ЛЕКЦИЯ 7

КИНЕТИКА РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ I РОДА

Продолжим рассмотрение кинетики роста зародышей, которые возникают в задаче о фазовом переходе первого рода.

1. Случай капли в чистом паре

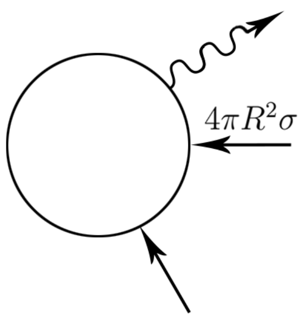

Рис. 7.1

Если капля достаточно большая, то ее энергия:

$$\epsilon = \delta\mu\frac{4}{3}\pi R^3 n_{\text{ж}}.$$

$\delta\mu = \mu_{ж} - \mu$ есть разность химических потенциалов жидкости $\mu_{ж}$ и пара μ. Это отрицательная величина, поэтому, учитывая еще и силы поверхностного натяжения $4\pi R^2\sigma$:

$$\epsilon = -|\delta\mu|\frac{4}{3}\pi R^3 n_{\text{ж}} + 4\pi R^2\sigma.$$

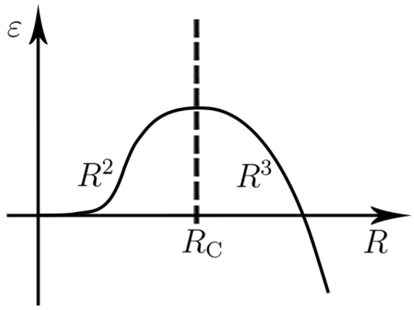

Рис. 7.2

При самых маленьких размерах R преобладает R^2, а при увеличении размера — R^3. Суммарная энергия зародышей, как функция размера, имеет вид, представленный на картинке. Видно, что имеется размер R_C, при котором энергия зародыша максимальна. Если зародыш имеет размер больше, чем критический, кинетика пойдет в сторону уменьшения энергии. То есть он будет увеличиваться. Если же в начале $R < R_C$, то процесс пойдет в другую сторону, то есть маленькие зародыши схлопываются и исчезают.

Вся кинетика заключается в этом: капли больше критического размера растут, а меньше — схлопываются.

Нужно написать кинетическое уравнение, отвечающее этому процессу. Для этого надо рассмотреть дискретную прямую.

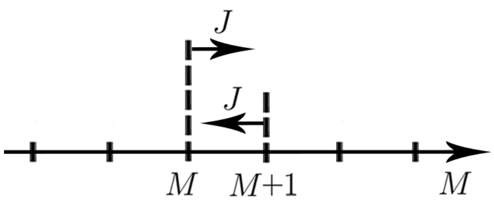

Рис. 7.3

M — это число молекул в зародыше. В каждой точке M происходят два процесса перехода.

$$\frac{df}{dt} = J_M - J_{M+1} = -\frac{\partial J}{\partial M}$$

— это справедливо при достаточно больших M.

$$J_M = \dot{M} f_M.$$

Если находимся в районе, где $\dot{M}$ близко к нулю, то нужно брать второе приближение для тока, т. е. фактически получается диффузия в одномерном пространстве:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{\partial}{\partial M}\left(\dot{M} f - Q\frac{\partial f}{\partial M}\right)$$

— **уравнение Фоккера–Планка**.

Оказывается, если рассматривать сплошные среды, в частности газы или плазму, то часто бывает так, что в уравнении Больцмана интеграл столкновений может учитывать

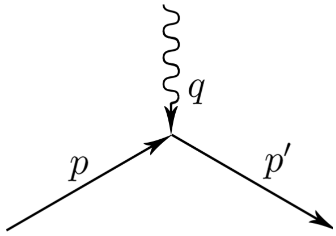

Рис. 7.4

только переходы с малой передачей импульса q. В этом случае можно расписать штосс-член, разлагая по малой передачи импульса, и оказывается, что интегральное уравнение переходит в дифференциальное уравнение упомянутого вида.

Коэффициент диффузии, очевидно, пропорционален площади поверхности зародыша:

$$Q \sim 4\pi R^2.$$

Исходя из микроскопических соображений, можно обнаружить, что $\dot{M}$ имеет следующий вид:

$$\dot{M} = \alpha R^2 \left(1 - \frac{R_{\text{C}}}{R}\right).$$

Теперь будем считать, что установился квазистационарный режим. Рассмотрим стационарную версию задачи:

$$0 = -\frac{\partial}{\partial M}\left(\dot{M} f - Q\frac{\partial f}{\partial M}\right).$$

Если поток в пространстве размеров принять равным нулю, то:

$$\dot{M} f - Q\frac{\partial f}{\partial M} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{f^{(0)}}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial M} = \frac{\dot{M}}{Q},$$

$$\ln f^{(0)} = \int dM \frac{\dot{M}}{Q},$$

$$f^{(0)} = M_1 \exp\left\{\left(\int\limits_1^M dM \frac{\dot{M}}{Q}\right)\right\}.$$

Изменим переменную интегрирования:

$$M = \frac{4}{3}\pi R^3 n_{\text{ж}} \quad \Rightarrow \quad dM = 4\pi R^2 dR n_{\text{ж}}.$$

Тогда

$$\int\limits_1^M dM \frac{\dot{M}}{Q} = \int\limits_0^R \frac{dR\, 4\pi n_{\text{ж}} R^2 R^2 (1 - R_{\text{C}}/R)}{qR^2} = \xi\left(\frac{1}{3}R^3 - \frac{1}{2}R^2 R_{\text{C}}\right),$$

$$f^{(0)} \sim \exp\left\{\left(\xi\left(\frac{1}{3}R^3 - \frac{1}{2}R^2 R_{\text{C}}\right)\right)\right\}.$$

Если взять размер зародыша много меньше R_C, тогда членом R^3 можно пренебречь, и тогда получим, что

$$f^{(0)} \sim \exp\left\{\left(\xi\left(-\frac{1}{2}R^2 R_\text{C}\right)\right)\right\},$$

то есть вероятность нахождения флуктуаций данного размера быстро падает с увеличением размера. Это называется гетерогенные флуктуации.

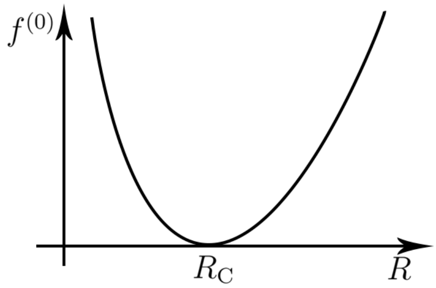

Рис. 7.5

При больших зародышах, которые много больше, чем критический размер, функция $f^{(0)}$ быстро растет:

$$f^{(0)} \sim \exp\left\{\left(\xi\left(\frac{1}{3}R^3\right)\right)\right\}.$$

То есть флуктуации, оказывается, имеют минимум где-то в районе R_C.

Распределение зародышей при нулевом потоке не может существовать в случае пересыщенного газа. Полное число зародышей расходится, то есть это состояние неустойчиво. Такого не может быть. Если рассматривать реальную задачу, то будем иметь квазистационарный процесс, но не с нулевым потоком в пространстве зародышей, а с постоянным:

$$\dot{M}f - Q\frac{\partial f}{\partial M} = I$$

— имеется постоянный поток; все зародыши в среднем растут.

Будем искать решение в следующем виде:

$$f = f^{(0)}\phi,$$

причём накладываем требование обращения функции ϕ в нуль при $R \gg R_\text{C}$, поскольку полное число зародышей в стационарном решении должно быть конечным.

$$-\frac{\partial J}{\partial M} = -\frac{\partial}{\partial M}\left(\dot{M}f^{(0)}\phi - Q\frac{\partial f^{(0)}\phi}{\partial M}\right),$$

$$-\frac{\partial J}{\partial M} = -\frac{\partial}{\partial M}\left(\dot{M}f^{(0)}\phi - Q\frac{\partial f^{(0)}}{\partial M}\phi - Qf^{(0)}\frac{\partial \phi}{\partial M}\right) = -\frac{\partial}{\partial M}\left(-Qf^{(0)}\frac{\partial \phi}{\partial M}\right),$$

$$\frac{J}{Qf^{(0)}} = -\frac{\partial \phi}{\partial M} \quad \Rightarrow \quad \phi = \int\limits_M^\infty dM\,\frac{J}{Qf^{(0)}}.$$

В качестве нижнего предела нужно писать $\phi(1)$. $\phi(1)$ естественнее всего обозначить единицей, имея в виду, что $f^{(0)}$ нормировано таким образом, чтобы в начале координат она имела смысл флуктуаций, то есть число зародышей единичного размера.

Тогда

$$\phi(1) = 1 = J \int\limits_2^\infty \frac{dM}{Qf^{(0)}}.$$

Отсюда

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{Q} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d(M - M_\text{C}) \frac{1}{Q(M) f^{(0)}(M)} \sim A \frac{1}{f^{(0)}(M_\text{C})} \quad \Rightarrow \quad J \sim f^{(0)}(M_\text{C}),$$

$$f^{(0)}(M_\text{C}) \sim \exp\{(-\xi R_\text{C}^3)\} \qquad J \sim \exp\left\{\left(-\frac{1}{\delta p}\right)\right\},$$

где δp — пересыщение. Если пересыщение маленькое, то и поток маленький, а если большое, то и процесс роста зародышей будет увеличиваться. Если взять константы для случая пара и капель, то, оказывается, нужен 1 год, чтобы выпал дождь. Ясное дело, что эта теория, в данном контексте, смысла не имеет, а имеет смысл только в применении к другим задачам, а именно к задаче радиационных дефектов: там все процессы происходят гораздо быстрее.

Если пар заменить на воздух (т. е. раствор), то единственное, что изменится — это вид $\dot{M}$:

$$\dot{M} = \alpha R \left(1 - \frac{R_\text{C}}{R}\right).$$

В растворе все происходит за счет того, что молекулы воды внутри воздуха диффундируют в отличие от чистого пара, где частицы, как в идеальном газе, летят почти без столкновения от одной капли до другой при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Если рассматривать раствор, то процессы идут только в том случае, если

$$\frac{dn}{dt} = D\Delta n,$$

то есть в том случае, если есть диффузия для молекул воды.

2. Коалесценция

Теперь рассмотрим подробнее процесс коалесценции. Ждем, что процесс останется стационарным до тех пор, пока капель в системе станет так много, что молекул воды почти не останется, то есть останется только на уровне равновесной плотности, характерной для точки росы. А если так, то процесс, который только что был описан, за счет того, что число больших капель растет, то теперь нужно по-другому рассуждать.

Суммарное число молекул воды в воздухе и каплях сохраняется:

$$N = N_1 + \sum_{M=2}^{\infty} f_M M = \text{const},$$

где f_M — число молекул воды внутри капель. И, поскольку, процесс уже идет очень давно, эта величина практически константа:

$$N \approx \text{const}.$$

Это означает, что процесс роста зародышей идет таким образом, что большие зародыши поглощают молекулы; молекулы возникают только благодаря тому, что те частицы, которые имеют размер меньше критического, испаряются. Этот процесс, когда, рост зародышей происходит за счет испарения маленьких зародышей, называется процессом коалесценции.

Нужно математически описать этот процесс при больших временах.

$$\dot{M} = \alpha\left(1 - \frac{R_\text{C}}{R}\right) = \alpha(R - R_\text{C}).$$

В данном случае R_C, благодаря тому, что концентрация молекул воды постепенно уменьшается, стремится к бесконечности. То есть R_C, несмотря на кажущуюся стационарность процесса, не является стационарным, потому что все-таки большая часть молекул входит в огромные зародыши, а меньшие зародыши падают. Поэтому удобнее пользоваться следующей величиной:

$$x = \frac{M}{M_\text{C}(t)}.$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\dot{M}}{M_\text{C}} - \frac{M}{M_\text{C}^2}\dot{M}_\text{C},$$

и тогда

$$\dot{M} = \alpha R_\text{C}(x^{\frac{1}{3}} - 1),$$

$$\frac{dx}{dt} = \alpha\frac{R}{M_\text{C}}(x^{\frac{1}{3}} - 1) - x\frac{\dot{M}_\text{C}}{M_\text{C}} = \frac{\dot{M}_\text{C}}{M_\text{C}}[(x^{\frac{1}{3}} - 1)\gamma - x],$$

где $\gamma = {\alpha R_\text{C}}/{\dot{M}_\text{C}}$.

Обозначим

$$y(x) = \gamma(x^{\frac{1}{3}} - 1) - x.$$

Тогда

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{3}\gamma x^{-\frac{2}{3}} - 1.$$

Пока $\frac{dx}{dt}$ отрицательное, это означает, что зародыш уменьшается. Если вся кривая находится ниже оси абсцисс, то все зародыши рано или поздно окажутся в начале координат, что невозможно. Следовательно, если достаточно долго подождать, обязательно будет другая картина: $y(x)$ имеет положительный максимум. В этом максимуме будут скапливаться все частицы. Их число будет постоянно расти, так что такая кривая при достаточно больших временах тоже невозможна. Единственное, что возможно при достаточно больших временах — это процесс чистой коалесценции, когда кривая почти касается оси абсцисс. Имеется очень слабый поток из нуля налево. Число частиц уменьшается, но, поскольку рассматриваем переменные M и M_C, то полное число частиц на самом деле будет сохраняться.

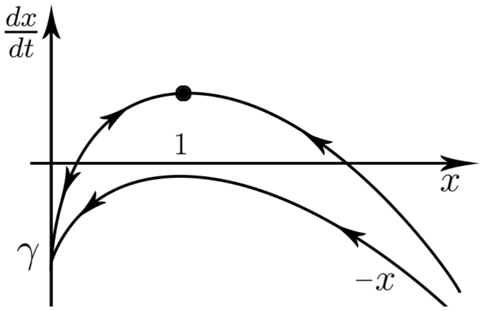

Рис. 7.6

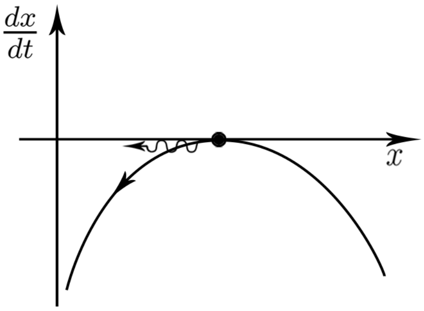

Рис. 7.7

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{3}\gamma x^{-\frac{2}{3}} - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad x_{\max} = \left(\frac{1}{3}\gamma\right)^{\frac{3}{2}},$$

$$y_{\max} = \gamma\left(\sqrt{\frac{1}{3}\gamma} - 1\right) - \left(\frac{1}{3}\gamma\right)^{\frac{3}{2}} = 2x_{\max} - 3x_{\max}^{\frac{2}{3}} = 0.$$

$$x_{\max} = \frac{27}{8}, \qquad y_{\max} = \frac{27}{4}.$$

$$y_{\max} \sim \frac{\text{const}}{M_{\text{C}}} \quad \Rightarrow \quad M_{\text{C}} \sim t,$$

то есть количество молекул в зародышах критического размера растет линейно со временем.

Поскольку M_{C} обратно пропорционально пересыщению, то получаем, что пересыщение, наоборот, монотонно стремится к нулю.

3. Отличие решений для чистого пара и раствора

В чём принципиальная разница между решением в чистом паре и в растворе?

3.1. Пар

Если капли растут в чистом паре, то системы состоят из двух равновесных подсистем: во-первых, чистый пар, в котором имеется фиксированная температура и некое давление, однородное во всем пространстве. У капли та же температура, а давление отличается на давление поверхности натяжения. Если подставить это в выражение для распределения флуктуаций в случае, когда нет дождя, то размер зародышей будет подчиняться знаменитому закону флуктуаций Эйнштейна:

$$f^{(0)} \propto \exp\left\{\left(-\frac{R_{\min}}{T}\right)\right\},$$

где $R_{\min}$ — это минимальная работа. В данном случае минимальная работа — это работа по образованию капли:

$$-|\delta\mu|M + 4\pi R^2\sigma.$$

Теория Эйнштейна хорошо работает, поскольку термодинамика работает в тех случаях, когда каждая подсистема является равновесной. В данном случае сама по себе система пара и жидкости равновесна.

3.2. Раствор

Если работать с раствором, то все процессы происходят только благодаря тому, что в промежутке между каплями имеется диффузия, то есть имеется градиент плотности пара в воздухе. То есть раствор не является равновесным, в нем давление не постоянное. Обязательно имеется градиент плотности, потому что именно он обеспечивает процесс роста зародышей. А это означает, что теория Эйнштейна в этом случае не работает.

Ошибка десятого тома кинетики состоит в том, что в ней считается, что нет принципиальной разницы между чистым паром и раствором. В ней применяется теория Эйнштейна в обоих случаях. Непонятно, то же такое минимальная работа в случае, когда процесс происходит за счет диффузии.

В действительности, термодинамика работает тогда и только тогда, когда рассматриваемая система может быть разбита на равновесные подсистемы.