

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 Ω_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 α — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкости и пара. Это изменение Ω_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 α 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): $R_{\min} = \Delta (E - T_0 S + P_0 V)$ или, поскольку процесс происходит в данном случае при постоянной температуре, равной температуре среды, $R_{\min} = \Delta (F + P_0 V)$. 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

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

(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 $R_{\min} = n[\mu'(P) - \mu(P)] + \alpha \xi$, 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 растет¹⁾.

§ 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 $\mu(P) - \mu'(P) \approx (v - v') \delta P$.

отрицательный ответ: термодинамическое равновесие между двумя однородными фазами, соприкасающимися в одной точке (и имеющими сколь угодно большие размеры — длину), оказывается невозможным (*Л. Д. Ландау*, 1950).

Для доказательства этого утверждения представим себе линейную систему, составленную из последовательно расположенных чередующихся отрезков двух различных фаз. Пусть Φ_0 — термодинамический потенциал этой системы без учета существования точек соприкосновения между различными фазами; другими словами, это есть термодинамический потенциал суммарных количеств обеих фаз вне зависимости от способа разбиения их на отдельные отрезки. Для учета же влияния указанных точек соприкосновения замечаем, что нашу систему можно формально рассматривать как «раствор» этих точек в обеих фазах. Если этот «раствор» слабый, то термодинамический потенциал Φ системы будет иметь вид

$$\Phi = \Phi_0 + n T \ln \frac{n}{eL} + n\psi,$$

где n — число точек соприкосновения на длине L . Отсюда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{L} + \psi.$$

Для достаточно малых «концентраций» n/L (т. е. небольшого числа отрезков различных фаз) $\ln(n/L)$ имеет большое по абсолютной величине отрицательное значение, так что и

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} < 0.$$

Таким образом, Φ уменьшается с увеличением n , а поскольку Φ должно стремиться к минимуму, то это значит, что n будет стремиться увеличиваться (до тех пор, пока производная $\partial \Phi / \partial n$ не сделается положительной). Другими словами, обе фазы будут стремиться перемешиваться в виде все уменьшающихся отрезков, т. е. вообще не смогут существовать как отдельные фазы.