\partial P} \delta(P^\beta)^2 + \dots \quad (73)$$

В приближении больших капель можно считать разности δP^α и δP^β относительно малыми. Тогда в уравнении (73) можно ограничиться только линейными членами разложения

$$v_\alpha \delta P^\alpha \approx v_\beta \delta P^\beta. \quad (74)$$

Как следует из уравнения (68)

$$\delta P^\beta - \delta P^\alpha = \frac{2\sigma}{R_e}. \quad (75)$$

Комбинируя уравнения (74) и (75), получим

$$\begin{aligned} \delta P^\beta &= \frac{2\sigma v_\alpha}{R_e(v_\alpha - v_\beta)}, \\ \delta P^\alpha &= \frac{2\sigma v_\beta}{R_e(v_\alpha - v_\beta)}. \end{aligned} \quad (76)$$

Уравнения (76) справедливы для любых двух изотропных фаз, одна из которых представляет собой шар, погруженный в другую фазу. Однако далее рассмотрим случай, когда фаза β является жидкостью, а фаза α – паром. Для капли жидкости в паре имеем $v_\alpha \gg v_\beta$. Рассматривая пар как

идеальный газ, имеем $v_\alpha = \frac{kT}{P^\alpha} \approx \frac{kT}{P_0}$ и в результате получаем

$$\delta P^\beta = \frac{2\sigma}{R_e}, \quad (77)$$

$$\delta P^\alpha = \frac{2\sigma v_\beta}{R_e kT} P_0. \quad (78)$$

При малых размерах капли разности δP_α и δP_β уже нельзя считать относительно малыми и формула (74), и, как следствие, формулы (77) и (78) могут давать большую погрешность. Для случая малой жидкой капли в паре рассмотрим уравнение (73). Жидкость с большой точностью можно считать несжимаемой. Это означает, что $\frac{\partial v_\beta}{\partial P}$ и все старшие производные равны нулю. Таким образом, в правой части уравнения (73) остается только линейный член разложения. Поэтому уравнение (71) запишется в виде

$$\mu^\alpha(P^\alpha, T) - \mu^\alpha(P_0, T) \approx v_\beta \delta P^\beta. \quad (79)$$

В левой части уравнения (79) представим химический потенциал пара в виде

$$\mu^\alpha = \mu^\alpha(P_0, T) + kT \ln\left(\frac{P^\alpha}{P_0}\right). \quad (80)$$

Подставляя уравнение (80) в (79), получим

$$\delta P^\beta = P^\beta - P_0 \approx \frac{kT}{v_\beta} \ln\left(\frac{P^\alpha}{P_0}\right). \quad (81)$$

Поскольку в данном случае $\delta P^\beta \gg \delta P^\alpha$, то разность $P^\beta - P_0$ можно заменить на $P^\beta - P^\alpha$, и, используя формулу (68), получаем

$$\ln\left(\frac{P^\alpha}{P_0}\right) \approx \frac{2\sigma v_\beta}{R_e kT}. \quad (82)$$

Уравнение (82) называют уравнением Томсона (Кельвина). Заметим, что данное уравнение справедливо, как для случая устойчивого равновесия между фазами, так и для случая неустойчивого равновесия капли с пересыщенным паром.

2.3. Работа образования капли из пересыщенного пара

Найдем теперь работу образования флуктуации из пересыщенного пара. Данная флуктуация представляет собой сгусток плотности, т. е. является каплей, в общем случае не находящейся в равновесии с паром. Если размер капли меньше некоторого критического (докритическая капля), то образовавшись в результате флуктуации плотности, такая капля обязательно испарится. Если же размер капли больше критического, то

образовавшись, такая капля будет необратимо расти до образования макроскопической фазы. Критическая капля (критический зародыш) находится в неустойчивом равновесии с паром. Она с равной вероятностью будет испаряться или расти.

Найдем минимальную работу образования докритической капли. В части 1 данного курса (раздел 6.8) было показано, что величина минимальной работы определяется формулой

$$\mathfrak{R}_{\min} = \Delta(U - T_0 S + P_0 V), \quad (83)$$

где символы с индексом «0» относятся к пару, а без индекса – к капле. Если в ходе процесса образования капли она остается в тепловом равновесии со средой ($T = T_0$), то уравнение (83) запишется в виде

$$\mathfrak{R}_{\min} = \Delta(F + P_0 V). \quad (84)$$

Будем рассматривать метастабильную газовую фазу как внешнюю среду, в которой находится зародыш. Поскольку процесс происходит при постоянной температуре, равной температуре среды, находим минимальную работу по формуле (84). Для определения \mathfrak{R}_{\min} достаточно рассматривать лишь то количество вещества, которое переходит из пара в каплю (так как состояние остальной массы вещества в метастабильной фазе остается неизменным). Обозначая величины, относящиеся к данному количеству вещества в паре и капле соответственно индексами α и β , и, учитывая уравнение (63), имеем

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{\min} &= [F^\beta(P^\beta) + P^\alpha V^\beta + \sigma A] - [F^\alpha(P^\alpha) + P^\alpha V^\alpha] = \\ &= [F^\beta(P^\beta) + P^\beta V^\beta + \sigma A] - [F^\alpha(P^\alpha) + P^\alpha V^\alpha] - (P^\beta - P^\alpha)V^\beta = \\ &= G^\beta(P^\beta) - G^\alpha(P^\alpha) - (P^\beta - P^\alpha)V^\beta + \sigma A. \end{aligned} \quad (85)$$

В случае критического зародыша имеет место неустойчивое равновесие капли в паром, т. е. $\mu^\alpha = \mu^\beta$ или $G^\beta(P^\beta) = G^\alpha(P^\alpha)$. Поэтому обратимая работа образования критического зародыша запишется в виде

$$\mathfrak{R}_{\min}^* = -(P^\beta - P^\alpha)V^\beta + \sigma A \quad (86)$$

(здесь и далее символом * будем обозначать свойства, относящиеся к критическому зародышу). Учитывая далее уравнение (68), получим

$$\mathfrak{R}_{\min}^* = -\frac{2\sigma}{R_e} \frac{4}{3} \pi R_e^3 + \sigma 4\pi R_e^2 = \frac{4}{3} \pi R_e^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma A. \quad (87)$$

Таким образом, работа образования критического зародыша равна одной трети поверхностной свободной энергии.

Для того чтобы найти работу образования докритической капли, предполагаем степень метастабильности малой, и раскладываем $G^\beta(P^\beta)$ в ряд относительно P^α :

$$\begin{aligned}
G^\beta(P^\beta) &\approx G^\beta(P^\alpha) + \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial P} \right)_{P=P^\alpha} (P^\beta - P^\alpha) + \\
&\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial P^2} \right)_{P=P^\alpha} (P^\beta - P^\alpha)^2 + \dots = \\
&G^\beta(P^\alpha) + V^\beta (P^\beta - P^\alpha) + \frac{1}{2} \frac{\partial V^\beta}{\partial P} (P^\beta - P^\alpha)^2 + \dots
\end{aligned} \tag{88}$$

В приближении несжимаемой жидкости полагаем $\frac{\partial V^\beta}{\partial P}$ и все высшие производные равными нулю. Тогда объединяя уравнения (85) и (88), получим

$$\mathfrak{R}_{\min} \approx G^\beta(P^\alpha) - G^\alpha(P^\alpha) + \sigma A = (\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha))g + \sigma A, \tag{89}$$

где g – число молекул в капле, или

$$\mathfrak{R}_{\min} \approx [\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha)] \frac{4\pi R_e^3}{3V_\beta} + \sigma A. \tag{90}$$

ГЛАВА 3 ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ ГИББСА

3.1. Работа образования капли в общем случае теории Гиббса при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности

Рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему. Пусть это будет капля, находящаяся в равновесии с внешней макроскопической фазой α . Обозначим через $[U]$, $[S]$ и $[N]$ избытки полной энергии, энтропии и числа молекул внутри и в окрестности сферической капли по сравнению с теми количествами, которые находились бы в том же пространстве, будь оно однородно заполнено веществом, находящимся в фазе α . Тогда можно записать:

$$U^S = [U] - V^\beta (\varepsilon_V^\beta - \varepsilon_V^\alpha), \quad (91)$$

$$S^S = [S] - V^\beta (s_V^\beta - s_V^\alpha), \quad (92)$$

$$N^S = [N] - V^\beta (n_V^\beta - n_V^\alpha), \quad (93)$$

где ε_V^β , ε_V^α , s_V^β , s_V^α , n_V^β , n_V^α — означают объемные плотности энергии, энтропии и концентрации молекул в фазах β и α соответственно.

При выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей, поверхностная энергия U^S подчиняется основному термодинамическому уравнению, записанному в форме (54). Величина U^S является однородной функцией первого порядка относительно переменных S^S , N^S и A . Тогда по теореме Эйлера (см. часть 1, раздел 6.6) получаем из (54)

$$U^S = TS^S + \mu N^S + \sigma_S A. \quad (94)$$

Используя уравнения (91)–(93) и (94), можно получить:

$$\sigma_S A = [U] - V^\beta (\varepsilon_V^\beta - \varepsilon_V^\alpha) - T[S] + TV^\beta (s_V^\beta - s_V^\alpha) - \mu[N] + \mu V^\beta (n_V^\beta - n_V^\alpha). \quad (95)$$

Запишем теперь величину \mathfrak{R}_{\min} , равную

$$\mathfrak{R}_{\min} = [U] - T[S] - \mu[N]. \quad (96)$$

Легко показать, что величина, обозначенная в выражении (96) через \mathfrak{R}_{\min} , представляет собой обратимую работу (см. часть 1, раздел 6.8) образования капли внутри очень большой фазы α . Действительно, эта работа равна приращению внутренней энергии системы при условии, что шарик образуется без изменения энтропии и объема всей системы, а также без изменения числа молекул в системе. Величины же $[S]$ и $[N]$ обозначают приращения энтропии и количества молекул в той области пространства, где формируется шарик. Следовательно, эти величины с отрицательным знаком равны приращениям энтропии и количества компонентов в остальной части системы. Поэтому величина, равная

$-T[S] - \mu[N]$, обозначает приращение внутренней энергии во всей части системы, за исключением того места, где формируется капля (здесь мы воспользовались термодинамическим тождеством $U = G + TS = \mu N + TS$). С другой стороны, величина $[U]$ как раз и обозначает приращение энергии в области, где формируется капля. Поэтому согласно уравнению (96), \mathfrak{R}_{\min} обозначает полное приращение энергии при образовании шарика. Но в обратимом процессе работа равна изменению полной энергии системы (см. часть 1, раздел 6.8). Поэтому \mathfrak{R}_{\min} представляет собой обратимую работу образования капли.

Для фаз α и β справедливы выражения

$$U^\alpha = TS^\alpha - P^\alpha V^\alpha + \mu N^\alpha, \quad (97)$$

$$U^\beta = TS^\beta - P^\beta V^\beta + \mu N^\beta. \quad (98)$$

Перепишем их в виде

$$P^\alpha = -\varepsilon_V^\alpha + Ts_V^\alpha + \mu n_V^\alpha, \quad (99)$$

$$P^\beta = -\varepsilon_V^\beta + Ts_V^\beta + \mu n_V^\beta. \quad (100)$$

Уравнения (95), (96), (99), (100) можно скомбинировать в виде

$$\sigma_S A = \mathfrak{R}_{\min} + (P^\beta - P^\alpha) V^\beta. \quad (101)$$

Подставляя уравнение типа Лапласа (39) в выражение (101), получим:

$$\sigma_S 4\pi R_S^2 = \mathfrak{R}_{\min} + \frac{4}{3} \pi R_S^3 \frac{2\sigma_S}{R_S}. \quad (102)$$

Уравнение (102) можно переписать в виде

$$\mathfrak{R}_{\min} = \frac{4}{3} \pi R_S^2 \sigma_S. \quad (103)$$

Таким образом, как видно из уравнения (103), обратимая работа образования капли (так же как и в классической теории поверхностного натяжения, см. уравнение (87)) равна одной трети поверхностной энергии.

3.2. Уравнение адсорбции Гиббса

Если продифференцировать уравнение (94), считая все входящие в него величины переменными, и вычесть из него уравнение (54), получим

$$S^S dT + A d\sigma_S + N^S d\mu = 0. \quad (104)$$

Обозначим поверхностные плотности энергии, энтропии и молекул через

ε_S , s_S , Γ соответственно: $\varepsilon_S = \frac{U^S}{A}$, $s_S = \frac{S^S}{A}$, $\Gamma = \frac{N^S}{A}$. Тогда уравнение

(104) можно представить в виде

$$d\sigma_S = -s_S dT - \Gamma d\mu. \quad (105)$$

В случае постоянной температуры уравнение (105) запишется в виде

$$d\sigma_s = -\Gamma d\mu. \quad (106)$$

Выражение (106) является фундаментальным уравнением для поверхности натяжения и называется уравнением адсорбции Гиббса.

Поскольку μ есть свободная энергия Гиббса, приходящаяся на одну молекулу, то при постоянной температуре справедливо выражение $d\mu = v^\alpha dP^\alpha = v^\beta dP^\beta$, где v^α и v^β – молекулярные объемы в фазах α и β соответственно, которое можно представить в виде

$$d\mu = \frac{1}{n^\alpha} dP^\alpha = \frac{1}{n^\beta} dP^\beta, \quad (107)$$

где n^α и n^β – концентрации молекул (число молекул на единичный объем) в фазах α и β соответственно. Объединяя уравнения (106) и (107), получим

$$n^\alpha d\sigma_s = -\Gamma dP^\alpha, \quad (108)$$

$$n^\beta d\sigma_s = -\Gamma dP^\beta. \quad (109)$$

Вычитание уравнения (108) из (109) дает

$$d\sigma_s = -\frac{\Gamma}{n^\beta - n^\alpha} d(P^\beta - P^\alpha). \quad (110)$$

Таким образом, уравнение (110) дает зависимость поверхностного натяжения от разности давлений в фазах β и α при постоянной температуре. Подставив разность давлений из уравнения (39) в (110), имеем

$$d\sigma_s = -\frac{\Gamma}{n^\beta - n^\alpha} d\left(\frac{2\sigma_s}{R_s}\right) \quad (111)$$

или, произведя дифференцирование, получаем

$$\frac{1}{\sigma_s} \frac{d\sigma_s}{dR_s} = \frac{\frac{2}{R_s^2} \Gamma (n^\beta - n^\alpha)}{1 + \frac{2}{R_s} \frac{\Gamma}{(n^\beta - n^\alpha)}}. \quad (112)$$

3.3. Уравнение Гиббса – Толмана – Кёнига – Баффа

Для того чтобы понять смысл величины $\frac{\Gamma}{(n^\beta - n^\alpha)}$ в уравнении (112), используем понятие кривизны поверхности натяжения $c = \frac{1}{R_s}$. Пусть величина x обозначает радиальную координату в направлении от центра

жидкой капли к пару. Тогда выражение для поверхностной адсорбции запишется в следующем виде:

$$\Gamma = \int_{-a}^0 (n - n^\beta)(1 + cx)^2 dx + \int_0^b (n - n^\alpha)(1 + cx)^2 dx, \quad (113)$$

где n – концентрация молекул в реальной системе. Пределы интегрирования $x = -a$ и $x = b$ выбраны достаточно далеко по обе стороны от поверхности раздела. Если же капля мала, так что постоянное значение плотности не достигается даже в центре капли, координата $x = -a$ соответствует центру капли. Координата $x = 0$ соответствует поверхности натяжения. Если же мы выберем эквимолярную поверхность в качестве разделяющей поверхности, то поверхностная адсорбция будет равна нулю и вместо уравнения (113) мы получим

$$\begin{aligned} 0 = \int_{-a}^{\delta} (n - n^\beta)(1 + cx)^2 dx + \int_{\delta}^b (n - n^\alpha)(1 + cx)^2 dx = \\ \int_{-a}^0 (n - n^\beta)(1 + cx)^2 dx + \int_0^{\delta} (n - n^\beta)(1 + cx)^2 dx + \\ \int_0^b (n - n^\alpha)(1 + cx)^2 dx - \int_0^{\delta} (n - n^\alpha)(1 + cx)^2 dx, \end{aligned} \quad (114)$$

где $x = \delta$ обозначает координату эквимолярной поверхности. Подставляя уравнение (113) в (114), получим

$$\Gamma = \int_0^{\delta} (n^\beta - n^\alpha)(1 + cx)^2 dx = (n^\beta - n^\alpha) \left(\delta + c\delta^2 + \frac{1}{3}c^2\delta^3 \right). \quad (115)$$

Разделив далее правую и левую часть на $(n^\beta - n^\alpha)$ и выразив кривизну c через радиус поверхности натяжения R_S , получим

$$\frac{\Gamma}{n^\beta - n^\alpha} = \delta \left(1 + \frac{\delta}{R_S} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R_S^2} \right). \quad (116)$$

Как видно из уравнения (116), величина $\frac{\Gamma}{n^\beta - n^\alpha}$ зависит от расстояния

$$\delta = R_e - R_S, \quad (117)$$

а также от отношения $\frac{\delta}{R_S}$. Подставив выражение $\frac{\Gamma}{n^\beta - n^\alpha}$ из уравнения (116) в (112), мы получим выражение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли

$$\frac{1}{\sigma_s} \frac{d\sigma_s}{dR_s} = \frac{\frac{2\delta}{R_s^2} \left(1 + \frac{\delta}{R_s} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R_s^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{R_s} \left(1 + \frac{\delta}{R_s} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R_s^2} \right)}. \quad (118)$$

Выражение (118) называется уравнением Гиббса – Толмана – Кёнига – Баффа. Интегрируя это выражение от радиуса капли $R_s = \infty$, соответствующего плоской границе раздела до любого интересующего нас значения R_s , получим

$$\ln \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_\infty} \right) = \int_\infty^{R_s} \frac{\frac{2\delta}{R_s^2} \left(1 + \frac{\delta}{R_s} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R_s^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{R_s} \left(1 + \frac{\delta}{R_s} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R_s^2} \right)} dR_s, \quad (119)$$

где σ_∞ – поверхностное натяжение для плоской разделяющей поверхности. Величина δ по порядку величины близка к радиусу молекулы, поэтому для капель, радиусом равным хотя бы нескольким молекулярным радиусам, можно считать члены $\frac{\delta}{R_s}$ и $\frac{\delta^2}{R_s^2}$ малыми по сравнению с единицей. Тогда выражение (119) запишется в виде

$$\ln \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_\infty} \right) \approx \int_\infty^{R_s} \frac{\frac{2\delta}{R_s^2}}{1 + \frac{2\delta}{R_s}} dR_s. \quad (120)$$

Р. Толмен в своей работе «Влияние размера капли на поверхностное натяжение» (1947 г.) положил $\delta = const$. Предположение о том, что δ является постоянной величиной можно считать верным лишь для достаточно больших капель. Тем не менее, использование данного предположения позволяет качественно увидеть зависимость поверхностного натяжения от радиуса даже для малых капель радиусом порядка 1 нм. Таким образом, полагая $\delta = const$ в результате интегрирования уравнения (120), получаем

$$\sigma_s(R_s) \approx \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta}{R_s}}. \quad (121)$$

Выражение (121) называется формулой Толмена для поверхностного натяжения, а величина δ – толменовской длиной.

На рис. 10 в качестве примера приведена зависимость поверхностного натяжения при $\delta = 0.1$ нм. Как можно увидеть, при R_S порядка 10δ поверхностное натяжение капли составляет около 83% от поверхностного натяжения для плоской поверхности, а при $R_S = 50\delta$ – около 96%.

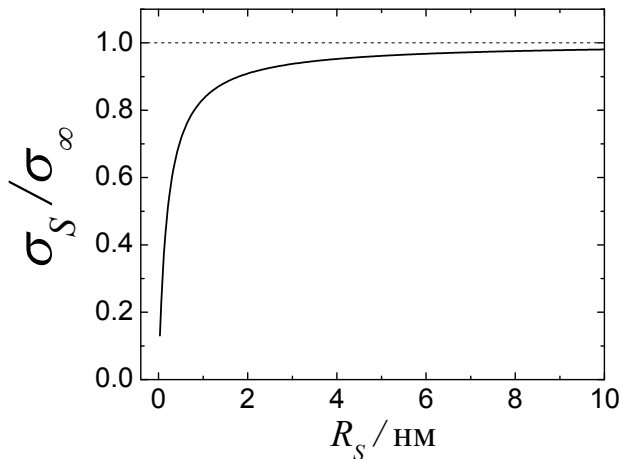


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения капли от ее радиуса (см. формулу Толмена (121))

ГЛАВА 4

ТЕОРИЯ ГИББСА ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим теперь двухфазную многокомпонентную систему. Для такой системы остаются в силе все положения, сформулированные в главе 3 для однокомпонентной системы, с той разницей, что теперь для поверхности натяжения, выбранной в качестве разделяющей поверхности, основные термодинамические уравнения (93), (54) и (94) запишутся в виде

$$N_i^S = N - N_i^\alpha - N_i^\beta, \quad (122)$$

$$dU^S = TdS^S + \sum_i \mu_i dN_i^S + \sigma_S(R_S)dA, \quad (123)$$

$$U^S = TS^S + \sum_i \mu_i N_i^S + \sigma_S(R_S)A, \quad (124)$$

где индекс i относится к i -ому компоненту. Заметим также, что для многокомпонентной системы невозможно выбрать эквимольную поверхность в качестве разделяющей поверхности, поскольку каждому компоненту i в общем случае будет соответствовать своя поверхность раздела (не совпадающая в таковыми для других компонентов) для которой поверхностная плотность молекул равна

$$\Gamma_i = \frac{N_i^S}{A} = 0. \quad (125)$$

Одним из ярких применений теории Гиббса для многокомпонентных систем является теория растворимости двухкомпонентных наноразмерных капель в макроскопической внешней фазе. В частности, эта теория растворимости имеет прямое отношение к механизму образования одностеночных углеродных нанотрубок на поверхности металлических наночастиц, находящихся в контакте с углеродной фазой. Поэтому в следующем разделе мы рассмотрим теорию растворимости двухкомпонентных капель.

4.1. Теория Гиббса для двухкомпонентной системы: растворимость наноразмерных капель в макроскопической внешней фазе

При оценке растворимости наночапель во внешней макроскопической фазе в некоторых случаях можно пренебречь содержанием растворителя в капле. В этом случае можно ввести эквимольную поверхность раздела между фазами (напомним, что эквимольный радиус может быть введен только в рамках однокомпонентного приближения). В таких оценках пользуются приближением равенства радиусов эквимольной поверхности и поверхности натяжения, т. е. $\delta = 0$. Как можно увидеть из уравнения (118) Гиббса – Толмена – Кёнига – Баффа, приближение $\delta = 0$

соответствует случаю, когда поверхностное натяжение не зависит от радиуса кривизны поверхности раздела между фазами, т. е. поверхностное натяжение капли принимается равным поверхностному натяжению σ_∞ для плоской разделяющей поверхности. Эти приближения составляют основу классической теории растворимости. Важным результатом классического подхода является уравнение Оствальда – Френдлиха, дающее соотношение между растворимостью малой твердой частицы в макроскопической фазе идеального раствора, ее радиусом и поверхностным натяжением (уравнение Оствальда – Френдлиха более подробно будет обсуждаться ниже). Однако классический подход имеет ограниченное применение. Так, например, в случае образования одностеночных углеродных нанотрубок на поверхности каталитической металлической наночастицы, растворимость внешней фазы в наноразмерной жидкой или твердой капле необходимо принять в расчет и, поэтому классическая теория с однокомпонентным приближением не может быть здесь использована. Кроме того, как обсуждалось в разделе 3.3, для наноразмерных капель поверхностное натяжение может быть довольно резкой функцией радиуса. Поэтому для описания таких систем только теория Гиббса, учитывающая зависимость поверхностного натяжения от радиуса, может быть использована.

Рассмотрим двухфазную двухкомпонентную равновесную систему, находящуюся при температуре T , содержащую N_1 и N_2 молекул компонентов 1 и 2 соответственно. Эта система представляет собой жидкую или твердую аморфную каплю, находящуюся в равновесии с внешней макроскопической жидкой или твердой аморфной фазой. Будем считать, что внешняя фаза состоит в основном из компонента 1 с небольшой добавкой компонента 2 (раствор компонента 2 в растворителе 1), а капля состоит в основном из компонента 2 с небольшой концентрацией компонента 1 (раствор компонента 1 в растворителе 2). Мы ограничили рассмотрение случаем жидких или твердых аморфных фаз, поскольку используем теорию Гиббса, неприменимую для анизотропных кристаллических фаз.

Химические потенциалы компонентов 1 и 2 в фазах сравнения α и β равны химическим потенциалам этих компонентов в реальной системе:

$$\mu_1^\alpha(P^\alpha, T, x_2^\alpha) = \mu_1 = \mu_1^\beta(P^\beta, T, x_1^\beta), \quad (126)$$

$$\mu_2^\alpha(P^\alpha, T, x_2^\alpha) = \mu_2 = \mu_2^\beta(P^\beta, T, x_1^\beta), \quad (127)$$

где μ_1^α , μ_1^β , μ_2^α , μ_2^β , μ_1 и μ_2 – химические потенциалы компонентов 1 и 2 в фазах α , β и реальной системе соответственно; x_1^β , x_2^α – мольные

доли компонентов 1 и 2 в фазах β и α соответственно; P^α и P^β – давления в фазах α и β соответственно, которые не равны друг другу. Следует напомнить, что давление P^α равно давлению во внешней фазе реальной системы вдали от границы раздела. Удобно представить химические потенциалы как функции концентраций примесей, поэтому химические потенциалы в уравнениях (126) и (127) являются функциями x_2^α или x_1^β .

Для того чтобы вывести формулы для взаимной растворимости компонентов 1 и 2, необходимо рассмотреть соотношения между химическими потенциалами компонентов и их мольными долями в фазах α и β . Для того чтобы получить эти соотношения, обратимся к теории слабых растворов (см. часть 2, раздел 1.6). В предельном случае слабого раствора (т. е. когда энергия взаимодействия между молекулами растворенного вещества мала) химический потенциал компонента 1 в макроскопической фазе α является функцией x_2^α (см. часть 2, уравнение (39)):

$$\mu_1^\alpha(P^\alpha, T, x_2^\alpha) = \mu_{0,1}^\alpha(P^\alpha, T) - kT x_2^\alpha, \quad (128)$$

где $\mu_{0,1}^\alpha(P^\alpha, T)$ – химический потенциал компонента 1 в чистой макроскопической фазе α (без примеси компонента 2). С другой стороны, химический потенциал компонента 1 в макроскопической фазе β (см. часть 2, уравнения (21), (40)):

$$\mu_1^\beta(P^\beta, T, x_1^\beta) = \mu_{0,1}^\beta(P^\beta, T) + kT \ln x_1^\beta, \quad (129)$$

где $\mu_{0,1}^\beta(P^\beta, T)$ является некой функцией P^β и T , не зависящей от x_1^β .

В случае плоской поверхности раздела (когда $P^\beta = P^\alpha$) уравнение (126) преобразуется в следующее выражение:

$$\mu_1^\alpha(P^\alpha, T, x_2^{0,\alpha}) = \mu_1^\beta(P^\alpha, T, x_1^{0,\beta}), \quad (130)$$

где $x_1^{0,\beta}$ и $x_2^{0,\alpha}$ – мольные доли компонентов 1 и 2 в фазах β и α в случае плоской границы раздела соответственно. Комбинируя уравнения (128)–(130), получаем

$$\mu_{0,1}^\alpha(P^\alpha, T) - \mu_{0,1}^\beta(P^\alpha, T) = kT \ln x_1^{0,\beta} + kT x_2^{0,\alpha}. \quad (131)$$

Комбинируя подобным образом уравнения (126), (128) и (129), получаем

$$\mu_{0,1}^\alpha(P^\alpha, T) - \mu_{0,1}^\beta(P^\beta, T) = kT \ln x_1^\beta + kT x_2^\alpha. \quad (132)$$

Поскольку функция $\mu_{0,1}^\beta$ удовлетворяет следующему строгому соотношению:

$$\mu_{0,1}^\beta(P^\beta, T) = \mu_{0,1}^\beta(P^\alpha, T) + \int_{P^\alpha}^{P^\beta} \left(\frac{\partial \mu_{0,1}^\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T dP, \quad (133)$$

из уравнений (131) и (132) получаем:

$$kT \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^{0,\beta}} = kT(x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha) - \int_{P^\alpha}^{P^\beta} \left(\frac{\partial \mu_{0,1}^\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T dP. \quad (134)$$

Для того чтобы найти физический смысл производной $\left(\frac{\partial \mu_{0,1}^\beta}{\partial P} \right)_T$,

рассмотрим раствор компонента 1 в фазе β . Оценим изменение $v_1^\beta(P, T)$ объема V_β фазы β в результате растворения одной молекулы компонента 1, используя уравнение (212) (часть 1) при $T = const$:

$$v_1^\beta(P, T) = \left(\frac{\partial V_\beta}{\partial N_1^\beta} \right)_{P, T, N_2^\beta} = \frac{\partial^2 G_\beta(P, T, N_1^\beta, N_2^\beta)}{\partial N_1^\beta \partial P} = \left(\frac{\partial \mu_1^\beta(P, T, x_1^\beta)}{\partial P} \right)_{T, N_1^\beta, N_2^\beta} = \left(\frac{\partial \mu_{0,1}^\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T, \quad (135)$$

где G_β – свободная энергия Гиббса макроскопической фазы β . Таким образом, мы получили

$$\left(\frac{\partial \mu_{0,1}^\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T = v_1^\beta(P, T). \quad (136)$$

Комбинируя уравнения (134) и (136), получим

$$kT \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^{0,\beta}} = kT(x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha) - \int_{P^\alpha}^{P^\beta} v_1^\beta(P, T) dP. \quad (137)$$

В приближении несжимаемой жидкости величину v_1^β можно считать независимой от давления. Тогда, учитывая уравнение типа Лапласа (39), получим из уравнения (137)

$$kT \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^{0,\beta}} = kT(x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha) - v_1^\beta \frac{2\sigma_S(R_S)}{R_S}. \quad (138)$$

Аналогично уравнениям (128) и (129) химические потенциалы компонента 2 в макроскопических фазах α и β могут быть записаны в виде

$$\mu_2^\alpha(P^\alpha, T, x_2^\alpha) = \mu_{0,2}^\alpha(P^\alpha, T) + kT \ln x_2^\alpha, \quad (139)$$

$$\mu_2^\beta(P^\beta, T, x_1^\beta) = \mu_{0,2}^\beta(P^\beta, T) - kT x_1^\beta, \quad (140)$$

где $\mu_{0,2}^\alpha(P^\alpha, T)$ является некоторой функцией P^α и T (не зависящей от x_2^α), $\mu_{0,2}^\beta(P^\beta, T)$ – химический потенциал компонента 2 в чистой макроскопической фазе β .

Используя условие равновесия между фазами α и β при плоской границе раздела (когда $P^\beta = P^\alpha$)

$$\mu_2^\alpha(P^\alpha, T, x_2^{0,\alpha}) = \mu_2^\beta(P^\alpha, T, x_1^{0,\beta}), \quad (141)$$

получаем из уравнений (139)–(141):

$$\mu_{0,2}^\alpha(P^\alpha, T) - \mu_{0,2}^\beta(P^\alpha, T) = -kT \ln x_2^{0,\alpha} - kT x_1^{0,\beta}. \quad (142)$$

Аналогичным образом получаем из уравнений (127), (139), (140):

$$\mu_{0,2}^\alpha(P^\alpha, T) - \mu_{0,2}^\beta(P^\beta, T) = -kT \ln x_2^\alpha - kT x_1^\beta. \quad (143)$$

Величина $\mu_{0,2}^\beta$ удовлетворяет соотношению

$$\mu_{0,2}^\beta(P^\beta, T) - \mu_{0,2}^\beta(P^\alpha, T) = \int_{P^\alpha}^{P^\beta} \left(\frac{\partial \mu_{0,2}^\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P^\alpha}^{P^\beta} v_2^\beta(P, T) dP, \quad (144)$$

где $v_2^\beta(P, T) = \left(\frac{\partial \mu_{0,2}^\beta(P, T)}{\partial P} \right)_T$ – объем одной молекулы компонента 2 в чистой фазе β . Далее из уравнений (142)–(144) приходим к выражению

$$kT \ln \frac{x_2^\alpha}{x_2^{0,\alpha}} = kT(x_1^{0,\beta} - x_1^\beta) + \int_{P^\alpha}^{P^\beta} v_2^\beta(P) dP. \quad (145)$$

В приближении несжимаемой жидкости величину v_2^β можно считать константой. Тогда, учитывая уравнение типа Лапласа (39), получим из уравнения (145):

$$kT \ln \frac{x_2^\alpha}{x_2^{0,\alpha}} = kT(x_1^{0,\beta} - x_1^\beta) + v_2^\beta \frac{2\sigma_S(R_S)}{R_S}. \quad (146)$$

В случае, когда компонент 1 нерастворим в капле ($x_1^\beta = x_1^{0,\beta} = 0$) т. е. фаза β состоит из чистого компонента 2, для капли можно ввести эквимольный радиус R_e^β . Если поверхностное натяжение является слабой функцией кривизны разделяющей поверхности, и поэтому равно таковому для плоской поверхности σ_∞ , поверхность натяжения и эквимольная поверхность совпадут друг с другом, т. е. $R_S \approx R_e^\beta$. Тогда уравнение (146) трансформируется в уравнение Оствальда – Френдлиха:

$$kT \ln \frac{x_2^\alpha}{x_2^{0,\alpha}} = v_2^\beta \frac{2\sigma_\infty}{R_e^\beta}, \quad (147)$$

где R_e^β следует рассматривать как «физический» радиус, который может быть определен прямыми измерениями.

В случае нерастворимой капли ($x_2^\alpha = x_2^{0,\alpha} = 0$) фаза α состоит из чистого компонента 1, и поэтому можно ввести эквимолярную разделяющую поверхность радиуса R_e^α , который также может рассматриваться как «физический» радиус капли. Тогда, если поверхностное натяжение является слабой функцией кривизны, уравнение (138) трансформируется в следующее выражение:

$$kT \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^{0,\beta}} = -v_1^\beta \frac{2\sigma_\infty}{R_e^\alpha}. \quad (148)$$

Уравнения (147) и (148) внешне похожи, но они имеют разный смысл. Величина v_2^β в уравнении (147) является объемом, приходящимся на одну молекулу компонента 2 в чистой макроскопической фазе сравнения β . С другой стороны, v_1^β является изменением объема фазы β после растворения одной молекулы компонента 1.

Уравнения (138) и (146) спарены (в отличие от уравнений (147) и (148)) и должны решаться одновременно. Удобно переписать уравнения (138) и (146) в следующем виде:

$$x_1^\beta = x_1^{0,\beta} \exp(x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha) \exp(-w_1), \quad (149)$$

$$x_2^\alpha = x_2^{0,\alpha} \exp(x_1^{0,\beta} - x_1^\beta) \exp(w_2), \quad (150)$$

где

$$w_i = v_i^\beta \frac{2\sigma_s(R_s)}{R_s kT}, \quad (151)$$

где $i = 1$ или 2 . Принимая во внимание тот факт, что разности $(x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha)$ и $(x_1^{0,\beta} - x_1^\beta)$ малы, экспоненциальные факторы $\exp(x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha)$ и $\exp(x_1^{0,\beta} - x_1^\beta)$ в уравнениях (149) и (150) можно разложить в ряд Тейлора:

$$x_1^\beta \approx x_1^{0,\beta} \exp(-w_1) (1 + x_2^{0,\alpha} - x_2^\alpha), \quad (152)$$

$$x_2^\alpha \approx x_2^{0,\alpha} \exp(w_2) (1 + x_1^{0,\beta} - x_1^\beta). \quad (153)$$

Совместное решение уравнений (152) и (153) дает следующие формулы для мольных долей:

$$(x_1^\beta - x_1^{0,\beta}) \approx x_1^{0,\beta} \frac{\exp(-w_1) \{1 + x_2^{0,\alpha} [1 - \exp(w_2)]\} - 1}{(1 - x_1^{0,\beta} x_2^{0,\alpha} \exp(w_2 - w_1))}, \quad (154)$$

$$(x_2^\alpha - x_2^{0,\alpha}) \approx x_2^{0,\alpha} \frac{\exp(w_2) \{1 + x_1^{0,\beta} [1 - \exp(-w_1)]\} - 1}{(1 - x_1^{0,\beta} x_2^{0,\alpha} \exp(w_2 - w_1))}. \quad (155)$$

В приближении слабых растворов знаменатели в правых частях уравнений (154) и (155) положительны. Будет естественно ожидать

увеличения объема β фазы после растворения компонента 1, т. е. величина v_1^β положительна. Величина в фигурных скобках уравнения (154) меньше единицы (величина в квадратных скобках отрицательна), и, таким образом, правая часть уравнения (154) отрицательна. Поэтому $x_1^\beta < x_1^{0,\beta}$. С другой стороны, правая часть уравнения (155) положительна. Поэтому $x_2^\alpha > x_2^{0,\alpha}$. Таким образом, растворимость основного компонента внешней фазы в капле меньше, чем соответствующая величина в случае плоской поверхности раздела. Растворимость основного компонента капли во внешней фазе выше, чем в случае плоской поверхности раздела.

Важным фактом, следующим из уравнений (154) и (155), является наличие прямой связи между растворимостями x_2^α and x_1^β :

$$\frac{x_2^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{x_2^{0,\alpha}}{x_1^{0,\beta}} \exp(w_2 + w_1) \frac{1 + x_1^{0,\beta} \left[1 - (1 + x_2^{0,\alpha}) \exp(-w_1) \right]}{1 - x_2^{0,\alpha} \left[(1 + x_1^{0,\beta}) \exp(w_2) - 1 \right]}. \quad (156)$$

4.2. Уравнение Кельвина (Томсона) для многокомпонентной системы.

Рассмотрим многокомпонентную систему, представляющую собой жидкую каплю, находящуюся в равновесии с паром. Для каждого компонента его химические потенциалы в фазах α и β будут равны между собой, а также равны химическому потенциалу этого компонента в реальной системе:

$$\mu_i^\beta(P^\beta, T) = \mu_i = \mu_i^\alpha(P_i^\alpha, T), \quad (157)$$

где $\mu_i^\alpha(P_i^\alpha, T)$, $\mu_i^\beta(P^\beta, T)$ и μ_i – химические потенциалы i -го компонента в фазах α , β и в реальной системе соответственно; P^β – полное давление в фазе β , P_i^α – парциальное давление i -го компонента в фазе α . Следует заметить, что P_i^α равно парциальному давлению i -го компонента в реальной газовой фазе на большом удалении от капли. В случае плоской разделяющей поверхности имеем:

$$\mu_i^\beta(P^0, T) = \mu_i^\alpha(P_i^{0,\alpha}, T), \quad (158)$$

где P^0 и $P_i^{0,\alpha}$ – давление в фазе β и парциальное давление i -го компонента в фазе α соответственно, в случае плоской поверхности раздела (следует заметить, что в этом случае полное давление в фазе α также равно P^0).

В приближении идеального газа и несжимаемой жидкости уравнение (157) можно переписать в следующем виде:

$$\mu_i^\beta(P^0, T) + \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial P} \right)_{P^0, T} (P^\beta - P^0) = \mu_i^\alpha(P_i^{0, \alpha}, T) + kT \ln \left(\frac{P_i^\alpha}{P_i^{0, \alpha}} \right), \quad (159)$$

где левая часть представляет собой разложение в ряд Тейлора вблизи P^0 (члены второго и более высоких порядков малости равны нулю в приближении несжимаемой жидкости, см. раздел 2.2). Для достаточно малых капель когда $P^\beta \gg P^0$ можно заменить $P^\beta - P^0$ на $P^\beta - P^\alpha$, где P^α – общее давление фазы α . Принимая во внимание, что $v_i^\beta = \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial P} \right)_{P^0, T}$

(v_i^β – объем, приходящийся на молекулу i -го компонента в фазе β), и, вычитая уравнение (158) из (159), получаем

$$v_i^\beta (P^\beta - P^\alpha) = kT \ln \frac{P_i^\alpha}{P_i^{0, \alpha}}. \quad (160)$$

Принимая во внимание уравнение типа Лапласа (39), окончательно получаем из уравнения (160)

$$\ln \frac{P_i^\alpha}{P_i^{0, \alpha}} = \frac{2v_i^\beta \sigma_S}{kTR_S}. \quad (161)$$

Уравнение (161) справедливо также и в случае однокомпонентной системы. Следует отметить, что в случае, когда поверхностное натяжение капли является слабой функцией радиуса, мы можем считать его константой, равной поверхностному натяжению плоской поверхности $\sigma_S = \sigma_\infty$, тогда, как следует из уравнения (119), величина $\delta = 0$, т. е. $R_S \cong R_e$. Тогда уравнение (161) трансформируется в классическое уравнение Томсона (Кельвина) (см. раздел 2.2, уравнение (82))

$$\ln \left(\frac{P^\alpha}{P_0} \right) \approx \frac{2\sigma_\infty v_\beta}{R_e kT}. \quad (162)$$

ГЛАВА 5

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Поверхностные явления играют существенную роль в процессах, связанных с фазовыми превращениями, т. е. переходами из одного агрегатного состояния в другое. К таким превращениям относятся, прежде всего, переходы из газообразного состояния в жидкое (конденсация пара) и обратно (испарение или кипение жидкости), переходы из жидкого состояния в твердое (кристаллизация) и обратно (плавление), растворение какого-либо вещества, твердого или жидкого, в жидкой среде и выпадение его из раствора. В термодинамической теории фазовых равновесий рассматривается не ход этих превращений во времени, а лишь равновесие между исходной и конечной фазами. Очевидно, что рост новообразующей фазы возможен лишь при некотором отступлении от условий равновесия. Это отступление может быть ничтожно малым. Однако для нас будут представлять интерес те отступления, при которых оказывается возможным возникновение и начальное развитие новой фазы с достаточной для ее обнаружения скоростью. При этом исходная фаза оказывается в термодинамически неравновесном метастабильном состоянии. Это метастабильное состояние может сохраняться в течение довольно продолжительного времени потому, что скорость возникновения новой фазы достаточно мала. Примерами метастабильных состояний являются пересыщенный пар или жидкий раствор, перегретая жидкость (которая не вскипает, несмотря на то, что давление насыщенного пара равняется внешнему давлению), переохлажденная жидкость, которая может представлять собой твердое аморфное тело и т. д. Возникновение новой фазы в метастабильной исходной фазе осуществляется в форме зародышей, которые обычно рассматриваются как маленькие капельки жидкости, пузырьки пара, или кристаллики, т. е., вообще говоря, как комплексы молекул, отличающиеся от обычных макроскопических тел в агрегатном состоянии, соответствующем конечной фазе, только своими малыми размерами. Скорость возникновения зародышей новой фазы однозначно связана с вероятностью возникновения критических зародышей. Для нахождения этой вероятности необходимо знать функцию распределения капель по размерам в исходной метастабильной системе. В условиях слабого пересыщения можно считать, что функция распределения по размерам близка к функции распределения в равновесной ненасыщенной системе. Поэтому один из первых разделов данной главы посвящен вопросу распределения этих капель по размерам в равновесном ненасыщенном паре.

5.1. Образование зародышей при фазовых переходах

Если вещество находится в метастабильном состоянии, то рано или поздно оно перейдет в устойчивое состояние. Так, например, в пересыщенном паре, в конце концов, образуется жидкость. Этот фазовый переход совершается следующим образом. В однородной газовой фазе образуются благодаря флуктуациям сгустки плотности. Если пар ненасыщен, т. е. является устойчивой фазой, то эти сгустки всегда неустойчивы и с течением времени исчезают. Если же пар пересыщен, то при достаточно больших размерах появившихся в нем флуктуаций (капель) последние с течением времени будут продолжать расти, делаясь центрами конденсации пара. Эти центры мы будем называть зародышами новой фазы. Достаточно большие размеры капельки необходимы для того, чтобы скомпенсировать энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела между жидкостью и паром. Другими словами, если в ходе флуктуации плотности образовалась капелька малого размера, то дальнейший ее рост за счет конденсации молекул пара энергетически невыгоден, поскольку энергетические потери за счет увеличения поверхности капли превышают энергетический выигрыш за счет увеличения ее объема. При образовании капельки большого размера дальнейший ее рост выгоден, так как выигрыш за счет объемной энергии превышает потери за счет роста поверхности. Таким образом, существует определенный минимальный критический размер, которым должна обладать возникающая в метастабильной фазе капля, для того чтобы она стала центром образования новой фазы или, иначе говоря, зародышем новой фазы. Такой минимальный зародыш мы будем называть критическим. Таким образом, вероятность образования новой фазы определяется вероятностью образования критического зародыша. Образование докритических капель (т. е. с размером меньше критического) не выводит систему из метастабильного состояния, так как такие капли неизменно испаряются и система возвращается в исходное метастабильное состояние. Критический же зародыш представляет собой границу зоны метастабильности системы. При превышении критического размера система необратимо «сваливается» в более стабильное состояние. Внутри зоны метастабильности распределение капелек по диаметрам d описывается функцией $f(d)$. Согласно термодинамической теории флуктуаций Эйнштейна

$$f(d) \propto \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \quad (163)$$

где ΔS – изменение энтропии метастабильной системы при образовании флуктуации, k – постоянная Больцмана. В части 1 (раздел 6.8) было показано, что изменение энтропии ΔS однозначно связано с обратимой

работой \mathfrak{R}_{\min} , которую нужно затратить для того, чтобы привести изолированную систему из состояния полного равновесия в некоторое неравновесное состояние:

$$\Delta S = -\frac{\mathfrak{R}_{\min}}{T}. \quad (164)$$

Если изолированная система может находиться в метастабильном состоянии достаточно долго, то уравнение (164) применимо и для процесса образования флуктуации в метастабильной системе. Этот процесс переводит систему из состояния локального равновесия в менее равновесное состояние, характеризующееся более низким значением энтропии, но не выводит систему из зоны метастабильности. Другими словами, после образования флуктуации системе выгодно вернуться в исходное состояние локального равновесия. Таким образом, комбинируя уравнения (163) и (164), получаем

$$f(d) \propto \exp\left(-\frac{\mathfrak{R}_{\min}(d)}{kT}\right), \quad (165)$$

где $\mathfrak{R}_{\min}(d)$ есть обратимая работа, которую нужно затратить на образование докритической капли диаметром d . Заметим, что вероятность образования критического зародыша диаметром d^* , который находится на границе зоны метастабильности (и потому формально еще может быть описан формулой (165)), описывается выражением

$$f(d^*) \propto \exp\left(-\frac{\mathfrak{R}_{\min}^*}{kT}\right), \quad (166)$$

где R_{\min}^* – обратимая работа образования критического зародыша. Одной из главных задач теории скорости фазовых переходов является нахождение величины R_{\min}^* . Поэтому в одном из следующих разделов мы в рамках классической теории гомогенной нуклеации определим работу образования критического зародыша, т. е. капли, находящейся в неустойчивом равновесии с пересыщенным паром.

5.2. Функция распределения капель по размерам в равновесном (ненасыщенном) паре

Будем считать, что наша система представляет собой ненасыщенный пар при температуре T , находящийся в состоянии внутреннего равновесия. Этот пар в основном состоит из одиночных молекул (мономеров). Кроме того, в паре присутствуют ассоциаты – димеры, тримеры и т. д. Каждый из таких ассоциатов является кластером, состоящим из g молекул. Наша

задача найти функцию N_g распределения этих кластеров по числу мономеров в них.

Кластеры одинаковой величины могут иметь различную геометрию (форму); мы, однако, ограничимся формой, соответствующей минимуму свободной энергии поверхности – сферической. Другими словами, мы будем считать кластеры, образующиеся в результате флуктуаций – каплями. Вывод выражения для функции распределения капель по размерам и, далее, для скорости образования зародышей новой фазы, мы осуществим в рамках классической теории нуклеации Френкеля – Зельдовича – Беккера – Дёринга. Одним из главных приближений этой теории является независимость поверхностного натяжения σ капли от радиуса и выбор эквимольной поверхности в качестве разделяющей поверхности. Кроме того, вывод формулы для функции распределения осуществлен в приближении идеального газа.

Для нахождения распределения капель по размерам, описываемого функцией N_g , где N_g – число капель в системе, содержащих g молекул (в общем случае g пробегает значения 2, 3, 4, ...), нужно принять во внимание, что наличие капель в паре является проявлением статистического равновесия в системе. Другими словами, в паре непрерывно возникают в результате флуктуаций капли разных размеров и испаряются. Как было показано в части 1 данного курса (раздел 6.8), при постоянных температуре и давлении минимальная работа, произведенная внешним источником над системой равна изменению энергии Гиббса этой системы, или другими словами, при постоянных P и T минимальная работа образования флуктуации равна изменению энергии Гиббса системы в ходе образования в этой флуктуации:

$$\Delta G = \mathfrak{R}_{\min}. \quad (167)$$

Учитывая тот факт, что минимальная работа образования одиночной капли в рамках классической теории может быть представлена формулой (89), принимая во внимание (167), получаем энергию Гиббса образования капли

$$\Delta G \approx (\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha))g + \sigma A = (\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha))g + \chi g^{2/3}, \quad (168)$$

$$\chi = 3 \left(\frac{4}{3} \pi \right)^{1/3} \sigma (n^\beta)^{-2/3}, \quad (169)$$

где n^β – концентрация молекул в фазе β . Тогда полную энергию Гиббса в такой системе можно выразить формулой

$$G = N_1 \mu^\alpha + \sum_g N_g (\mu^\beta g + \chi g^{2/3}) + kT \left(N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_\Sigma} \right) + \sum_g N_g \ln \left(\frac{N_g}{N_\Sigma} \right) \right), \quad (170)$$

где N_1 – число одиночных молекул (мономеров) в газе, а

$$N_{\Sigma} = N_1 + \sum_g N_g. \quad (171)$$

Последний член в уравнении (170) обусловлен энтропией смешения идеального газового раствора (см. часть 2, раздел 1.4). Подставив (171) в (170), получаем величину G , выраженную через переменные $N_1, N_2, N_3, \dots, N_g, \dots$

$$G = N_1 \mu^\alpha + \sum_g N_g (\mu^\beta g + \chi g^{2/3}) + kT \left(N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + \sum_g N_g} \right) + \sum_g N_g \ln \left(\frac{N_g}{N_1 + \sum_g N_g} \right) \right). \quad (172)$$

Дополнительным условием является:

$$\varphi = N_1 + \sum_g g N_g - N = 0, \quad (173)$$

где $N = const$ есть полное число молекул (мономеров) в системе (как в составе капель, так и в виде одиночных молекул в газе). Состояние равновесия соответствует минимуму функции G при выполнении условия (173) сохранения числа молекул в системе. Условие минимума даст нам функцию распределения капель по размерам. Для того чтобы найти условие минимума функции G , воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Задача нахождения экстремума функции G при наличии связи (173) эквивалентна задаче нахождения экстремума функции Лагранжа¹:

¹ Метод неопределенных множителей Лагранжа состоит в следующем. Пусть, например, имеется функция $f(x,y,z)$. Аргументы этой функции удовлетворяют условию связи $\varphi(x,y,z) = 0$ (мы рассматриваем самый простой случай, когда имеется одна связь). Тогда задача нахождения экстремума функции $f(x,y,z)$ эквивалентна задаче нахождения экстремума функции Лагранжа $L(x,y,z,\lambda) = f(x,y,z) + \lambda \varphi(x,y,z)$, где λ есть множитель Лагранжа. Для отыскания экстремума функции Лагранжа находим производные L по всем переменным (x, y, z и λ) и приравняем их нулю.

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0,$$

$$\frac{\partial L}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \varphi = 0.$$

Решение этих уравнений позволяет получить условие экстремума.

$$L(N_1, N_2, \dots, N_g, \dots, \lambda) = G(N_1, N_2, \dots, N_g, \dots) + \lambda \varphi(N_1, N_2, \dots, N_g, \dots) \quad (174)$$

Используя (170) и (171), запишем

$$L(N_1, \dots, N_g, \dots, \lambda) = N_1 \mu^\alpha + \sum_g N_g (\mu^\beta g + \chi g^{2/3}) + kT \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + \sum_g N_g} \right) + \sum_g N_g \ln \left(\frac{N_g}{N_1 + \sum_g N_g} \right) \right] + \lambda \left(N_1 + \sum_g g N_g - N \right). \quad (175)$$

Для нахождения функции распределения капель по размерам нам достаточно будет воспользоваться двумя уравнениями

$$\frac{\partial L}{\partial N_g} = \frac{\partial G}{\partial N_g} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial N_g} = 0, \quad (176)$$

$$\frac{\partial L}{\partial N_1} = \frac{\partial G}{\partial N_1} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} = 0. \quad (177)$$

Проводя операцию дифференцирования, получаем из уравнений (176) и (177) соответственно

$$(\mu^\beta g + \chi g^{2/3}) + kT \left(-\frac{N_1 + N_g}{N_1 + \sum_g N_g} + \ln \frac{N_g}{N_1 + \sum_g N_g} + 1 \right) + \lambda g = 0, \quad (178)$$

$$\mu^\alpha + kT \ln \frac{N_1}{N_1 + \sum_g N_g} + \lambda = 0. \quad (179)$$

Поскольку $\sum_g N_g \ll N_1$, уравнение (178) перепишем в виде

$$\lambda g + (\mu^\beta g + \chi g^{2/3}) + kT \ln \frac{N_g}{N_1 + \sum_g N_g} \approx 0. \quad (180)$$

Решая совместно (179) и (180), и, используя (171), получаем

$$N_g \approx N_1 \left(\frac{N_1}{N_1 + \sum_g N_g} \right)^{g-1} \exp \left(-\frac{((\mu^\beta - \mu^\alpha)g + \chi g^{2/3})}{kT} \right) \quad (181)$$

или

$$N_g \approx N_1 \exp\left(-\frac{((\mu^\beta - \mu^\alpha)g + \chi g^{2/3})}{kT}\right) = \quad (182)$$

$$N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = N_1 \exp\left(-\frac{\mathfrak{R}_{\min}}{kT}\right).$$

5.3. Скорость нуклеации

Как уже говорилось ранее, переход метастабильной фазы – пересыщенного пара в стабильную фазу – жидкость происходит в результате выхода системы из зоны метастабильности, пограничным состоянием которой является критический зародыш. Эту зону метастабильности можно проиллюстрировать зависимостью ΔG (изменение свободной энергии системы при образовании капли) от радиуса капли. Учитывая уравнения (89) и (167), перепишем (168) в виде

$$\Delta G = (\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha))g + \sigma A = (\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha))\frac{4}{3}\pi R_e^3 n^\beta + \sigma 4\pi R_e^2. \quad (183)$$

Заметим, что в данном случае мы рассматриваем не ансамбль, как в предыдущем разделе, а одиночную каплю в паре. Зависимость ΔG от R_e схематически изображена на рис. 11. Как видно из уравнения (183), функция $\Delta G(R_e)$ состоит из двух слагаемых. Первое из них

$$(\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha))\frac{4}{3}\pi R_e^3 n^\beta \quad \text{отрицательно, поскольку в случае}$$

пересыщенного пара химический потенциал молекул жидкости $\mu^\beta(P^\alpha)$ меньше, чем химический потенциал молекул пара; второе слагаемое положительно. Первое слагаемое пропорционально R_e^3 , второе пропорционально R_e^2 . При малых значениях радиуса капли доминирует второе (положительное) слагаемое. При больших радиусах из-за более резкой кубической зависимости по сравнению с квадратичной начинает доминировать первое отрицательное слагаемое. В результате функция ΔG имеет экстремум. Изобразим эту функцию отдельно на рис. 12. Экстремум соответствует неустойчивому равновесию капли с паром. Именно такая капля является критическим зародышем. Радиус критического зародыша как обычно будем обозначать звездочкой. Таким образом, при возникновении в результате флуктуации капли размером меньше критического ($R_e < R_e^*$), такой капле будет выгодно испаряться, поскольку при этом энергия Гиббса понижается и система «скатывается» в локальный минимум т. е. в самое устойчивое метастабильное состояние. При возникновении в результате флуктуации капли размером больше

критического ($R_e > R_e^*$), такой капле будет выгодно расти за счет конденсации молекул пара, поскольку при этом энергия Гиббса

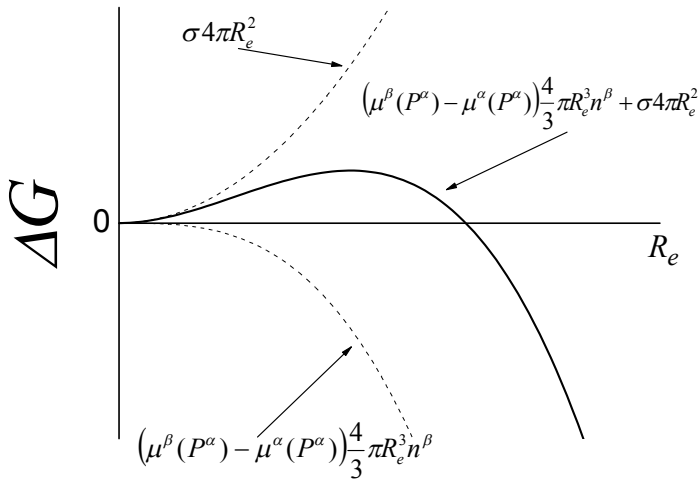


Рис. 11. Изменение свободной энергии ΔG системы при образовании капли в зависимости от радиуса капли

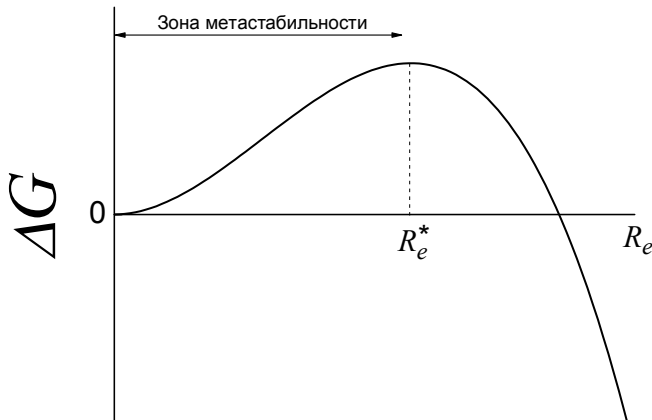


Рис. 12. ΔG в зависимости от радиуса

понижается и система движется в сторону полного равновесия, т. е. в сторону образования макроскопической жидкой фазы. Радиус критического зародыша можно получить из условия экстремума

$$\frac{d(\Delta G)}{dR_e} = 0. \quad (184)$$

Таким образом, в результате дифференцирования уравнения (183) получаем

$$\left(\mu^\beta(P^\alpha) - \mu^\alpha(P^\alpha)\right) 4\pi(R_e^*)^2 n^\beta + \sigma 8\pi R_e^* = 0, \quad (185)$$

где R_e^* – эквимолярный радиус критического зародыша. Для молекул жидкости с хорошей точностью можно считать, что их химический потенциал слабо (по сравнению с молекулами пара) зависит от давления, поэтому в условиях слабого пересыщения пара можно записать

$$\mu^\beta(P^\alpha) \approx \mu^\beta(P_0) = \mu_0^\alpha + kT \ln P_0, \quad (186)$$

где P_0 – давление насыщенного пара, а величина $\mu_0^\alpha + kT \ln P_0$ есть химический потенциал пара при давлении P_0 (последнее равенство в уравнении (186) соответствует равновесию жидкость – пар при давлении P_0). Учитывая, что

$$\mu^\alpha(P^\alpha) = \mu_0^\alpha + kT \ln P^\alpha, \quad (187)$$

получаем из уравнений (185)–(187):

$$R_e^* = \frac{2\sigma}{n^\beta kT \ln\left(\frac{P^\alpha}{P_0}\right)} = \frac{2\sigma v_\beta}{kT \ln\left(\frac{P^\alpha}{P_0}\right)}. \quad (188)$$

Заметим, что уравнение (188) есть уравнение (82) Томсона (Кельвина), что не удивительно, поскольку критический зародыш находится в равновесии (неустойчивом) с пересыщенным паром.

Перейдем теперь к рассмотрению ансамбля капель, возникающих в результате локальных флуктуаций плотности в паре. Для случая ненасыщенного пара равновесное распределение капель по размерам описывается формулой (182). В этом случае пар вместе с ансамблем капель представляет собой устойчивую термодинамическую систему. В случае пересыщенного пара химический потенциал молекул пара превышает химический потенциал молекул в жидкости, находящейся при T и P . Однако для совершения фазового перехода пар – жидкость системе нужно преодолеть потенциальный барьер, т. е. преодолеть размер критического зародыша. Поэтому при невысокой степени пересыщения система может достаточно долго находиться в состоянии пересыщенного пара. При этом формула (182) будет справедлива при радиусе капель

$R_e < R_e^*$. Считая, что критический зародыш соответствует крайнему состоянию, в котором система еще не вышла за пределы метастабильности, можно утверждать, что уравнение (182) верно также и при $R_e = R_e^*$. Тогда, используя уравнения (87) и (182), можно записать выражение для числа критических капель

$$N_{g^*} = N_1 \exp\left(-\frac{4\pi(R_e^*)^2 \sigma}{3kT}\right) = N_1 \exp\left(-\frac{\chi(g^*)^{2/3}}{3kT}\right), \quad (189)$$

где g^* есть число молекул в критической капле. Вообще говоря, формула (189) может быть приближенно применена даже для значений g , несколько больших g^* . Однако, начиная с некоторого значения $g = g'$, мы должны будем положить число капель равным нулю.

Переходя к количественной формулировке теории скорости нуклеации, обозначим, как и ранее, через N_g число капель, состоящих из g молекул, и для простоты предположим, что все эти капли имеют одну и ту же структуру, соответствующую наименьшему возможному при данном g значению энергии U . Для определения относительного числа капель разного размера будем рассматривать всю систему, образуемую ими, как идеальную газовую смесь и воспользуемся формулами, описывающими химическое равновесие в подобной смеси (без учета взаимодействия между разными каплями, а также между паром и каплями). Для того чтобы описать скорость образования зародышей новой фазы, т. е. закритических капель, которые образовавшись будут необратимо расти до макроскопических размеров, мы должны иметь в виду, что все капли, возникающие в паре, должны в процессе их постепенного роста пройти через критический размер, образующий «узкое горло» для процесса быстрой макроскопической конденсации. Скорость этого процесса должна быть пропорциональна числу N_{g^*} капель критического размера, существующих в паре в каждый данный момент в состоянии неустойчивого равновесия. Если допустить, что эти капли не испаряются, но продолжают расти и удаляются из системы с заменой их на эквивалентное количество единичных молекул, так что пар сохраняется в стационарном состоянии, скорость его конденсации может быть получена умножением числа таких капель N_{g^*} на число единичных молекул пара, сталкивающихся с поверхностью капель в единицу времени. Эти соображения были использованы М. Фольмером и позволили ему получить формулу, применимую для грубой оценки скорости нуклеации. Фольмеровская теория была впоследствии усовершенствована Л. Фаркасом, Р. Кайшевым и И. Странски, Р. Беккером и В. Дёрингом, а затем Я. Зельдовичем и Я. Френкелем. Они вывели выражение для

скорости конденсации с помощью чисто кинетических рассуждений, принимая во внимание не только конденсацию пара на поверхности капель, но также обратный процесс их повторного испарения. Описание этого процесса значительно упрощается, если принять, как уже было сделано выше, что все капельки некоторого размера g' , слегка превышающего критический, удаляются из системы по мере своего образования и заменяются эквивалентным числом отдельных молекул. При таких условиях число капелек любого размера, включая и индивидуальные молекулы (которые формально могут рассматриваться как капли минимального возможного размера), должно оставаться постоянным.

Обозначим через α_g среднее число молекул, которые испаряются в единицу времени с единицы поверхности капли, состоящей из g ($g \geq 2$) молекул. Тогда произведение $s_g \alpha_g dt$ представляет собой вероятность того, что подобная капля с поверхностью $s_g = 4\pi R_e^2$ потеряет одну из образующих ее молекул путем испарения за время dt . Аналогичным образом βdt обозначает вероятность того, что она приобретет лишнюю молекулу путем конденсации пара за то же время dt , где β есть частота соударений молекул пара с единичной поверхностью (см. часть 1, раздел 2.2). Если система находится в состоянии устойчивого равновесия, то имеет место следующее соотношение:

$$N_g s_g \alpha_g = N_{g-1} s_{g-1} \beta, \quad (190)$$

выражающее принцип детального равновесия. Важно напомнить, что N_g обозначает равновесное распределений капель по размерам. Если же мы рассмотрим процесс образования новой фазы, в котором все капли, возникающие в паре, должны в процессе их постепенного роста пройти через критический размер и образовать зародыш новой фазы с последующей заменой их на эквивалентное количество единичных молекул, то пар теперь находится в стационарном состоянии. При этом скорость образования капель новой фазы равна скорости движения системы вдоль координаты размеров. Будем обозначать число капель размера g для случая стационарного (т. е. неравновесного) распределения через f_g . Выражение

$$I_g = f_{g-1} s_{g-1} \beta - f_g s_g \alpha_g \quad (191)$$

равно избытку числа капелек, которые благодаря процессу конденсации переходят в единицу времени из класса $g - 1$ в класс g , над числом капелек, которые за то же самое время переходят вследствие испарения из класса g в класс $g - 1$. Принимая во внимание уравнение (190), можем переписать выражение (191) в следующем виде:

$$I_g = N_{g-1} s_{g-1} \beta \left(\frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g} \right). \quad (192)$$

При достаточно больших g величины, фигурирующие в уравнении (192), испытывают относительно малые изменения при изменении g на 1. Таким образом, можно считать, что уже при $g > 10$ эти величины можно трактовать как функции непрерывного аргумента g . Мы учтем это обстоятельство, пользуясь обозначением $N(g)$, $f(g)$ и $s(g)$ вместо N_g , f_g и s_g соответственно, и будем заменять конечные разности в уравнении (192) производными входящих в них функций по переменной g . Полагая для краткости

$$s(g-1)\beta \approx s(g)\beta = D(g), \quad (193)$$

где $D(g)$ (как будет показано далее) есть коэффициент диффузии капли размера g в пространстве размеров, и $N(g-1) \approx N(g)$, получаем

$$I(g) = -D(g)N(g) \frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{f(g)}{N(g)} \right). \quad (194)$$

Учитывая (182), получаем из (194):

$$I(g) = -D(g) \frac{\partial f}{\partial g} - \frac{D(g)}{kT} \frac{\partial \Delta G(g)}{\partial g}, \quad (195)$$

где функция $\Delta G(g)$ описывается уравнением (168). Выражение (195) формально тождественно обычному выражению для потока частиц, распределенных вдоль оси g с концентрацией $f(g)$, обусловленного, с одной стороны, диффузией (первое слагаемое в (195)), а с другой – действием внешней силы (второе слагаемое), соответствующей потенциальной энергии $\Delta G(g)$. Другими словами, первое слагаемое в (195) есть диффузионный поток I_D вдоль координаты размеров:

$$I_D = -D \frac{\partial f}{\partial g}. \quad (196)$$

Уравнение (196) есть аналог закона Фика, согласно которому диффузионный поток вещества в среде пропорционален градиенту концентрации этого вещества, а коэффициент пропорциональности между потоком и градиентом концентрации носит название коэффициента диффузии. Таким образом, величина $D(g)$ в уравнении (195) действительно играет роль коэффициента диффузии в пространстве размеров и является функцией координаты g .

Стационарное распределение, рассматриваемое Р. Беккером и В. Дёрингом ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$), эквивалентно условию $I_g = I = const$. Если, следуя

Я. Зельдовичу, написать I в виде (194), то функция распределения $f(g)$ получается в виде

$$f(g) = IN(g) \int_g^{g'} \frac{dg}{D(g)N(g)}. \quad (197)$$

Верхний предел интегрирования в уравнении (197) выбран таким образом, чтобы $f = 0$ при $g = g'$ в соответствии с введенным выше условием.

Заменяя $N(g)$ через $N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G(g)}{kT}\right)$ (см. выражение (182)), получаем:

$$f(g) = e^{-\frac{\Delta G(g)}{kT}} I \int_g^{g'} \frac{1}{D(g)} e^{\frac{\Delta G(g)}{kT}} dg. \quad (198)$$

Так как функция $\exp\left(\frac{\Delta G(g)}{kT}\right)$ имеет очень резкий максимум вблизи $g = g^*$, величину $\frac{1}{D(g)}$ под знаком интеграла можно заменить ее значением при $g = g^*$, а ΔG – первыми членами его разложения в ряд по степеням разности $g - g^*$. Тогда, учитывая тот факт, что $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial g}\right)_{g=g^*} = 0$,

получаем:

$$\Delta G = \Delta G(g^*) - \frac{1}{2} Y (g - g^*)^2, \quad (199)$$

где

$$Y = -\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}. \quad (200)$$

Подставляя (199) в (198) и вводя новую переменную $\zeta = g - g^*$, получаем:

$$f(g) = \frac{I}{D(g^*)} \exp\left(\frac{\Delta G(g^*) - \Delta G(g)}{kT}\right) \int_{-(g^*-g)}^{g'-g^*} \exp\left(-\frac{Y\zeta^2}{2kT}\right) d\zeta. \quad (201)$$

Величина $\sqrt{\frac{kT}{Y}}$ представляет собой меру ширины максимума функции

$\frac{1}{N(G)}$ вблизи $g = g^*$. Если разности $g' - g^*$ и $g^* - g'$ достаточно велики, то пределы интегрирования можно раздвинуть от $-\infty$ до $+\infty$, что дает при замене $\exp\left(-\frac{\Delta G(g)}{kT}\right)$ на $\frac{N(g)}{N_1}$ следующее выражение:

$$\frac{f(g)}{N(g)} = \frac{I}{N_1 D(g^*)} \exp\left(\frac{\Delta G(g^*)}{kT}\right) \sqrt{\frac{2\pi kT}{Y}} = const. \quad (202)$$

Соотношение (202) справедливо лишь при $g \ll g^* - \sqrt{\frac{kT}{Y}}$. Важно отметить, что при $g \ll g^*$ функция распределения $f(g)$ должна совпадать с $N(g)$, отсюда следует, что $const$ в уравнении (202) должна быть равна 1. Учитывая это обстоятельство, получим следующее выражение для I :

$$I = N_1 \exp\left(\frac{\Delta G(g^*)}{kT}\right) D(g^*) \sqrt{\frac{Y}{2\pi kT}}. \quad (203)$$

Величина I является искомой скоростью нуклеации, т. е. числом закритических капель, образующихся в единицу времени в системе. Величина

$$Z_e = \sqrt{\frac{Y}{2\pi kT}} = \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \frac{m}{2\pi \rho^\beta (R_e^*)^2} \quad (204)$$

(где m – масса молекулы, ρ^β – плотность жидкой фазы) в уравнении (203) называется фактором Зельдовича. Этот фактор возникает в результате того, что в классической теории гомогенной нуклеации учитывается не только рост капель за счет конденсации пара при движении системы вдоль координаты размеров, но и испарение молекул с их поверхности.

Введем теперь удельную скорость нуклеации $I_{CNT} = \frac{I}{V}$ (где V – объем системы), равную числу капель новой фазы, возникающих в единичном объеме в единицу времени. Подставив в уравнение (203) $D(g^*)$ из уравнения (193), выражение для кинетического фактора $\beta = n_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$, (где n_1 – концентрация молекул в газовой фазе) (см. часть 1, раздел 2.2), величину $Y = -\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} = \frac{2\chi}{9} (g^*)^{-1/3}$, а также $\chi = 3\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} \sigma (\gamma_\beta)^{-2/3}$ (см. раздел 5.2), получим наиболее часто используемый вид классического уравнения для скорости нуклеации

$$I_{CNT} = n_1^2 \sqrt{\frac{2m\sigma}{\pi}} \frac{1}{\rho^\beta} \exp\left(-\frac{4\pi(R_e^*)^2 \sigma}{3kT}\right). \quad (205)$$

Следует помнить, что R_c^* в уравнении (205) есть радиус критического зародыша, который можно связать с концентрацией пара $n_1 \approx \frac{P^a}{kT}$ и температурой через уравнение (188).

ГЛАВА 6 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

6.1. Распределение Гиббса

Для дальнейшего описания современной теории нуклеации нам потребуются некоторые представления статистической физики. Поэтому в данной главе мы излагаем основы статистической термодинамики.

Выделим из замкнутой системы интересующее нас тело и будем рассматривать систему, состоящую из двух частей: данного тела и всей остальной ее области – среды. Тело и среда могут обмениваться энергией, но не веществом. Таким образом, числа молекул в теле и в среде – фиксированы. Размеры среды много больше размеров тела. Далее для определенности мы часто будем называть тело системой, а среду – термостатом. Каждому состоянию системы отвечает некоторая вполне определенная энергия системы. Если система состоит из большого числа частиц, отдельные уровни энергии, отвечающие различным, но близким между собой наборам квантовых чисел, лежат очень близко друг к другу. В пределе, когда число частиц очень велико, так что система является макроскопической, мы переходим от квантовой к классической системе. При этом все уровни энергии сливаются в сплошной энергетический спектр, и вместо дискретных уровней можно пользоваться непрерывно изменяющейся энергией классической теории. Энергия нашей системы не является строго постоянной, но все время изменяется в пределах энергии взаимодействия системы с термостатом. Хотя эта энергия взаимодействия является малой величиной и ей можно пренебречь в балансе энергии, тем не менее, эта энергия играет важную роль в поведении системы. Взаимодействие системы с окружающей средой служит причиной переходов ее из одних квантовых состояний в другие. Значениями энергии ε системы отвечает известное число квантовых состояний $\Omega(\varepsilon)$. Мы будем часто называть $\Omega(\varepsilon)$ числом квантовых состояний, отвечающих энергии системы ε , или кратностью вырождения данного состояния. Очевидно, что различным значениям энергии ε отвечает разное число квантовых состояний $\Omega(\varepsilon)$.

В результате сложного и беспорядочного взаимодействия между системой и ее окружением (термостатом) состояния системы будут изменяться, и она будет переходить из одних квантовых состояний в другие. При этом система будет совершать переходы как между различными состояниями, отвечающими данному значению энергии ε , так и между состояниями с различными энергиями ε_1 , ε_2 и т. д. (следует подчеркнуть, что из-за взаимодействия с термостатом каждому состоянию будет соответствовать не строго определенное значение энергии ε , а

диапазон значений энергии от ε до $\delta\varepsilon$, причем $\delta\varepsilon \ll \varepsilon$). Если рассматривать переходы между различными состояниями, принадлежащими к данному значению энергии, то физически представляется очевидным, что все эти состояния равноправны между собой и никаких преимуществ одно из них перед другим иметь не может.

Поставим теперь вопрос о том, какова вероятность ω_i найти нашу систему в состояниях с энергией ε_i (где индекс i пробегает ряд значений 1, 2, 3, ...). Каждому значению энергии ε_i отвечает некоторая группа из $\Omega(\varepsilon_i)$ квантовых состояний. Рассмотрим случай замкнутой системы, которая не взаимодействует с окружающей средой. В действительности в природе не может существовать совершенно замкнутых систем. Какова бы ни была физическая природа системы, она всегда, хотя бы и очень слабо, взаимодействует с окружающей средой. Под замкнутой системой мы будем понимать такую систему, энергия которой за все время наблюдения остается заключенной в узких пределах $\delta\varepsilon_i$ (величина $\delta\varepsilon_i$ есть флуктуация энергии состояния за счет слабого взаимодействия с термостатом). Поскольку все состояния с данной энергией равновероятны, вероятность того, что замкнутая система находится в одном из состояний с данной энергией, будет просто пропорциональна числу состояний с данной энергией:

$$\omega_i \propto \Omega(\varepsilon_i). \quad (206)$$

Формула (206) получила название микроканонического распределения Гиббса. Микроканоническое распределение показывает, что вероятность нахождения замкнутой системы в одном из состояний с данной энергией пропорциональна кратности его вырождения. На практике же значительно чаще приходится иметь дело не с замкнутыми системами, а с подсистемами, находящимися в термостате, причем, энергия подсистемы может принимать различные значения ε_i . Поэтому мы перейдем к рассмотрению таких подсистем. Подсистема и термостат вместе образуют замкнутую систему, энергия E которой является постоянной. Однако нас интересует не распределение вероятностей для сложной системы, а распределение вероятностей для подсистемы (при любом распределении вероятностей для термостата). Для нахождения его необходимо учесть своеобразный характер взаимодействия между подсистемой и термостатом. Как было указано выше, это взаимодействие является слабым, так что энергией взаимодействия в полном энергетическом балансе можно пренебречь, написав последний в виде

$$E = E_k^{(0)} + \varepsilon_i, \quad (207)$$

где $E_k^{(0)}$ – энергия термостата, находящегося в k -м состоянии, ε_i – энергия подсистемы.

Пренебрежение энергией взаимодействия между системой и термостатом означает, что мы можем считать квазизамкнутую систему и термостат независимыми системами в течение подавляюще большей части времени. Подсистема может находиться в любом из $\Omega(\varepsilon_i)$ состояний с энергией ε_i , а термостат – в любом из $\Omega_0(E_k^{(0)})$ состояний с энергией $E_k^{(0)}$.

Изменение состояния подсистемы никак не влияет на состояние термостата и, наоборот, изменение состояния термостата не влияет на состояние системы, если указанные переходы не выводят систему из группы состояний с энергией ε_i , а термостат соответственно из состояний с энергией $E_k^{(0)}$. С другой стороны, в силу закона сохранения (207) энергии термостата и подсистемы однозначно связаны между собой. Если система обладает энергией ε_i , то термостат обязательно имеет энергию $E_k^{(0)}$.

После всех этих замечаний мы можем перейти к нахождению интересующей нас вероятности того, что подсистема находится в одном из состояний с энергией ε_i . В силу последнего замечания эта вероятность ω_i равна вероятности того, что сложная система (подсистема + термостат) находится в таком состоянии, когда подсистема имеет энергию ε_i , а термостат – энергию $E_k^{(0)}$. Поскольку ω_i есть вероятность данного состояния замкнутой системы, она выражается через число состояний по формуле (206):

$$\omega_i \propto \Omega(E) = \Omega(E_k^{(0)} + \varepsilon_i). \quad (208)$$

С другой стороны, число состояний замкнутой системы, состоящей из двух независимых частей, равно произведению числа состояний обеих частей, т. е.

$$\Omega(E_k^{(0)} + \varepsilon_i) = \Omega_0(E - \varepsilon_i)\Omega(\varepsilon_i). \quad (209)$$

Подставляя выражение (209) в (208), находим:

$$\omega_i \propto \Omega_0(E - \varepsilon_i)\Omega(\varepsilon_i). \quad (210)$$

Весьма слабое взаимодействие между системой и средой служит причиной переходов системы из одного состояния в другое. Поскольку размеры термостата весьма велики по сравнению с размерами системы, мы можем считать, что его энергия $E_k^{(0)}$ при всех значениях k также весьма велика по сравнению с энергией последней. Поэтому, каковы бы ни были изменения энергии системы, энергию термостата можно считать почти неизменной. Все различные состояния, в которых оказывается термостат, когда система переходит из одних энергетических состояний в другие, можно считать принадлежащими к одной и той же энергии.

Благодаря этому мы можем разложить $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i и ограничиться первым членом разложения. Однако,

необходимо заметить, что разлагать в ряд по степеням непосредственно саму функцию $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ нельзя. Действительно, мы знаем, что число состояний является мультипликативной функцией, а энергия – аддитивной функцией. Если бы мы разложили $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i , то мы получили бы выражение

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) \approx \Omega_0(E) - \frac{\partial \Omega_0}{\partial E} \varepsilon_i, \quad (211)$$

которое не обладает требуемыми свойствами. Если бы, например, мы рассмотрели две системы с числом состояний $\Omega_0^{(1)}$ и $\Omega_0^{(2)}$ и энергиями $E^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)}$ и $E^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)}$, то число состояний должно было бы равняться $\Omega_0^{(1)}\Omega_0^{(2)}$, а энергия – $E^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)} + E^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)}$. Между тем при перемножении левых частей разложения (211) правые части не перемножаются. Поэтому прежде чем разлагать число состояний $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ в ряд, представим его в виде

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) = e^{\xi(E - \varepsilon_i)}, \quad (212)$$

где $\xi(E - \varepsilon_i)$ – новая функция аргумента $E - \varepsilon_i$. Такое представление всегда возможно, поскольку по самой своей природе число состояний есть существенно положительная величина, значения которой заведомо не меньше единицы.

Написав $\xi(E - \varepsilon_i)$ как

$$\xi(E - \varepsilon_i) = \ln[\Omega_0(E - \varepsilon_i)], \quad (213)$$

мы можем заметить, что $\xi(E - \varepsilon_i)$, подобно энергии, является аддитивной функцией. Разлагая $\xi(E - \varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i и ограничиваясь первым членом, имеем

$$\xi(E - \varepsilon_i) \approx \xi(E) - \frac{\partial \xi}{\partial E} \varepsilon_i = \xi(E) - \frac{\varepsilon_i}{\theta}, \quad (214)$$

где через θ обозначена величина

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{\varepsilon_i=0}. \quad (215)$$

Тогда для $\xi(E - \varepsilon_i)$ находим

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) = e^{\xi(E)} e^{-\varepsilon_i/\theta}. \quad (216)$$

Нетрудно видеть, что уравнение (216) удовлетворяет указанному требованию мультипликативности Ω при сложении энергий независимых систем. Подставляя выражение (216) в (210), имеем

$$\omega_i = const \cdot e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i), \quad (217)$$

где под *const* подразумевается произведение коэффициента пропорциональности и величины $e^{\xi(E)}$, не зависящее от значения ε_i .

Формула (217) определяет вероятность того, что некоторая система, слабо взаимодействующая с термостатом, будет находиться в одном из $\Omega(\varepsilon_i)$ состояний с энергией ε_i , а термостат – в одном из состояний с энергией $E - \varepsilon_i$. Поскольку состояние термостата не представляет интереса, для краткости мы будем говорить, что ω_i является вероятностью того, что подсистема находится в одном из состояний с энергией ε_i .

Из определения вероятности вытекает, что должно иметь место следующее условие нормировки:

$$\sum_i \omega_i = 1, \quad (218)$$

где суммирование ведется по всем возможным квантовым состояниям системы.

Из условия нормировки и вида ω_i сразу вытекает, что введенный формально коэффициент θ является положительной величиной. Только в этом случае вероятность состояний с бесконечно большой энергией оказывается равной нулю, как это и должно быть по самому смыслу понятия физической вероятности. Постоянная в (217) может быть найдена из условия нормировки. Подставляя (217) в (218), находим

$$const = \frac{1}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega_i}. \quad (219)$$

Поэтому распределению вероятностей можно придать окончательный вид:

$$\omega_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega_i}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega_i}. \quad (220)$$

Распределение (220) является искомым распределением и послужит основой для всего дальнейшего изложения. Оно было впервые получено Дж. Гиббсом в 1901 г. Это распределение получило название распределения Гиббса, или канонического распределения.

Сумма $\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega_i$, стоящая в знаменателе (220), будет играть большую роль в дальнейшем. Мы введем для нее специальное обозначение

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega_i. \quad (221)$$

Величина Z именуется суммой по состояниям, или статистической суммой.

С введением статистической суммы распределение Гиббса можно записать в виде

$$\omega_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega_i. \quad (222)$$

Распределение Гиббса для какой-либо конкретной физической системы можно считать известным, если известны уровни энергии системы, т. е. возможные значения энергии ε_i и кратность вырождения состояний системы, т. е. числа различных состояний $\Omega(\varepsilon_i)$, отвечающих данному значению энергии ε_i . Замечательной особенностью распределения Гиббса является то, что в нем никак не фигурирует механизм взаимодействия подсистемы со средой.

Величина θ получила название статистической температуры. В том случае, когда подсистема содержит настолько большое число частиц, что ее можно считать макроскопической, можно также говорить о ее собственной статистической температуре. Эта температура определяется из условия равновесия подсистемы и термостата и, следовательно, равна температуре последнего. Статистическая температура измеряется в эргах или джоулях, тогда как на практике для измерения температуры пользуются другой шкалой, в которой температура отсчитывается от абсолютного нуля и по своему существу идентична статистической температуре. Связь между статистической и абсолютной температурами устанавливается через выражение

$$\theta = kT. \quad (223)$$

Величина k в (223) получила название постоянной Больцмана и составляет $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Распределение Гиббса имеет максимум при некотором значении энергии. На первый взгляд существование этого максимума не очевидно, поскольку в распределении Гиббса фигурирует экспоненциально убывающий множитель $e^{-\varepsilon_i/\theta}$. Нужно, однако, помнить, что число состояний с данной энергией $\Omega(\varepsilon_i)$ быстро растет с энергией системы. Чем больше частиц содержит система, тем больше состояний $\Omega(\varepsilon_i)$ отвечает данному значению энергии ε_i . Поэтому рост $\Omega(\varepsilon_i)$ с энергией происходит тем быстрее, чем больше частиц в системе. Произведение двух функций, быстро убывающей с энергией и быстро возрастающей, приводит к возникновению в распределении Гиббса резкого максимума. Этот максимум является тем более резким, чем больше частиц в системе. В макроскопической системе максимум является столь резким, что вероятность нахождения системы в состояниях с энергией, заметно отличающейся от энергии в максимуме распределения Гиббса, ничтожно мала. Состояние, отвечающее максимуму, является наиболее вероятным. Это состояние будет вносить основную долю в среднее значение величин, характеризующих систему (например, энергию). Поэтому в случае

макроскопической системы функция состояний Z может быть представлена в следующем виде:

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \Omega(\varepsilon_i) \approx e^{-\varepsilon_{н.в.}/kT} \Omega(\varepsilon_{н.в.}) \approx e^{-\bar{\varepsilon}/kT} \Omega(\bar{\varepsilon}), \quad (224)$$

где $\varepsilon_{н.в.}$ и $\bar{\varepsilon}$ – наиболее вероятная и средняя энергии соответственно. В уравнении (224) в сумме по состояниям оставлен только один, самый большой член, относящийся к наиболее вероятной энергии. Кроме того, в (224) мы воспользовались приближенным равенством наиболее вероятной и средней энергий в макроскопической системе.

6.2. Классическое приближение распределения Гиббса

В случае макроскопических систем уровни энергии настолько сближаются между собой, что их можно считать непрерывно распределенными. Тогда совокупность дискретных значений уровней энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$ можно заменить непрерывной функцией ε . Иными словами, от квантового описания системы мы перейдем к классическому. Переходя к классическому описанию, мы должны ввести понятие фазового пространства. Пусть рассматриваемая макроскопическая механическая система имеет s степеней свободы. Это означает, что положение точек этой системы в пространстве характеризуется s координатами, которые мы будем обозначать буквами q_i , где индекс i пробегает значения $1, 2, \dots, s$. Тогда состояние этой системы в данный момент будет определяться значениями в этот же момент s координат q_i и s соответствующих им скоростей \dot{q}_i . Если система состоит из N частиц, то число степеней свободы будет $s = 3N$. Различные состояния системы можно математически представить точками в так называемом фазовом пространстве. На координатных осях этого пространства откладываются значения координат и импульсов данной системы. При этом каждая система имеет свое собственное фазовое пространство, число измерений которого равно удвоенному числу ее степеней свободы. Всякая точка фазового пространства, соответствуя определенным значениям координат системы q_i и ее импульсов p_i , изображает собой определенное состояние этой системы.

Нам в дальнейшем понадобится выражение для элемента объема в фазовом пространстве. Обобщая обычное определение элемента объема $dV = dx dy dz$, можно написать для элемента $d\Gamma$ фазового объема следующее выражение:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}, \quad (225)$$

где N – число частиц в системе.

Атомы, молекулы и другие частицы, образующие макроскопические системы, движутся по законам квантовой механики. Отличительной особенностью всех микросистем (атомов, молекул) является то, что в известных условиях они могут находиться в дискретных, или квантованных состояниях. В квазиклассическом приближении условие квантования состояний заключается в том, что каждому состоянию произвольной системы отвечает ячейка в фазовом пространстве, имеющая объем h^{3N} (h – постоянная Планка).

Из распределения Гиббса вытекает, что для замены ступенчатой функции $e^{-\varepsilon_i/kT}$ плавной функцией $e^{-\varepsilon/kT}$ необходимо, чтобы размеры ступенек, т. е. расстояния между уровнями $\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$, были малы по сравнению со значением θ . Таким образом, переход к квазиклассической статистике должен наступать в области относительно высоких температур.

В классическом приближении мы должны заменить дискретный набор вероятностей различных состояний непрерывным распределением. Энергия системы $\varepsilon(p, q)$ выражается как непрерывная функция всех координат и импульсов. Поскольку энергия в классическом приближении может считаться непрерывной функцией, распределение вероятностей различных состояний системы также выражается непрерывной функцией. Именно, в классическом приближении можно указать вероятность $d\omega$ того, что система обладает энергией, лежащей между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Объем фазового пространства, отвечающий энергиям в этом интервале, равен $d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$.

Тогда энергии, лежащей в интервале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, отвечает число состояний $d\Omega$, равное

$$d\Omega = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{h^{3N}}. \quad (226)$$

В классическом приближении распределение Гиббса можно написать следующим образом:

$$d\omega = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon(p,q)/kT} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{h^{3N}}. \quad (227)$$

При этом статистическая сумма системы, согласно (221), может быть написана в виде

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\varepsilon(p,q)/kT} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (228)$$

Отличие (228) от (221) состоит в том, что вместо суммирования в классической формуле для Z производится интегрирование. Часто Z именуют статистическим интегралом. Интегрирование в (228) ведется по всему фазовому пространству, доступному для системы, т. е. по всем дозванным значениям координат и импульсов. Какие именно значения

координат и импульсов являются дозволенными, зависит от конкретных свойств системы и условий, в которых она находится.

Подставляя (228) в (227), имеем

$$d\omega = \frac{e^{-\varepsilon(p,q)/kT} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}{\int e^{-\varepsilon(p,q)/kT} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon} = \frac{e^{-\varepsilon(p,q)/kT} d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon(p,q)/kT} d\Gamma}. \quad (229)$$

При такой записи ясно, что постоянная Планка выпадает из классического распределения Гиббса, как это и следовало ожидать. Часто классическое распределение Гиббса представляют в виде

$$d\omega = \rho(p, q) d\Gamma, \quad (230)$$

где $\rho(p, q)$ – плотность вероятности

$$\rho = \frac{e^{-\varepsilon(p,q)/kT}}{\int e^{-\varepsilon(p,q)/kT} d\Gamma}. \quad (231)$$

Заметим, что функция $\rho(p, q)$ нормирована на единицу, т. е.

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (232)$$

6.3. Термодинамические функции состояния

В дальнейшем мы будем рассматривать тепловые свойства макроскопических систем, содержащих большое число частиц и находящихся в состоянии статистического равновесия. В системе, содержащей большое число частиц и находящейся в состоянии статистического равновесия, средняя энергия $\bar{\varepsilon}$ практически точно совпадает с ее истинной энергией или внутренней энергией. Среднюю энергию мы должны вычислять воспользовавшись общим правилом:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i \omega_i = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}. \quad (233)$$

Выражение для средней энергии $\bar{\varepsilon}$ можно переписать в более компактном виде. Используя очевидное тождество

$$\frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) = \frac{\partial Z}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} = \sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i), \quad (234)$$

получаем

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}. \quad (235)$$

Как видно из (235), для нахождения средней энергии системы достаточно знать статистическую сумму Z . Поскольку средняя энергия равна термодинамической энергии (или внутренней энергии системы) E , можно записать:

$$E = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (236)$$

Рассмотрим теперь изменение энергии системы (находящейся в тепловом контакте с термостатом) в ходе процессов, при которых состояние статистического равновесия в системе не нарушается. Поскольку система в течение всего времени процесса находится в состоянии равновесия, распределение вероятностей определяется равновесным распределением Гиббса. Для вариации средней энергии можно написать

$$dE = d\left(\sum_i \varepsilon_i \omega_i\right) = \left(\sum_i \omega_i d\varepsilon_i\right)_{\omega_i} + \left(\sum_i \varepsilon_i d\omega_i\right)_{\lambda}, \quad (237)$$

где ω_i – распределение Гиббса с температурой, равной температуре термостата. Первое слагаемое в правой части уравнения (237) обусловлено изменением уровней энергии системы в результате внешних факторов, совокупность которых мы обозначим через λ . Другими словами, это слагаемое представляет собой работу \mathfrak{R} , производимую над системой при изменении внешнего параметра λ на величину $d\lambda$. При этом распределение вероятностей различных состояний остается неизменным. Второе слагаемое представляет ту часть изменения энергии системы, находящейся во взаимодействии с термостатом, которая не связана с изменением внешних параметров. Иными словами, второе слагаемое в (237) равно изменению средней энергии системы, возникающему вследствие непосредственной передачи энергии от термостата системе, не сопровождающейся изменением внешних полей или других внешних параметров. Эту часть изменения энергии мы назовем количеством тепла, подводимого к системе, и обозначим его Q . Тогда имеем

$$dE = \delta\mathfrak{R} + \delta Q. \quad (238)$$

Формула (238) представляет собой формальную запись первого начала термодинамики.

Для выяснения молекулярного смысла количества тепла запишем

$$\delta Q = \left(\sum_i \varepsilon_i d\omega_i \right)_\lambda = dE - \sum_i \omega_i d\varepsilon_i = dE - \frac{\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i}{Z}. \quad (239)$$

Для более удобной записи этого выражения рассмотрим очевидное тождество

$$d \left(\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \right) = -\frac{1}{\theta} \sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \frac{d\theta}{\theta^2}. \quad (240)$$

Из которого следует, что

$$\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i = -\theta d \left(\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \right) + \frac{d\theta}{\theta} \sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i), \quad (241)$$

откуда, разделив (241) на Z , находим

$$\frac{\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i}{Z} = -\frac{\theta dZ}{Z} + \frac{d\theta}{\theta} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}{Z}. \quad (242)$$

Первое слагаемое правой части (242) можно представить в виде $-\frac{\theta dZ}{Z} = -\theta d \ln Z$. Во втором слагаемом выражение $\frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)$

можно заменить на E . Тогда имеем

$$\delta Q = dE + \theta d \ln Z - E \frac{d\theta}{\theta} = \theta d \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right). \quad (243)$$

Формула (243) показывает, что при равновесном процессе количество тепла, получаемого или отдаваемого системой, может быть представлено в виде

$$\delta Q = \theta d\xi, \quad (244)$$

где $d\xi$ – изменение некоторой функции

$$d\xi = d \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right). \quad (245)$$

Очевидно, что $d\xi$ представляет собой полный дифференциал выражения, стоящего в скобках, т. е.:

$$\xi = \frac{E}{\theta} + \ln Z + const, \quad (246)$$

где $const$ – постоянная интегрирования, не зависящая ни от температуры, ни от энергии E . В формуле (246) фигурирует постоянная интегрирования. Таким образом, функция ξ определена с точностью до произвольной постоянной, не зависящей не только от статистической температуры системы, но также и от всех других параметров, характеризующих ее состояние (объема, физического и химического состояния системы и т. д.).

Эта постоянная принята за начало отсчета энтропии и, таким образом, формула (246) запишется в виде

$$\xi = \frac{E}{\theta} + \ln Z. \quad (247)$$

Заметим, что функция ξ , определенная с помощью уравнения (249), идентична функции ξ , введенной нами в формуле (212).

Для практических целей более удобным будет использовать функцию

$$S = k\xi, \quad (248)$$

где k есть постоянная Больцмана. Тогда уравнения (244) и (247) запишутся в виде

$$\delta Q = TdS, \quad (249)$$

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z. \quad (250)$$

Легко увидеть, что функция S является энтропией системы. Преобразуем последнее выражение для энтропии, воспользовавшись тем, что в состоянии статистического равновесия система подавляюще большой промежуток времени будет обладать значениями энергии, близкими к средней энергии. Таким образом, учитывая то, что подавляющий вклад в функцию состояний системы вносит только наиболее вероятное состояние, мы можем написать

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \Omega(\varepsilon_i) \approx e^{-\bar{\varepsilon}/kT} \Omega(\bar{\varepsilon}) = e^{-E/kT} \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (251)$$

При этом в сумме по состояниям мы пренебрегли всеми членами, кроме самого большого.

Подставляя (251) в (250), находим

$$S = k \ln \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (252)$$

Энтропия макроскопической квазизамкнутой системы оказывается пропорциональной логарифму числа состояний, отвечающему средней энергии системы, т. е. логарифму числа состояний системы, находящейся в состоянии статистического равновесия.

Весьма важным свойством энтропии является ее аддитивность, непосредственно следующая из ее определения (252) или (212).

Как видно из формулы (236), внутренняя энергия любого тела может быть найдена, если известна его функция состояний Z . Согласно (250), энтропия также требует для своего нахождения вычисления функции состояний. Подставляя в определение свободной энергии значение S из (250) и E из (236), получаем выражение для свободной энергии Гельмгольца

$$F = E - TS = -kT \ln Z, \quad (253)$$

которая тоже есть функция статистической суммы.

6.4. Термодинамические функции ансамбля одинаковых частиц

Рассмотрим макроскопическую систему, представляющую собой объем, заполненный газом. Будем считать, что все частицы относятся к молекулам одного сорта. Данный объем находится в контакте с термостатом, и, таким образом, температура газа постоянна и равна T . Вероятность некоторого состояния системы запишется в виде

$$\omega_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (254)$$

где E_i – энергия i -го состояния макроскопической системы в целом, Z – статистическая сумма всей системы в целом. Величина ω_i есть вероятность того, что система находится в i -м состоянии. Вероятность данного состояния макроскопической системы можно также получить, как произведение вероятностей $\tilde{\omega}_j$ для частиц, составляющих эту систему. При этом нужно иметь ввиду тот факт, что молекулы неразличимы. Другими словами, состояние, в котором i -я частица находится в k -м состоянии, а m -я частица находится в n -м состоянии, идентично состоянию, в котором i -я частица находится в n -м состоянии, а m -я частица находится в k -м состоянии. Таким образом, одно и то же состояние системы, состоящей из N частиц, может быть получено $N!$ различными способами. Вероятность такого состояния равна

$$\omega_i = N! \prod_{j=1}^N \tilde{\omega}_j = N! \prod_{j=1}^N \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)}{z} = N! \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{z^N}. \quad (255)$$

где z – статистическая сумма одной частицы, ε_j – энергия j -го состояния одной частицы. Из сопоставления выражений (254) и (255) видно, что

$$Z = \frac{z^N}{N!}. \quad (256)$$

Тогда выражение для свободной энергии Гельмгольца запишется в виде

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln z + kT \ln N!. \quad (257)$$

Используя формулу Стирлинга $\ln N! \approx \ln(e^{-N} N^N) = -N + N \ln N$, перепишем выражение (257) в виде

$$F = -NkT \ln z - kTN + kTN \ln N. \quad (258)$$

Второй член в уравнении (258) можно представить в виде

$$-kTN = -\frac{N}{V} kTV = -nkTV = -PV,$$

где V , n и P – объем системы, концентрация частиц в ней и давление соответственно. Тогда уравнение (258) примет вид

$$F + PV = -NkT \ln z + kTN \ln N = -NkT \ln \frac{z}{N} \quad (259)$$

или

$$G = -NkT \ln \frac{z}{N}. \quad (260)$$

ГЛАВА 7

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СКОРОСТИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

7.1. Формула для скорости нуклеации

Классическая теория гомогенной нуклеации (КТН), развитая М. Фольмером и А. Вебером, Р. Беккером и В. Дёрингом, Я. Зельдовичем и Я. Френкелем, широко используется специалистами в различных областях науки и техники для того, чтобы рассчитать скорость гомогенной нуклеации из пересыщенного пара. Эта теория выглядит привлекательной, поскольку она использует макроскопические физико-химические параметры, доступные в справочниках. В первое десятилетие после своего создания теория, казалось бы, хорошо описывала скорость нуклеации, поскольку наблюдалось достаточно хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально измеренными значениями скорости нуклеации. Однако позднее, по мере развития экспериментальной техники, было обнаружено расхождение в несколько порядков величины между измеренными и рассчитанными с помощью КТН величинами скорости нуклеации для воды и органических соединений, и несколько десятков порядков для металлов.

Одним из источников ошибок в классической теории является неучет вклада поступательных и вращательных степеней свободы в свободную энергию критического зародыша. Дело в том, что теория Гиббса и классическая теория выводят выражение для работы образования капли в рамках термодинамического подхода. В термодинамике фазы покоятся, а значит капля, «заполненная» изотропной макроскопической фазой β , также покоится. Однако реальные кластеры в газовой фазе испытывают поступательное и вращательное движение, и эти степени свободы дают заметный вклад в работу образования капли. Данный вклад приводит к появлению так называемого поступательно-вращательного поправочного множителя K в формуле для скорости нуклеации. Дж. Лоте и Г. Паунд в 1962 г. оценили (в рамках воображаемого процесса Гиббса образования капли) этот множитель, который оказался равным 10^{17} для критического зародыша воды, содержащего 100 молекул. Х. Рейсс с коллегами во второй половине 60-х гг. вступил в дискуссию с Дж. Лоте и Г. Паундом, утверждая, что оценка этих исследователей завышена, поскольку они пренебрегли флуктуационными движениями центра масс капли. Оценка Х. Рейсса дала значительно более низкое значение множителя на уровне $10^3 - 10^6$. В 2006 г. И. Кусака вывел строгую формулу для поправочного множителя в рамках гипотетического процесса Гиббса образования капли. Рассчитанный множитель для аргона составил $10^9 - 10^{13}$. К сожалению, формула Кусаки пригодна лишь для затратных численных расчетов для

простых систем типа Леннард-Джонсовских, описывающихся простым сферически симметричным парным потенциалом. Для того чтобы определить поправочный множитель K для более сложных систем, реально исследуемых в лабораториях, необходима аналитическая формула, не требующая сложных численных расчетов. В данной главе будет приведен вывод такой аналитической формулы.

Другой источник ошибок в классической теории заключается в том, что она использует так называемое «капиллярное приближение», в котором предполагается, что поверхностное натяжение капли не зависит от радиуса и, потому, используется поверхностное натяжение плоской поверхности. Фактически это означает, что в КТН в выражение для скорости нуклеации (205) вместо поверхностного натяжения критического зародыша подставляется поверхностное натяжение плоской поверхности, которое может значительно отличаться от такового для критического зародыша (см., например, рис. 10). Учитывая, что σ входит в показатель степени в уравнении (205), ошибка в вычислении скорости нуклеации достигает десятки, а зачастую и сотни порядков из-за погрешности при подстановке σ в выражение для скорости нуклеации. Очевидно, что строгая формула для скорости нуклеации должна учитывать зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли. Как уже обсуждалось в главе 3, проблема поверхностного натяжения искривленных поверхностей была проанализирована в термодинамической теории Гиббса поверхности раздела, где эта зависимость была учтена строго. Следует отметить также, что теория Лоте – Паунда – Кусаки учитывает зависимость поверхностного натяжения от радиуса автоматически.

Для того, чтобы учесть зависимость поверхностного натяжения от радиуса критического зародыша в строгой теории скорости нуклеации, нужно вспомнить, что вероятность флуктуационного образования критического зародыша пропорциональна фактору $\exp\left(-\frac{R_{\min}^*}{kT}\right)$ (см. формулу (166)), где

R_{\min}^* есть обратимая работа образования критического зародыша. Кроме того заметим, что при выводе формулы для распределения капель по размеру (выражения (170)–(182)) не использовалось приближение $\sigma = const$, что означает, что функция распределения по размерам

$N_g = N_1 \exp\left(-\frac{R_{\min}}{kT}\right)$ справедлива и в общем случае, когда σ зависит от радиуса. Таким образом, в строгой формуле для скорости нуклеации в показатель степени необходимо подставлять работу образования капли с учетом зависимости σ от радиуса. Формула для работы образования капли, находящейся в равновесии с макроскопической внешней фазой,

учитывающая зависимость поверхностного натяжения от радиуса, была строго получена в теории Гиббса (см. выражение (103)). Таким образом, для учета зависимости σ_S от радиуса необходимо в формуле (205) в

показатель степени экспоненты подставить $-\frac{R_{\min}^*}{kT} = -\frac{4\pi(R_S^*)^2\sigma_S}{3kT}$, где R_S^*

есть радиус поверхности натяжения для критического зародыша.

Не следует также забывать, что при выводе формулы для скорости нуклеации нужно учитывать зависимость поверхностного натяжения от радиуса не только в показателе степени экспоненты, но и в факторе Зельдовича (формула (204)). Однако опубликованные в начале 2000-х гг. в литературе результаты исследований показали, что учет зависимости поверхностного натяжения от радиуса при вычислении фактора Зельдовича дает поправку в скорости нуклеации в несколько процентов, что превышает точность самой формулы для скорости нуклеации. Другими словами, в строгой формуле, учитывающей зависимость поверхностного натяжения от радиуса, достаточно использовать классический фактор Зельдовича заменив $\sigma = const$ на σ_S , а R_e на R_S :

$$Z_e = \sqrt{\frac{\sigma_S}{kT}} \frac{m}{2\pi\rho^\beta R_S^2}. \quad (261)$$

Таким образом, строгая формула для скорости нуклеации, учитывающая зависимость поверхностного натяжения от радиуса, а также вклад поступательных и вращательных степеней свободы в работу образования критического зародыша, принимает вид

$$I = Kn_1^2 \sqrt{\frac{2m\sigma_S}{\pi}} \frac{1}{\rho_\beta} \exp\left(-\frac{R_{\min}^*}{kT}\right) = Kn_1^2 \sqrt{\frac{2m\sigma_S}{\pi}} \frac{1}{\rho_\beta} \exp\left(-\frac{4\pi(R_S^*)^2\sigma_S}{3kT}\right). \quad (262)$$

Выражение (262) внешне похоже на классическую формулу (205) и отличается от последней наличием поправочного множителя K , использованием R_S вместо R_e и поверхностного натяжения σ_S , зависящего от радиуса вместо $\sigma = const$.

7.2. Поступательно-вращательный поправочный множитель

Я. Френкель был первым, кто указал на то, что при расчете распределения капель (кластеров) по размерам необходимо учитывать вклад в свободную энергию от поступательных и вращательных степеней свободы. Чтобы записать выражение для распределения кластеров по размерам, Я. Френкель рассмотрел ансамбль кластеров как идеальную газовую смесь. В этом случае, как следует из формулы (260):

$$N_g = z_g e^{\frac{\mu^\alpha g}{kT}}, \quad (263)$$

где z_g – статистическая сумма в каноническом ансамбле² для капель, содержащих g молекул, находящихся в равновесии с паром; μ^α – химический потенциал молекул пара. При написании формулы (263) было принято во внимание, что химический потенциал капли, состоящей из g молекул, равен $\mu^\alpha g$ (принцип детального равновесия).

Согласно подходу Френкеля:

$$z_g = \frac{z_{tr} z_{rot}}{(z_{vib})^6} z_g^{rest}, \quad (264)$$

где z_{tr} и z_{rot} – статистические суммы для трех поступательных и трех вращательных степеней свободы кластера, содержащего g молекул соответственно, z_g^{rest} – статистическая сумма для покоящегося кластера и $(z_{vib})^6$ – статистическая сумма для шести колебательных степеней свободы, которые нужно дезактивировать после активации поступательного и вращательного движения чтобы сохранить общее число степеней свободы.

Все кластеры в модели Френкеля имеют одну и ту же структуру, соответствующую минимуму потенциальной энергии кластера U_g . Заметим, что кластеры в модели Френкеля отождествляются с каплей, хотя нужно понимать, что это разные понятия. Капля – это термодинамический объект. Другими словами, капле приводится в соответствие однородная макроскопическая фаза β , как бы заполняющая сферический объем капли. Капля однозначно определяется термодинамическими параметрами системы. В то же время различные кластеры из g молекул отличаются друг от друга геометрией и структурой. Однако между каплей и кластером можно установить связь. Для описания капли можно пользоваться понятием усредненного кластера.

Величина z_g^{rest} в уравнении (264) – статистическая сумма для кластера в состоянии покоя:

$$z_g^{rest} = e^{-\frac{f_g^{rest}}{kT}}, \quad (265)$$

² Канонический ансамбль представляет собой подсистему, находящуюся в тепловом равновесии с термостатом, которая обменивается с последним энергией, но не обменивается веществом.

f_g^{rest} – свободная энергия Гельмгольца для кластера в состоянии покоя.

Согласно простой модели Френкеля величина, f_g^{rest} предполагается равной

$$f_g^{rest} = f_0 g + \chi g^{2/3}, \quad (266)$$

где f_0 – свободная энергия Гельмгольца для одной молекулы в макроскопической жидкой фазе, χ – константа, пропорциональная поверхностному натяжению плоской поверхности (уравнение (169)).

Другими словами, функция f_g^{rest} в модели Френкеля разбита на две составляющие: поверхностную свободную энергию $\chi g^{2/3}$ и объемную свободную энергию $f_0 g$. Для того чтобы перейти от статистической суммы покоящегося кластера к статистической сумме движущегося кластера, нужно добавить три поступательные и три вращательные степени свободы. По этой причине в уравнении (264) появляются величины z_{tr} и z_{rot} . Однако общее число степеней свободы у кластера должно остаться неизменным, т. е. равным $3g$. Поэтому из общего числа степеней свободы необходимо вычесть шесть внутренних степеней свободы кластера. По мнению Я. Френкеля, это должны быть колебательные степени свободы молекул в покоящемся кластере. В результате в уравнении (264) появилась величина $(z_{vib})^6$ в знаменателе.

Таким образом, будем называть фактор $\frac{z_{tr} z_{rot}}{(z_{vib})^6}$ в уравнении (264)

множителем Френкеля.

Используя вместо (266) подобную формулу для энергии Гиббса

$$G_g = \mu_\beta(P^\alpha)g + \chi g^{2/3},$$

где $\mu_\beta(P^\alpha)$ – химический потенциал молекулы в макроскопической жидкой фазе при давлении, равном давлению пара P^α , Я. Френкель вывел строгую формулу (182) для распределения кластеров по размерам. Именно формула (182), не учитывающая поступательные и вращательные степени свободы, используется в классической теории при выводе уравнения для скорости нуклеации. Таким образом, чтобы получить выражение для поступательно-вращательного поправочного множителя в формуле для скорости нуклеации, необходимо найти связь между уравнениями (182) и (263). Я. Френкелю найти эту связь не удалось.

Для того чтобы продвинуться в решении вопроса поправочного множителя, Дж. Лоте и Г. Паунд рассмотрели воображаемый процесс (предложенный Гиббсом), в котором кластер, составляющий часть макроскопической жидкой фазы, переносится в газовую фазу. В этом

процессе работа образования критического зародыша (см. уравнение (101) есть

$$R_{\min}^* = -V^\beta (P^\beta - P^\alpha) + \sigma_s A. \quad (267)$$

Воображаемый процесс Гиббса образования капли из пара включает в себя две стадии. Сначала система состоит из жидкой фазы β (при давлении P^β) и газовой фазы α (при давлении P^α). Из-за разности давлений фаза β окружена эластичной оболочкой. Однако предполагается, что оболочка прозрачна для газовых молекул. Сначала некоторое число молекул из газовой фазы переходит в жидкую фазу. Объем последней возрастает на V^β , но площадь поверхности поддерживается постоянной. Выигрыш в работе на этой стадии равен величине $(P^\beta - P^\alpha)V^\beta$. На следующей стадии в оболочке открывается отверстие и затем закрывается так, что объем V^β жидкой фазы выходит наружу. При этом объем фазы β уменьшается на ту же величину V^β . Площадь ее поверхности остается неизменной. Общая работа, совершенная на второй стадии равна $\sigma_s A$. Эта работа состоит из нескольких слагаемых. Например, во время экструзии капля теряет взаимодействие с объемной жидкостью, поэтому величина $\sigma_s A$ содержит потенциальную энергию этого взаимодействия. Величина $\sigma_s A$ включает в себя также работу структурной релаксации вышедшей в газовую фазу капли и адсорбцию некоторого числа газовых молекул на ее поверхность.

В воображаемом процессе Гиббса поступательные и вращательные степени свободы не были учтены (ни для капли, являющейся частью жидкой фазы, ни для капли в газе). Дж. Лоте и Г. Паунд предложили учесть разницу, обусловленную этими степенями свободы, следующим образом. Они добавили к величине R_{\min}^* поступательную и вращательную свободную энергию кластера в газовой фазе и вычли энтропийный вклад в свободную энергию, связанный с вибрационными трансляциями и затрудненным вращением внедренного в жидкость кластера при фиксированных относительных положениях молекул в кластере. Причина, по которой они вычли только энтропийный вклад в колебательно-вращательную свободную энергию внедренной капли, заключается в том, что энергия взаимодействия этой капли с молекулами окружающей жидкой фазы не связана с движением капли, и уже учтена в поверхностном натяжении капли. Статистическая сумма, соответствующая последнему энтропийному вкладу, z_{rep} называется статистической суммой замещения, поскольку эти колебательные моды флуктуаций должны быть замещены на свободные трансляции и вращения в газе. Данная процедура дает фактор Лоте – Паунда:

$$\Phi_{LP} = \frac{z_{tr} z_{rot}}{z_{rep}} = \frac{z_{tr}}{z_{tr}^{\beta}} \frac{z_{rot}}{z_{rot}^{\beta}}, \quad (268)$$

где

$$z_{rep} = z_{tr}^{\beta} z_{rot}^{\beta}, \quad (269)$$

z_{tr}^{β} – статистическая сумма вибрационных трансляций внедренного в жидкую фазу кластера, z_{rot}^{β} – статистическая сумма вибрационных вращений вокруг центра масс внедренного кластера.

Фактор Φ_{LP} должен заменить множитель Френкеля в уравнении (264). Что касается выражения для скорости нуклеации, оно должно быть умножено на множитель $\frac{\Phi_{LP}}{N_1}$ (происхождение знаменателя N_1 будет обсуждаться позднее). Необходимо обратить внимание на то, что в теории Лоте – Паунда кластер рассматривается как абсолютно несжимаемый, поскольку относительные координаты g молекул в нем фиксированы.

Оценивая величину z_{rep} как $\exp\left(\frac{S}{k}\right)$, где $s \approx 5k$ – энтропия одиночной молекулы в жидкой фазе, Дж. Лоте и Г. Паунд определили величину $\frac{\Phi_{LP}}{N_1}$ на уровне 10^{17} для капли воды, содержащей около 100 молекул.

Х. Рейсс с соавторами внесли серьезный вклад в дискуссию о поправочном множителе. Они ввели концепцию так называемого стационарного кластера. Статистическая сумма этого кластера задается выражением

$$z_g^{st} = \frac{1}{\Lambda^{3n} g!} \int_{q^g \in V^{st}} dq^g e^{-U_g/k_B T}, \quad (270)$$

где g – число молекул, ограниченных объемом V^{st} , который, в свою очередь, фиксирован в пространстве; U_g – потенциал взаимодействия между молекулами; $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ – длина волны де-Бройля молекул;

$dq^g = dq_1 dq_2 \dots dq_g$, где q_i – координата i -ой молекулы. Фактор $g!$ в выражении (270) возникает из-за неразличимости молекул в кластере (раздел 6.4). В основе теории Рейсса положено предположение, что обратимая работа образования стационарного кластера равна R_{\min}^* (уравнение (267)). Статистические суммы z_g и z_g^{st} связаны фактором Φ_R (который мы будем называть фактором Рейсса):

$$z_g = \Phi_R z_g^{st}. \quad (271)$$

Выводя выражение для фактора Φ_R , Х. Рейсс с соавторами дезактивировали вращательное движение внутри объема V^{st} и трансляционное движение, возникающее в результате флуктуаций положения центра масс стационарного кластера, прежде чем активировать свободные вращения кластера в газе, соответствующее z_{rot} и свободные трансляции, соответствующие z_{tr} . Х. Рейсс полагал, что вращательное движение g молекул внутри объема V^{st} в значительной мере представляет собой свободное вращение, эти две вращательные статистические суммы (капли в газе как целого и g молекул внутри V^{st}) друг друга компенсируют, т. е. учет вращательных степеней свободы не требуется. Поэтому фактор Рейсса представляет собой отношение между поступательной статистической суммой кластера в объеме системы V и таковой для центра масс в объеме V^{st} . Х. Рейссом было получено аналитическое выражение для этого отношения, которое оказалось равным:

$$\Phi_R = \frac{V}{(\sqrt{2\pi}\sigma_0)^3}, \quad (272)$$

где σ_0 – стандартное отклонение в любой из трех координат центра масс и величина $(\sqrt{2\pi}\sigma_0)^3$ является объемом, в котором флуктуирует центр масс.

Оценка величины σ_0 в рамках модели жестких сфер дает

$$\sigma_0 \cong \frac{0.2 \nu_g^{1/3}}{g^{1/2}} = \frac{0.2 (\nu_g^\beta)^{1/3}}{g^{1/6}}, \quad (273)$$

где ν_g – объем капли. В рамках капиллярного приближения $\nu_g = g \nu_g^\beta$, где ν_g^β – объем на одну молекулу в макроскопической жидкой фазе. Если предположить, что $V^{st} = \nu_g$, то используя уравнения (272) и (273), получим

$\frac{\Phi_R}{N_1} \approx 10^6$ для кластера воды из 100 молекул. Эта величина существенно

меньше оценки Лоте – Паунда для вклада поступательных степеней

свободы $\frac{z_{tr}}{N_1 z_{tr}^\beta} \approx 10^{10}$, где z_{tr}^β – поступательная статистическая сумма

кластера в жидкости. Одна из причин различия в оценках Х. Рейсса и Дж. Лоте – Г. Паунда обусловлена тем, что уравнению (272) не используется предположение о несжимаемости жидкости. Х. Рейсс отметил, что в теории Лоте – Паунда поступательные степени свободы должны быть связаны с движением внедренного в жидкость (сжимаемого) кластера по отношению к фиксированной сферической границе кластера, но не с вибрационными трансляциями жесткого кластера как целое.

С другой стороны, Х. Рейсс полагал, что в теории Лоте – Паунда (так же как и в случае стационарного кластера) отношение $\frac{z_{rot}}{z_{rot}^{\beta}}$ порядка единицы (z_{rot}^{β} – статистическая сумма затрудненных вращений кластера в жидкости), считая при этом, что затрудненное вращение капли в жидкости примерно то же самое, что и свободное вращение, т. е. вращательная статистическая сумма не требует явного учета (так же как и в случае стационарного кластера). Однако с утверждением, что отношение $\frac{z_{rot}}{z_{rot}^{\beta}}$ порядка единицы, можно согласиться только в случае высоких температур. Но вблизи точки плавления (типичная температура, при которой проводятся эксперименты по гомогенной нуклеации) механическое поведение вязкой жидкости более похоже на поведение твердого тела для быстрых процессов.

7.3. Теория Кусаки и аналитическая формула для поправочного множителя

Как было выше сказано, теория Лоте – Паунда рассматривает мысленный процесс Гиббса экструзии капли, но использует достаточно грубые, малообоснованные приближения. Поэтому кажется очевидным, что приближенная формула Лоте – Паунда (уравнение (268)) не может быть использована для вычисления поступательно-вращательного множителя. Для того чтобы вывести формулу, пригодную для вычислений, И. Кусака разработал строгий статистико-механический подход, основанный на процессе Гиббса экструзии капли. Рассмотрим основные положения теории Кусаки.

Рассмотрим жидкую макроскопическую фазу β , содержащую N молекул. Определим кластер, внедренный в жидкую фазу, следующим образом. Выделим сферическую область объема V_s . Внутри этой области попало некоторое число молекул. Обозначим число этих молекул величиной m . Эти m молекул и образуют так называемый внедренный кластер. Для того чтобы выделить поступательные и вращательные степени свободы внедренного в жидкую фазу кластера, необходимо сделать преобразование координат из лабораторной системы в систему координат кластера так, что набор эйлеровых осей был зафиксирован в кластере с началом координат в его центре масс. Таким образом, вращение кластера есть вращение этих осей. Обозначая через q^{m-2} и p^{m-2} координаты и импульсы соответственно для оставшихся $3m - 6$ степеней свободы

внедренного кластера, статистическая сумма z_m для этого кластера запишется в виде

$$z_m = \frac{1}{h^{3m-6} m!} \int_{q^m \in V_S} d\mathbf{q}^{m-2} d\mathbf{p}^{m-2} \exp\left(-\frac{K_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right) \times \frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{\Lambda_{c.m.}^3} \int_{q^m \in V_S} d\mathbf{R}_{c.m.} \sin \theta d\theta d\phi d\psi \exp\left(-\frac{U_{int}}{kT}\right), \quad (274)$$

где $d\mathbf{q}^{m-2} = dq_1 dq_2 \dots dq_{3m-6}$ и $d\mathbf{p}^{m-2} = dp_1 dp_2 \dots dp_{3m-6}$, $\mathbf{R}_{c.m.}$ есть радиус-вектор, обозначающий местоположение центра масс в лабораторной системе координат, U_{int} обозначает парный потенциал взаимодействия между $N - m$ молекул снаружи сферы и m молекул внутри сферы и является функцией координат молекул снаружи и внутри сферы, K_s – кинетическая энергия m молекул, за исключением той, которая относится к жестким трансляциям и вращениям внедренного кластера как целое, U_m – потенциал взаимодействия между m молекулами, эйлеровы углы (θ , ϕ , ψ) обозначают ориентацию кластера, величины $\Lambda_{c.m.} = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k T}}$ и $\zeta_i = \frac{\sqrt{2\pi I_i k T}}{h}$, где M и I_i ($i = 1, 2, 3$) обозначают массу кластера и главные моменты инерции соответственно. Величина $m!$ возникает из-за неразличимости молекул (см. раздел 6.4).

Второй интеграл в уравнении (274) относится к конфигурационной статистической сумме внедренного кластера z_c (т. е. возникает за счет интегрирования по пространству). Эта конфигурационная часть обусловлена поступательными и вращательными степенями свободы при наложенном внешнем поле U_{int} . Ее можно представить в виде

$$z_c = z_{tr}^\beta z_{rot}^\beta, \quad (275)$$

где z_{tr}^β и z_{rot}^β – поступательная и вращательная статистические суммы внедренного кластера соответственно. Поступательная статистическая сумма имеет размерность объема и ее можно представить в виде

$$z_{tr}^\beta = \delta_K^3, \quad (276)$$

где δ_K является некоторой характерной длиной. Вращательную конфигурационную часть статистической суммы можно выразить в виде (см. уравнение (253))

$$z_{rot}^\beta = \exp\left(-\frac{F_{rot}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\langle U_{int} \rangle_c}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_c}{k}\right), \quad (277)$$

где F_{rot} – свободная энергия Гельмгольца, связанная с затрудненным вращением внедренного кластера, $\langle \dots \rangle_c$ означает усреднение, взятое с

Больцмановским весом $\exp\left(-\frac{U_{\text{int}}}{kT}\right)$ при наложенном условии $\mathbf{q}^m \in V_S$,

что m молекул ограничены объемом V_S ; S_c – конфигурационная энтропия, связанная с затрудненным вращением. Следует отметить, что поскольку величина δ_K является некоторой условной мерой длины в уравнении (276), то определенная таким образом энтропия S_c является некоторой "формальной энтропией".

Учитывая (275)–(277), запишем ключевое уравнение теории Кусаки в виде

$$z_c = \delta_K^3 \exp\left(-\frac{\langle U_{\text{int}} \rangle_c}{kT}\right) \exp\left(\frac{S_c}{k}\right). \quad (278)$$

Поскольку координаты \mathbf{q}^{N-m} и \mathbf{q}^{m-2} при вычислении z_c фиксированы, можно определить кластер, описываемый уравнением (274) как жесткий кластер в жестком окружении. Идея И. Кусаки заключается в том, что при экстрезии такого кластера моды флуктуации, связанные с фактором

$$\frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{\Lambda_{c.m.}^3} z_c = \frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{\Lambda_{c.m.}^3} \delta_K^3 \exp\left(\frac{S_c}{k}\right), \quad (279)$$

должны быть дезактивированы. Заметим, что фактор $\exp\left(-\frac{\langle U_{\text{int}} \rangle_c}{kT}\right)$ не

связан с движением капли и уже учтен в поверхностном натяжении, поэтому его не нужно учитывать при дезактивации поступательно-вращательного вклада внедренного кластера. Тогда искомое выражение для статистической суммы замещения запишется в виде

$$\frac{1}{z_{\text{rep}}} = \left\langle \left(\frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{\Lambda_{c.m.}^3} \delta_K^3 \exp\left(\frac{S_c}{k}\right) \right)^{-1} \right\rangle_{\beta}, \quad (280)$$

где $\langle \dots \rangle_{\beta}$ означает усреднение в макроскопической жидкости при постоянных (T, P^{β}, N) .

С другой стороны, согласно И. Кусаке активация свободных трансляций в объеме системы V и свободных вращений кластера, перемещенного из жидкости в газовую фазу при усреднении по всем возможным значениям m и внутренних координат \mathbf{q}^{m-2} , приводит к фактору

$$z_{tr} z_{rot} = \left\langle \frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{\Lambda_{c.m.}^3} \right\rangle_{\beta} \int d\mathbf{R}_{c.m.} \sin \theta d\theta d\phi d\psi = \left\langle \frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{\Lambda_{c.m.}^3} \right\rangle_{\beta} 8\pi^2 V. \quad (281)$$

При экструзии кластер, состоящий из m молекул, теряет свое взаимодействие U_{int} с окружением, приобретает $n - m$ молекул из газовой фазы и затем испытывает структурную релаксацию. В теории Кусаки, так же как и в подходе Лоте – Паунда, предполагает, что обратимая работа, связанная с этими процессами полностью включена в поверхностное натяжение σ_s . Объединяя уравнения (276) и (277), И. Кусака получает окончательное выражение для поступательно-вращательного фактора Φ_K (который мы будем называть фактором Кусаки). Этот фактор Кусаки необходимо использовать вместо фактора Лоте – Паунда в формуле для скорости нуклеации:

$$\Phi_K = \left\langle \frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{A_{c.m.}^3} \right\rangle_{\beta} 8\pi^2 V \left\langle \left(\frac{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3}{A_{c.m.}^3} \delta_K^3 \exp\left(\frac{S_c}{k}\right) \right)^{-1} \right\rangle_{\beta}. \quad (282)$$

И. Кусака рассчитал численно этот поправочный множитель для Леннард-Джонсовой системы. Рассчитанные значения оказались в диапазоне $10^9 - 10^{13}$, что существенно выше, чем поправочный фактор Рейсса и заметно меньше, чем фактор Лоте – Паунда. Однако вряд ли возможно рассчитать поправочный множитель для обычно встречающихся на практике систем подобных воде, органическим соединениям, металлам и т. д. Необходима аналитическая формула, применимая для реальных систем. Далее будет предложен вывод такой формулы, а затем мы сравним результаты расчета с помощью этой формулы с данными численного расчета И. Кусаки.

Для вывода аналитической формулы для поправочного множителя мы проанализируем основное выражение (274) теории Кусаки. Для всех m -размерных кластеров, оказывающихся внутри объема V_S , объем кластера $v_m < V_S$. Поэтому всегда имеется некоторый объем $V_S - v_m$, доступный для движения жесткого кластера. Следовательно, имеется некоторый объем $\Delta V_{c.m.}$, доступный для движения центра масс кластера. Заметим, $\Delta V_{c.m.}$ – это тот объем, по которому произведено интегрирование в уравнении (274). Нетрудно оценить, что размер области интегрирования достаточно мал, т. е. вариация $R_{c.m.}$ при интегрировании в уравнении (274) осуществляется в очень узкой области. Поэтому вариация подынтегральной функции U_{int} достаточно мала при интегрировании по $dR_{c.m.}$. В результате, можно рассматривать потенциал взаимодействия U_{int} как независимый от $R_{c.m.}$. Тогда второй интеграл в уравнении (274) можно записать в виде произведения двух интегралов и мы получаем

$$z_c = d^3 \int_{q^m \in V'_S} \exp\left(-\frac{U_{\text{int}}}{kT}\right) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi = d^3 \exp\left(\frac{S'_c}{k}\right) \exp\left(-\frac{\langle U_{\text{int}} \rangle_c}{kT}\right), \quad (283)$$

где $d^3 = \int d\mathbf{R}_{c.m.} = \Delta V_{c.m.}$.

Интеграл в выражении (283) можно рассматривать как конфигурационную статистическую сумму внедренного в жидкость кластера, обусловленную только вращательными степенями свободы при наложенном внешнем поле $U_{\text{int}}(\theta, \varphi, \psi)$. Как следствие конфигурационная энтропия S'_c связана именно с этими степенями свободы, т. е. она имеет конкретный физический смысл энтропии, связанной с вращательным движением кластера (в отличие от формальной энтропии в уравнении (274)). Энтропия S'_c имеет сейчас конкретный физический смысл, поскольку вместо относительной меры длины δ_K в формуле (278) мы имеем в формуле (283) определенный и естественный характеристический масштаб длины системы d , который представляет собой размер зоны интегрирования. Эта величина d заменяет δ_K в уравнении (282).

Далее мы предполагаем, что средние величины в (282) могут быть заменены произведением средних:

$$\Phi_K \approx \frac{\langle \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \rangle_\beta}{\langle \Lambda_{c.m.}^3 \rangle_\beta} 8\pi^2 V \frac{\langle \Lambda_{c.m.}^3 \rangle_\beta}{\langle d^3 \rangle_\beta \left\langle \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \exp\left(\frac{S'_c}{k}\right) \right\rangle_\beta}. \quad (284)$$

Еще одно предположение заключается в том, что средняя величина объема d^3 , который покрывает центр масс при интегрировании в уравнении (274), примерно равен объему, в котором флуктуирует центр масс капли объема $V_S = \frac{4}{3}\pi R_S^3$, т. е. (уравнение (272)):

$$\langle d^3 \rangle_\beta = (\sqrt{2\pi} \sigma_0)^3. \quad (285)$$

В уравнении (285) стандартное отклонение центра масс кластера σ_0 выражается в виде (уравнение (273))

$$\sigma_0 = \frac{(0.2)V_S^{1/3}}{\langle m \rangle_\beta^{1/2}} = \frac{(0.2)V_S^{1/3}}{(n^\beta V_S)^{1/2}} = \frac{(0.2)}{(n^\beta)^{1/2} V_S^{1/6}}, \quad (286)$$

где $\langle m \rangle_\beta = n^\beta V_S$ и n^β – концентрация молекул в жидкой фазе сравнения.

После сокращения и использования уравнения (285) получаем из (284):

$$\Phi_K \cong \Phi_R \frac{z_{rot}^K}{z_{rot,\beta}^K} \cong \Phi, \quad (287)$$

где Φ_R – фактор Рейсса (уравнение (272), в котором σ_0 удовлетворяет уравнению (286). Величина z_{rot}^K в числителе уравнения (283) равна $z_{rot}^K = 8\pi^2 \langle \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \rangle_\beta$, где $\langle \dots \rangle_\beta$ означает термическое усреднение по различным значениям m , взятых по отношению к изотермо-изобарическому ансамблю, представляющему собой макроскопическую жидкость. В результате этого усреднения величина z_{rot}^K имеет физический смысл ротационной статистической суммы для свободной капли в паре, а не кластера. Согласно теории Кусаки, эта капля содержит $\langle m \rangle_\beta = n^\beta V_S$ молекул и представляет собой шар радиуса R_S с однородной концентрацией молекул n^β . Поэтому вместо z_{rot}^K мы должны записать вращательную статистическую сумму шара, которая, как следует из курса статистической физики, равна

$$z_{rot}^K = \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 I k T)^{3/2}}{h^3}, \quad (288)$$

где I – момент инерции сферической капли

$$I = \frac{8}{15} \pi R_S^5 \rho^\beta, \quad (289)$$

ρ^β – плотность макроскопической жидкой фазы сравнения.

Окончательно величина $z_{rot,\beta}^K$ запишется в виде

$$z_{rot,\beta}^K = \left\langle \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \exp\left(\frac{S'_c}{k}\right) \right\rangle_\beta. \quad (290)$$

Как было показано выше, величина S'_c в уравнении (284) (так же как и в (290)) имеет физический смысл конфигурационной энтропии, связанной с ротационным движением внедренного кластера. Поэтому $z_{rot,\beta}^K$ (из-за усреднения в уравнении (290)) имеет смысл ротационной статистической суммы для внедренной сферической капли объема V_S . Следуя точке зрения Френкеля, можно надеяться, что ротационное движение такой капли по отношению к окружающей вязкой жидкости при достаточно низкой температуре вблизи точки плавления будет подобно ротационным вибрациям твердого тела. Необходимым условием для таких вибраций должно быть малость периода вибраций T_v по сравнению с временем Максвелловской релаксации τ_M сдвиговых напряжений, возникающих при затрудненных вращениях капли: $T_v \ll \tau_M$ или $\nu \tau_M \gg 1$, где $\nu = 1/T_v$ есть частота колебаний. Можно ожидать, что последнее неравенство

справедливо для вибрационного процесса с частотой ν равной Дебаевской частоте ν_{\max} (или меньше).

В литературе имеется серия публикаций, посвященных оценке частоты затрудненных колебаний твердого кластера. Эти оценки показали, что частота ротационных колебаний ν малых кластеров с числом молекул $g \approx 100$ примерно равна Дебаевской частоте ν_{\max} . Принимая в расчет тот факт, что при обычных температурах статистическая сумма зависит достаточно слабо от частоты (линейно), можно использовать простую формулу для частоты колебаний $\nu \cong \sqrt{3}g^{-1/6}\nu_{\max}$. Как можно увидеть, эта формула дает $\nu \cong \nu_{\max}$ для $g = 27$. Таким образом, можно считать, что уравнение $\nu \cong \nu_{\max}$ справедливо для всех малых кластеров. Поэтому можно записать вращательную статистическую сумму $z_{rot,\beta}^K$ как колебательную статистическую сумму для трех степеней свободы:

$$z_{rot,\beta}^K \cong (z_{vib})^3 \cong \left\{ \exp\left(\frac{h\nu_{\max}}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right) \right] \right\}^{-3}. \quad (291)$$

7.4. Ансамбль капель. Поступательно-вращательный множитель в формуле для скорости нуклеации.

Фактор Кусаки, рассмотренный в предыдущей секции, дает связь между статистической суммой (z_g^{rest}) капли, находящейся в состоянии покоя, и статистической суммой (z_g) движущейся капли

$$z_g = \Phi_K z_g^{rest} = \Phi_K \exp\left(-\frac{f_g^{rest}}{kT}\right), \quad (292)$$

где f_g^{rest} – свободная энергия этой покоящейся капли, состоящей из g молекул. Заметим, что под покоящейся каплей мы понимаем такую каплю, работа образования которой описывается формулой Гиббса (103). Строго говоря, уравнение (103) справедливо только для критического зародыша. Однако скорость нуклеации пропорциональна числу N^* критических ядер. Поэтому, чтобы рассчитать скорость нуклеации, необходимо знать работу образования именно этих критических зародышей.

Для того чтобы знать число критических зародышей, необходимо вывести формулу для равновесного распределения капель по размеру. При выводе этой формулы будем пользоваться подходом Рейсса. Для того, чтобы получить равновесное распределение Рейсс рассмотрел ансамбль физических кластеров как идеальную газовую смесь. Предполагается, что эти кластеры не взаимодействуют с окружающими молекулами

идеального газа. Поэтому полная статистическая сумма системы объема V , состоящей из $\sum_{g=2} N_g$ капель и N_1 мономерных молекул идеального пара, для определенного распределения кластеров по размерам N_g может быть записана в следующем виде:

$$Z(V) = \sum Z_{N_1, N_g}^{id} (V - \sum_{g=2} N_g \nu_g) \prod_{g=2} \frac{z_g^{N_g}}{N_g!}, \quad (293)$$

где Z_{N_1, N_g}^{id} – статистическая сумма идеального пара, для молекул которого доступен весь объем системы, за исключением суммарного объема кластеров; $z_g = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$ – поступательная статистическая сумма молекул газа (для простоты рассматриваем газ, обладающий только поступательными степенями свободы, хотя функция распределения по размерам будет той же самой и при наличии вращательных и колебательных степеней свободы). Дополнительным условием является постоянство числа молекул в системе (уравнение (173)).

Как следует из курса статистической физики, статистическая сумма идеального газа $Z_{N_1, N_g}^{id} (V - \sum_{g=2} N_g \nu_g)$ может быть представлена в виде (уравнение (260))

$$Z_{N_1, N_g}^{id} (V - \sum_{g=2} N_g \nu_g) = \frac{(z_{id})^{N_1}}{N_1!} = \frac{1}{N_1!} \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^{N_1} (V - \sum_{g=2} N_g \nu_g)^{N_1}. \quad (294)$$

Величину $(V - \sum_{g=2} N_g \nu_g)^{N_1}$ можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру $\sum_{g=2} N_g \nu_g$:

$$\begin{aligned} (V - \sum_{g=2} N_g \nu_g)^{N_1} &\approx V^{N_1} \left(1 - \frac{N_1 \sum_{g=2} N_g \nu_g}{V} \right) \approx \\ &V^{N_1} \exp \left(- \frac{P_1 \sum_{g=2} N_g \nu_g}{kT} \right) = V^{N_1} \prod_{g=2} \left(e^{-\frac{P_{1g}}{kT}} \right)^{N_g} \approx V^{N_1} \prod_{g=2} \left(e^{-\frac{P^\alpha \nu_g}{kT}} \right)^{N_g}. \end{aligned} \quad (295)$$

Тогда статистическая сумма идеального газа может быть представлена в виде

$$Z_{N_1, N_g}^{id} (V - \sum_{g=2} N_g v_g) = \frac{1}{N_1!} \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^{N_1} V^{N_1} \prod_{g=2}^{N_g} \left(e^{-\frac{P^\alpha v_g}{kT}} \right)^{N_g} =$$

$$Z_{N_1}^{id} (V) \prod_{g=2}^{N_g} \left(e^{-\frac{P^\alpha v_g}{kT}} \right)^{N_g}, \quad (296)$$

а полная статистическая сумма будет иметь вид

$$Z(V) = \frac{1}{N_1!} \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^{N_1} V^{N_1} \prod_{g=2}^{N_g} \left(e^{-\frac{P^\alpha v_g}{kT}} \right)^{N_g} \frac{Z_g^{N_g}}{N_g!}. \quad (297)$$

Статистическая сумма при некотором распределении N_g может быть выражена (уравнение (253) как

$$Z(V) = e^{-\frac{F}{kT}}, \quad (298)$$

где F – энергия Гельмгольца системы, соответствующая данному распределению N_g . Равновесному распределению кластеров по размерам соответствует минимум свободной энергии F (см. часть 1, раздел 6.5), или, как видно из (298) – максимум $Z(V)$. Максимум статистической суммы (297) будем искать методом неопределенных множителей Лагранжа аналогично тому, как это было сделано в разделе 5.2. Это условие максимума даст нам функцию распределения капель по размерам.

Задача нахождения экстремума функции Z при наличии связи (173) эквивалентна задаче нахождения экстремума функции Лагранжа

$$L(N_1, N_2, \dots, N_g, \dots, \lambda) = Z(N_1, N_2, \dots, N_g, \dots) + \lambda \varphi(N_1, N_2, \dots, N_g, \dots). \quad (299)$$

Для нахождения функции распределения капель по размерам нам достаточно будет воспользоваться двумя уравнениями

$$\frac{\partial L}{\partial N_g} = \frac{\partial Z}{\partial N_g} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial N_g} = 0, \quad (300)$$

$$\frac{\partial L}{\partial N_1} = \frac{\partial Z}{\partial N_1} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} = 0. \quad (301)$$

Проводя операцию дифференцирования, получаем из уравнений (300) и (301):

$$N_g = z_g \exp \left\{ -\frac{1}{kT} (P^\alpha v_g - gkT\lambda) \right\}, \quad (302)$$

$$\lambda = \ln \left(\frac{\Lambda^3 N_1}{V} \right) = \frac{\mu^\alpha}{kT}. \quad (303)$$

Подставляя (292) и (303) в (302), окончательно получаем:

$$N_g = \frac{\Phi_K}{N_1} N_1 \exp \left\{ -\frac{f_g^{rest} + P^\alpha v_g - g\mu^\alpha}{kT} \right\}. \quad (304)$$

Величина $f_g^{rest} + P^\alpha v_g - g\mu^\alpha$ в показателе степени есть обратимая работа образования покоящейся капли в приближении идеального газа (см. часть 1, уравнение (274)). В результате мы получили

$$N_g = \frac{\Phi_K}{N_1} N_1 \exp \left\{ -\frac{R_{\min}}{kT} \right\}. \quad (305)$$

Формула (305) отличается от функции распределения в классической теории нуклеации (182) множителем $\frac{\Phi_K}{N_1}$. Таким образом, классическое

распределение модифицировано поправочным множителем $\frac{\Phi_K}{N_1}$.

Поскольку скорость нуклеации пропорциональна числу критических зародышей N^* , тот же самый поправочный множитель $\frac{\Phi_K}{N_1}$ нужно добавить в классическую формулу для скорости нуклеации, чтобы учесть поступательное и вращательное движение критического зародыша.

7.5. Сравнение аналитической формулы для поправочного множителя с численными расчетами Кусаки

Для того чтобы отличать поступательно-вращательный фактор, рассчитанный численно в работе Кусаки, от поправочного множителя, определенного нами с помощью аналитической формулы, обозначим

величину $\Phi_R \frac{z_{rot}^K}{z_{rot,\beta}^K}$ через Φ (см. уравнение (287)). Комбинируя уравнения

(272, 287–289, 291), получим следующее выражение для поступательно-вращательного множителя $\frac{\Phi}{N_1}$:

$$\frac{\Phi}{N_1} = \frac{\Phi_R}{N_1} \frac{z_{rot}^K}{z_{rot,\beta}^K} = \frac{1}{Sn_1^{sat} (2\pi)^{3/2} \sigma_0^3} \times \pi^5 \left(\frac{64R_S^5 \rho^\beta kT}{15h^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{3h\nu_{\max}}{2kT} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{h\nu_{\max}}{kT} \right) \right\}^3, \quad (306)$$

где $Sn_1^{sat} = n_1$, S – пересыщение, т. е. отношение давления пара к давлению насыщенного пара, n_1 и n_1^{sat} – концентрации молекул пара и насыщенного пара соответственно, величина σ_0 описывается уравнением (286). Чтобы оценить Дебаевскую частоту, необходимо использовать следующую формулу: $v_{max} \approx \frac{u}{2r}$, где $2r$ – диаметр молекулы, u – скорость звука в макроскопической жидкой фазе сравнения.

Сравним теперь наш поступательно-вращательный множитель $\frac{\Phi}{N_1}$, оцененный с помощью уравнения (306) в величиной $\frac{\Phi_K}{N_1}$, рассчитанной численно И. Кусакой с помощью формулы (282). На рис. 13 приведен множитель $\frac{\Phi}{N_1}$, рассчитанный с помощью уравнения (306) для $R_S = 0.68$ нм и пересыщения $S = 2.0$, а также вклады в этот фактор от $\frac{\Phi_R}{N_1}$, z_{rot}^K и $(z_{vib})^{-3}$. Важно отметить, что вклад от поступательных степеней свободы $\frac{\Phi_R}{N_1}$ находится в диапазоне $3 \times 10^2 - 10^4$, в то время, как основной вклад в поправочный множитель приходится на вращательные степени свободы: $z_{rot}^K \approx 3 \times 10^7$ в области температур 80 – 110 К. Вклад от колебательной статистической суммы мал: $(z_{vib})^{-3} = 1 \div 8$, что соответствует диапазону z_{vib} от 1 до 0.5. Такое малое значение колебательной статистической суммы соответствует условию $kT < h\nu_{max}$, т. е. низкотемпературному пределу, где необходимо учитывать квантовую природу осциллятора. По этой причине уравнение (291) было записано в квантовом виде.

На рис. 14 проведено сравнение множителя $\frac{\Phi}{N_1}$ и фактора $\frac{\Phi_K}{N_1}$ для $R_S = 0.61, 0.68$ и 0.85 нм. Видно, что эти два фактора хорошо согласуются друг с другом. Температурная зависимость величины $\frac{\Phi}{N_1}$ идеально совпадает с таковой для $\frac{\Phi_K}{N_1}$. Как можно увидеть из рис. 13, основной

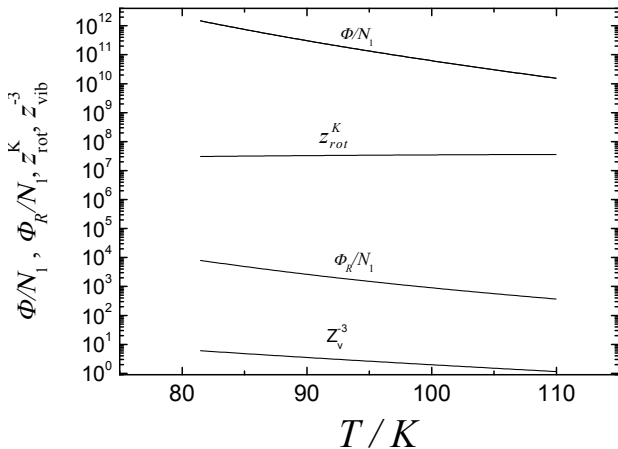


Рис. 13. Множитель Φ / N_1 (уравнение (306)) и вклады от Φ_R / N_1 (уравнения (272, 287)), z_{rot}^K (уравнение (288)), и $(z_{vib})^{-3}$ (уравнение (291)) в зависимости от температуры для $R_S = 0.68$ нм и пересыщения $S = 2.0$

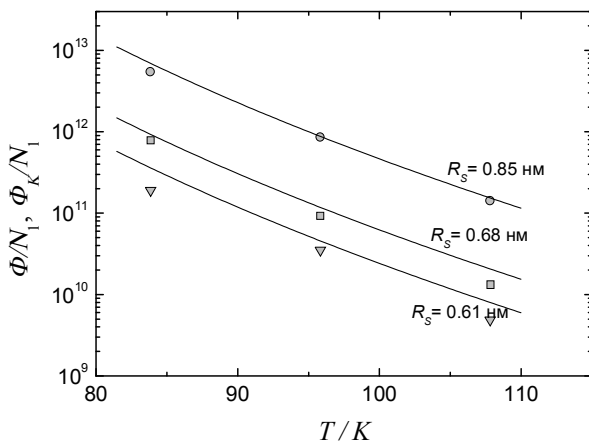


Рис. 14. Поправочный множитель для различных значений радиуса капли R_S в зависимости от температуры. Символы – Φ_K / N_1 (численный расчет Кусаки, линии – Φ / N_1 (расчет по формуле (306))

вклад в температурную зависимость дает фактор Рейсса $\frac{\Phi_R}{N_1}$. Однако последний множитель $(z_{vib})^{-3}$ в уравнении (306) также заметным образом зависит от температуры. Температурная зависимость $(z_{vib})^{-3}$ в основном определяется первым экспоненциальным множителем в уравнении (291) т. е. обусловлен нулевыми колебаниями. Неучет этого множителя привел бы к расхождению температурных зависимостей величин $\frac{\Phi}{N_1}$ и $\frac{\Phi_K}{N_1}$.

Отличное совпадение температурных зависимостей величин $\frac{\Phi}{N_1}$ и $\frac{\Phi_K}{N_1}$ подтверждает наше предположение о том, что вращательные степени свободы внедренного кластера, которые должны быть дезактивированы, по сути являются торсионными колебаниями.

7.6. Аналитическая формула для скорости нуклеации, учитывающая зависимость поверхностного натяжения от радиуса и поступательно-вращательный множитель. Применение формулы для определения поверхностного натяжения критического зародыша из экспериментально измеренных скорости нуклеации, пересыщения и температуры нуклеации

Термодинамические свойства поверхности раздела полностью характеризуются функцией состояния, которой называется поверхностным натяжением. Поэтому знание величины поверхностного натяжения крайне необходимо для понимания механизма нуклеации, стабильности и старения наносистем, процесса растворения наночастиц и др. В данном разделе мы продемонстрируем применение аналитической формулы для скорости нуклеации при определении поверхностного натяжения критической капли на примере нуклеации пересыщенного пара металла.

В литературе имеется достаточное количество публикаций, в которых изучается нуклеация пара металлов. В частности имеются работы, в которых измеряется скорость нуклеации пара Li, Na, Cs, Ag, Hg, Mg, Zn, а также пересыщение и температура нуклеации. Важно отметить, что поверхностное натяжение есть функция как радиуса, так и температуры. Поэтому для понимания поверхностной термодинамики необходимо сначала определить зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли при постоянной температуре, а лишь потом – зависимость от температуры. В связи с вышесказанным важными являются экспериментальные измерения скорости нуклеации при постоянной температуре и различных пересыщениях.

Для того чтобы получить окончательное выражение для скорости нуклеации, необходимо заменить фактор K в уравнении (262) на $\frac{\Phi}{N_1}$

(уравнение (306)). В результате получаем:

$$I \approx \frac{1}{Sn_1^{sat} (2\pi)^{3/2} \sigma_0^3} \times \pi^5 \left(\frac{64R_s^5 \rho^\beta kT}{15h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{3h\nu_{\max}}{2kT}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right) \right\}^3 \times (Sn_1^{sat})^2 \sqrt{\frac{2m\sigma_s}{\pi}} \frac{1}{\rho^\beta} \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma_s}{3kT}\right). \quad (307)$$

Квантовую форму записи колебательной статистической суммы $z_{rot,\beta}^K$ (уравнения (291), (306)) можно заменить классической формой:

$z_{rot,\beta}^K \approx \left(\frac{kT}{h\nu_{\max}} \right)^3$ при высоких температурах. Тогда, учитывая (286), можно

записать (307) в виде

$$I \approx \pi^{7/2} Sn_1^{sat} \frac{8^3 5^{3/2}}{9} \frac{(\rho^\beta)^2 R_s^9 v_{\max}^3}{m(kT)^{3/2}} \sqrt{\sigma_s} \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma_s}{3kT}\right) \approx 6 \times 10^2 \pi^{7/2} Sn_1^{sat} \frac{(\rho^\beta)^2 R_s^9 v_{\max}^3}{m(kT)^{3/2}} \sqrt{\sigma_s} \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma_s}{3kT}\right). \quad (308)$$

Дебаевскую частоту в уравнениях (307, 308) можно оценить следующим образом:

$$v_{\max}^3 \approx \left(\frac{u}{2r} \right)^3 \approx \frac{u^3}{v^\beta} = \frac{u^3}{m} \rho^\beta. \quad (309)$$

Скорость звука можно выразить как

$$u \approx \frac{1}{\sqrt{\kappa \rho^\beta}}, \quad (310)$$

где κ – изотермическая сжимаемость макроскопической жидкой фазы сравнения.

Используя аналитическое выражение для скорости нуклеации, можно определить поверхностное натяжение и радиус критического зародыша из экспериментально измеренной скорости нуклеации, пересыщения и температуры решением уравнений (307) и (308) и уравнения Кельвина (161), записанного в виде

$$\ln S = \frac{2\sigma_s m}{kT\rho^\beta R_s}. \quad (311)$$

Таблица 1 приводит исходные экспериментально измеренные температуру нуклеации, пересыщение S , скорость нуклеации $I_{\text{эксп}}$, а также рассчитанные величины. Можно увидеть, что обычно число g^* молекул в критическом зародыше составляет несколько десятков атомов, но для Ag эта величина составляет $g^* = 7$. Тем не менее, теория Гиббса справедлива даже для такого малого значения g^* .

Таблица 1. Различные величины, полученные из экспериментально измеренной скорости нуклеации металлов.

Вещество	T / K	S	$I_{\text{эксп}}$ см ⁻³ /с	g^*	R_s / nm	$\frac{\Phi_R}{N_1}$	z_{rot}^K	$z_{\text{rot},\beta}^K$	$\frac{\Phi}{N_1}$	σ_s эрг/см ²	$I_{\text{эксп}}/I_{\text{CNT}}$
Li	970	33.6	10^9	40	0.62	$1.3 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^8$	1.14	$8.36 \cdot 10^{14}$	591.0	$5.7 \cdot 10^{-11}$
Na	606	34.0	10^{10}	38	0.73	$4.1 \cdot 10^7$	$5.6 \cdot 10^8$	1.97	$3.03 \cdot 10^{15}$	246.4	$9.1 \cdot 10^{-4}$
Cs	530	8.1	0.1	90	1.39	$5.3 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^{11}$	5.57	$5.23 \cdot 10^{15}$	84.5	$9.4 \cdot 10^{-11}$
Ag	757	$4.0 \cdot 10^6$	10^{10}	7	0.32	$3.2 \cdot 10^{11}$	$6.0 \cdot 10^7$	1.50	$5.62 \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^3$	$4.0 \cdot 10^4$
Mg	794	18.6	10^{10}	46	0.65	$6.8 \cdot 10^7$	$8.7 \cdot 10^8$	1.35	$2.43 \cdot 10^{16}$	411.9	$1.25 \cdot 10^{74}$
Zn	660	14.0	10^{10}	51	0.59	$3.6 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^9$	1.21	$4.98 \cdot 10^{17}$	425.9	$3.7 \cdot 10^{178}$
Hg	340	$1.2 \cdot 10^2$	1	38	0.62	$1.3 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^9$	1.44	$1.61 \cdot 10^{16}$	268.4	$9.8 \cdot 10^{178}$

Как видно из табл. 1, трансляционный поправочный множитель $\frac{\Phi_R}{N_1}$

составляет $10^6 - 10^8$ для большинства представленных металлов и только для Ag он равен 10^{11} . Причина такого высокого значения для Ag заключается в низкой концентрации для пересыщенного пара, который на три – пять порядков ниже, чем для других металлов. Вращательная статистическая сумма z_{rot}^K находится в диапазоне $10^7 - 10^9$ для всех металлов, за исключением Cs, для которого она равна 10^{11} . Высокое значение z_{rot}^K для Cs имеет место из-за высокого значения R_s , которое в несколько раз выше, чем для других металлов. Колебательная статистическая сумма $z_{\text{rot},\beta}^K$ во всех случаях превышает единицу, что означает, что разница между квантовой и классической формами статистической суммы невелика, и что замена квантовой формы на классическую довольно разумна. Таким образом, в случае металлов поправочный множитель $\frac{\Phi}{N_1}$ довольно велик и составляет $10^{15} - 10^{19}$.

Необходимо напомнить еще раз, что поправочный множитель учитывает

поступательные и вращательные степени свободы критического зародыша и, потому, величина σ_s , представленная в табл. 1, относится к критическому зародышу в состоянии покоя, т. е. имеет тот же физический смысл, что поверхностное натяжение мениска в капилляре. Последняя колонка в табл. 1 приводит отношение $I_{экт}/I_{CNT}$, экспериментально измеренной скорости нуклеации и рассчитанной по формуле (205) классической теории. При расчете скорости нуклеации по классической формуле радиус R_e был определен по формуле (82) Томсона (Кельвина). Следует отметить, что в общем случае уравнение (82) применимо только для больших капель ($R_e > 10 - 100$ нм), однако для Леннард-Джонсовых систем было установлено, что это уравнение справедливо даже для капель размером 1 нм. Как видно из табл. 1, моновалентные металлы демонстрируют отношение $I_{экт}/I_{CNT}$ в диапазоне $10^4 - 10^{12}$. С другой стороны, для бивалентных металлов рассчитанная скорость нуклеации на много порядков меньше, чем измеренная. Это различие между моно- и бивалентными металлами связано с тем, что классическая формула для скорости нуклеации не учитывает поправочный множитель (недооценивает скорость) и зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли (переоценивает скорость в случае моновалентных металлов и недооценивает скорость в случае бивалентных металлов). Таким образом, неучет $\frac{\Phi}{N_1}$ и зависимости поверхностного натяжения от радиуса

дает частичную компенсацию в случае моновалентных металлов, но увеличивает суммарную ошибку в случае бивалентных металлов.

Поверхностное натяжение капель радиуса около 1 нм существенно отличается от такового (σ_∞) для плоской поверхности. Величины σ_s/σ_∞ , определенные решением уравнений (308)–(311), приведены на рис. 15 для различных температур. Можно увидеть, что все металлы можно разделить на две группы Li, Na, Cs, Ag (моновалентные металлы) и Mg, Zn, Hg (бивалентные металлы). Моновалентные металлы характеризуются отношением $\sigma_s/\sigma_\infty > 1$. Бивалентные металлы Zn, Hg, Mg проявляют $\sigma_s/\sigma_\infty < 1$. Важно отметить, что во всех случаях поверхностное натяжение капель радиуса около 1 нм существенно отличается от такового для плоской поверхности.

Приведенные рассуждения показывают, что формула для скорости нуклеации является полезным инструментом для изучения термодинамических свойств наноразмерных систем.

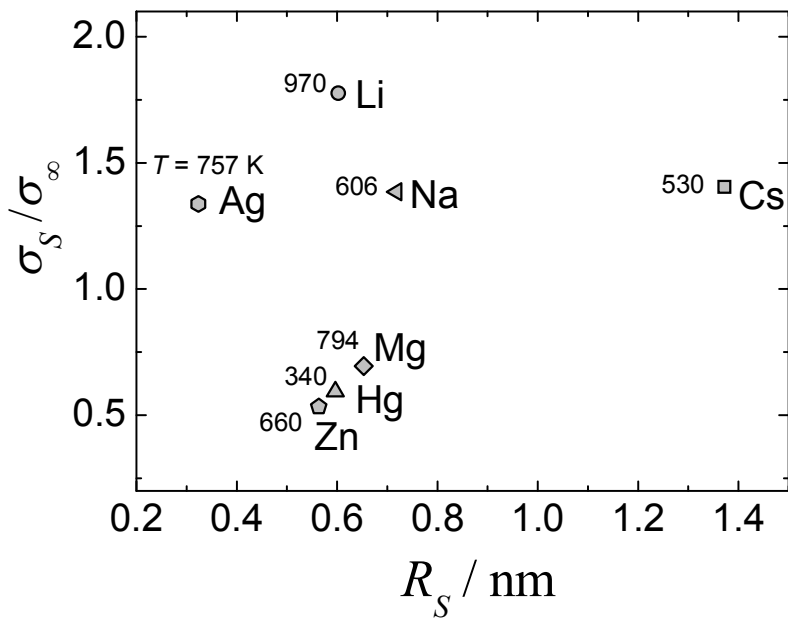


Рис. 15. Поверхностное натяжение критических зародышей моно- и бивалентных металлов при различных значениях температуры нуклеации и радиусах. Температура нуклеации для каждой точки приведена на рисунке

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левич В. Г. Курс теоретической физики. М. : Наука, 1969. Т. 1.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамика и статистическая механика. М. : Наука, 1982.
3. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М. : Мир, 1986.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М. : Наука, 1976.
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М. : ИИЛ, 1963.
6. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л. : АН СССР, 1959.
7. Navascuès G. Liquid surfaces: theory of surface tension, Rep. Prog. Phys., 1979, **42**, 1131.
8. Reiss H., Kegel W. K., Katz J. L. Role of the Model Dependent Translational Volume Scale in the Classical Theory of Nucleation. J. Phys. Chem., 1998, **102**, 8548.
9. Tomino H., Kusaka I., Nishioka K. Interfacial tension for small nuclei in binary nucleation. J. Cryst. Growth, 1991, **113**, 633.
10. Kusaka I. Statistical mechanics of nucleation: Incorporating translational and rotational free energy into thermodynamics of a microdroplet. Physical Review E, 2006, **73**, 031607.
11. Lothe J., Pound G. M. Reconsiderations of Nucleation Theory. J. Chem. Phys., 1962, **36**, 2080.
12. Nishioka K., Tomino H., Kusaka I., Takai T. Curvature dependence of the interfacial tension in binary nucleation. Physical Review A, 1989, **39**, 772.
13. Bartell L. S. Tolman's δ , Surface Curvature, Compressibility Effects, and the Free Energy of Drops. J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 11615.
14. Tolman R. C. The effect of droplet size on surface tension. J. Chem. Phys., 1949, **17**, 333.
15. Onischuk A. A., Purtov P. A., Baklanov A. M., Karasev V. V., Vosel S. V. Evaluation of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: Metal vapor homogeneous nucleation J. Chem. Phys., 2006, **124**, 014506.
16. Onischuk A. A., Vosel S. V., Borovkova O. V., Baklanov A. M., Karasev V. V., di Stasio S. Experimental study of homogeneous nucleation from the bismuth supersaturated vapor: evaluation of the surface tension of critical nucleus, J. Chem. Phys., 2012, **136**, 224506.
17. Vosel S. V., Onischuk A. A., Purtov P. A. Translation-rotation correction factor in the theory of homogeneous nucleation, J. Chem. Phys., 2009, **131**, 2045.

18. *Vosel S. V., Onischuk A. A., Purtov P. A., Nasibulin A. G.*, Fluctuation theory of single-walled carbon nanotube formation, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 204705.

19. *Vosel S. V., Onischuk A. A., Purtov P. A., Tolstikova T. G.*, “Classical Nucleation Theory: Account of dependence of the surface tension on curvature and translation-rotation correction factor,” in *Aerosols Handbook. Measurement, Dosimetry, and Health Effects*, edited by L. S. Ruzer and N. H. Harley (CRC Press, Boca Raton, 2013), p. 503.

Учебное издание

А. А. Онищук

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть III

Теория поверхностного натяжения

Учебное пособие

Редактор *А. С. Штыкова*

Подписано в печать
Формат 60x84 1/8. Уч.-изд. л. усл.-печ. л.
Тираж 50 экз. Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.