в этом случае определяются равенством нулю равнодействующей трех сил поверхностного натяжения, т. е. векторной суммы:

$$\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{23}=0. \qquad (161,3)$$

При этом, очевидно, каждая из величин $\alpha_{12}$, $\alpha_{13}$, $\alpha_{23}$ должна быть не больше суммы и не меньше разности двух других.

## § 162. Образование зародышей при фазовых переходах

Если вещество находится в метастабильном состоянии, то рано или поздно оно перейдет в другое—устойчивое. Например, переохлажденный пар с течением времени конденсируется в жидкость; перегретая жидкость превращается в пар. Этот переход совершается следующим образом. В однородной фазе образуются благодаря флуктуациям небольшие скопления другой фазы; например, в паре образуются капельки жидкости. Если пар является устойчивой фазой, то эти капельки всегда неустойчивы и с течением времени исчезают. Если же пар переохлажден, то при достаточно больших размерах появившихся в нем капелек последние оказываются устойчивыми и с течением времени будут продолжать расти, делаясь как бы центрами конденсации пара. Достаточно большие размеры капельки необходимы для того, чтобы скомпенсировать энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела между жидкостью и паром[1]).

Таким образом, существует определенный минимальный критический размер, которым должен обладать возникающий в метастабильной фазе, как говорят, *зародыш* новой фазы, для того чтобы он стал центром образования этой фазы. Поскольку для размеров, меньших и бо́льших критического, устойчива одна или другая фаза, то «критический зародыш» находится в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой. Ниже идет речь о вероятности возникновения именно таких зародышей[2]). Ввиду быстрого убывания вероятности флуктуаций с возрастанием их размеров, начало фазового перехода определяется вероятностью возникновения зародышей именно этих минимально необходимых размеров.

Рассмотрим образование зародышей в изотропных фазах—образование капелек жидкости в переохлажденном паре или пузырьков пара в перегретой жидкости. Зародыш можно считать шарообразным, так как благодаря очень малым размерам влиянием поля тяжести на его форму можно полностью пренебречь. Для заро-

---

[1]) Следует иметь в виду, что описываемый механизм образования новой фазы может реально осуществляться лишь в достаточно чистом веществе. На практике же центрами образования новой фазы обычно являются всякого рода загрязнения—пылинки, ионы и т. п.

[2]) Расчет вероятности возникновения зародышей произвольной величины, демонстрирующий описанные соотношения,—см. задачу 2.

дыша, находящегося в равновесии с окружающей его средой, имеем, согласно (156,2), $P'-P=2\alpha/r$, откуда радиус зародыша

$$r_{кр}=\frac{2\alpha}{P'-P} \qquad (162,1)$$

(буквы со штрихом и без штриха относятся везде соответственно к зародышу и к основной, метастабильной фазе).

Согласно общей формуле (112,1) вероятность $w$ флуктуационного возникновения зародыша пропорциональна $\exp(-R_{min}/T)$, где $R_{min}$ — минимальная работа, которую необходимо затратить для его образования. Поскольку температура и химический потенциал зародыша совпадают со значениями этих величин для окружающей среды (основной фазы), то эта работа дается изменением потенциала $\Omega$ в процессе. До образования зародыша объем метастабильной фазы был равен $V+V'$, а ее потенциал $\Omega=-P(V+V')$. После образования зародыша объема $V'$ потенциал $\Omega$ всей системы равен $-PV-P'V'+\alpha\mathfrak{s}$. Поэтому

$$R_{min}=-(P'-P)V'+\alpha\mathfrak{s}. \qquad (162,2)$$

Для шарообразного зародыша $V'=\frac{4}{3}\pi r^3$, $\mathfrak{s}=4\pi r^2$, и, заменяя $r$ его выражением из (162,1), находим

$$R_{min}=\frac{16\pi\alpha^3}{3(P'-P)^2}. \qquad (162,3)$$

Обозначим, как и в § 156, посредством $P_0$ давление обеих фаз (при данной температуре $T$) при плоской поверхности раздела между ними; другими словами, $P_0$ есть то давление, для которого данное $T$ есть обычная точка фазового перехода, от которой отсчитывается перегрев или переохлаждение. Если метастабильная фаза лишь слабо перегрета или переохлаждена, то разности $\delta P=P-P_0$, $\delta P'=P'-P_0$ относительно малы и связаны соотношением (156,4)

$$v'\delta P'=v\delta P, \qquad (162,4)$$

где $v'$ и $v$ — молекулярные объемы зародыша и метастабильной фазы. Написав в формуле (162,3) $\delta P'-\delta P$ вместо $P'-P$ и выразив $\delta P'$ через $\delta P$ из (162,4), найдем вероятность образования зародыша в слабо перегретой или переохлажденной фазе:

$$w\infty\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3T(v-v')^2(\delta P)^2}\right\}. \qquad (162,5)$$

Если речь идет об образовании пузырьков пара в перегретой жидкости, то в этой формуле можно пренебречь $v$ по сравнению с $v'$, и тогда

$$w\infty\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P)^2}\right\}. \qquad (162,6)$$

Для образования же капелек жидкости в переохлажденном паре можно пренебречь в (162,5) $v'$ по сравнению с $v$, а для $v$

подставить $v = T/P \approx T/P_0$. Это дает

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 P_0^2}{3T^3 (\delta P)^2}\right\}. \tag{162,7}$$

Степень метастабильности можно определять, вместо $\delta P$, разностью $\delta T = T - T_0$ температуры $T$ метастабильной фазы (в равновесии с которой находится зародыш) и температуры $T_0$ равновесия обеих фаз при плоской поверхности раздела. Согласно формуле Клапейрона — Клаузиуса $\delta T$ и $\delta P$ связаны соотношением

$$\delta P = \frac{q}{T_0 (v - v')}\delta T,$$

где $q$ — молекулярная теплота перехода из метастабильной фазы в фазу зародыша. Подставив $\delta P$ в (162,5), получим вероятность образования зародыша в виде

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2 (\delta T)^2}\right\}. \tag{162,8}$$

Если насыщенный пар соприкасается с твердой поверхностью (стенки сосуда), полностью смачиваемой данной жидкостью, то конденсация пара будет происходить без образования зародышей, непосредственно на этой поверхности. Образование жидкой пленки на твердой поверхности в этом случае не связано с затратой работы на образование поверхности, а потому существование метастабильной фазы (переохлаждение пара) невозможно.

По такой же причине невозможен, вообще говоря, перегрев твердого тела с открытой поверхностью. Дело в том, что жидкости обычно полностью смачивают поверхность твердой фазы того же вещества, а это означает, что образование жидкого слоя на поверхности плавящегося тела не связано с затратой работы на образование новой поверхности.

Образование зародышей внутри кристалла при плавлении может, однако, иметь место при надлежащих условиях нагрева — если тело нагревается изнутри, а его поверхность поддерживается при температуре ниже точки плавления. Вероятность образования зародышей зависит при этом от упругих деформаций, сопровождающих возникновение капелек жидкости внутри твердого тела.

### Задачи

1. Определить вероятность образования зародыша жидкости на твердой поверхности при известном (отличном от нуля) значении краевого угла $\theta$.

Решение. Зародыш будет иметь форму шарового сегмента с радиусом основания $r \sin\theta$ ($r$ — радиус соответствующего шара). Его объем равен

$$V = \frac{\pi r^3}{3}(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta),$$

поверхности его сферической части и основания — соответственно $2\pi r^2(1-\cos\theta)$ и $\pi r^2\sin^2\theta$. Используя соотношение (161,1), определяющее краевой угол, найдем, что изменение $\Omega_s$ при образовании зародыша равно

$$\alpha\cdot 2\pi r^2(1-\cos\theta)-\alpha\cos\theta\cdot\pi r^2\cdot\sin^2\theta=\alpha\pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta),$$

где $\alpha$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкости и пара. Это изменение $\Omega_s$ такое же, какое имело бы место при образовании в паре шарового зародыша с объемом $V$ и с поверхностным натяжением

$$\alpha_{\text{эфф}}=\alpha\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^{2/3}(2+\cos\theta)^{1/3}.$$

Соответственно искомые формулы для образования зародышей получаются из выведенных в тексте путем замены в них $\alpha$ на $\alpha_{\text{эфф}}$.

2. Найти вероятность образования зародыша произвольного размера.

Решение. Рассматривая метастабильную фазу как внешнюю среду, в которой находится зародыш, вычисляем работу его образования по формуле (20,2): $R_{\min}=\Delta(E-T_0S+P_0V)$ или, поскольку процесс происходит в данном случае при постоянной температуре, равной температуре среды, $R_{\min}=\Delta(F+P_0V)$. Для определения этой величины достаточно рассматривать лишь то количество вещества, которое переходит в другую фазу (так как состояние остальной массы вещества в метастабильной фазе остается неизменным). Обозначая снова величины, относящиеся к веществу в исходной и в новой фазах, соответственно буквами без штриха и со штрихом, имеем

$$R_{\min}=[F'(P')+PV'+\alpha\mathscr{s}]-[F(P)+PV]=\Phi'(P')-\Phi(P)-(P'-P)V'+\alpha\mathscr{s} \quad (1)$$

(для зародыша, находящегося в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой, было бы $\Phi'(P')=\Phi(P)$ и мы возвратились бы к (162,2)).

Предполагая степень метастабильности малой, имеем: $\Phi'(P')\approx\Phi'(P)+(P'-P)V'$, так что (1) сводится к $R_{\min}=n[\mu'(P)-\mu(P)]+\alpha\mathscr{s}$, где $n=V'/v'$ — число частиц в зародыше. Для шарообразного зародыша

$$R_{\min}=-\frac{4\pi r^3}{3v'}[\mu(P)-\mu'(P)]+4\pi r^2\alpha. \quad (2)$$

В области метастабильности $\mu(P)>\mu'(P)$, так что первый (объемный) член отрицателен. Выражение (2) описывает, можно сказать, потенциальный барьер, преодолеваемый при образовании устойчивого зародыша. Оно имеет максимум при значении

$$r=r_{\text{кр}}=\frac{2\alpha v'}{\mu(P)-\mu'(P)},$$

отвечающем критическому размеру зародыша. При $r<r_{\text{кр}}$ энергетически выгодно уменьшение $r$ и зародыш рассасывается; при $r>r_{\text{кр}}$ выгодно увеличение $r$ и зародыш растет[1]).

## § 163. Невозможность существования фаз в одномерных системах

Принципиальный интерес имеет вопрос о возможности существования различных фаз в одномерных (линейных) системах, т. е. системах, в которых частицы расположены вблизи некоторой линии. Следующие соображения позволяют дать на этот вопрос

[1]) Вычисление $R_{\min}$ при $r=r_{\text{кр}}$ приводит, разумеется, к полученной в тексте формуле (162,5), если заметить, что в рассматриваемых условиях $\mu(P)-\mu'(P)\approx(v-v')\,\delta P$.