

4. Решить предыдущую задачу для капли с начальным радиусом $a_0 = 0,1$ мм в предположении, что воздух насыщен водяными парами.

Решение. Введя в формулу (118.10) вместо плотности пара его давление, получим

$$m = \frac{4\pi D a \mu}{RT} [P_{\text{нас}}(a) - P_{\infty}].$$

По формуле Томсона (118.3), если в ней в знаменателе пренебречь $v_{ж}$, получим

$$P_{\text{нас}} - P_{\infty} = \frac{2\sigma \rho_{п}}{a \rho_{ж}} = \frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_{п}}{\rho_{ж}}. \text{ Это дает}$$

$$m = \frac{8\pi D \mu \sigma \rho_{\infty}}{RT \rho_{ж}}.$$

Величина m не зависит от размеров капли, а потому

$$t = \frac{\frac{4\pi}{3} \rho_{ж} a_0^3}{m} = \frac{RT \rho_{ж}^3 a_0^3}{6D \mu \sigma \rho_{\infty}} \approx 225 \text{ часов.}$$

§ 119. Метастабильные состояния

1. Теперь легко понять, почему можно перегреть жидкость даже при наличии в ней пузырьков какого-либо газа или пара самой жидкости. Для перегревания необходимо только, чтобы пузырьки были достаточно малы. Допустим, что пузырек настолько мал, что давление насыщенного пара внутри него значительно ниже соответствующего давления пара над плоской поверхностью при той же температуре. Если пузырек состоит из пара, то он будет сжат гидростатическим давлением окружающей жидкости и в конце концов исчезнет даже в том случае, когда температура жидкости заметно превышает температуру кипения. Если же пузырек газовый, то по той же причине он не может увеличиваться в объеме за счет испарения жидкости. Отсюда следует, что слишком малые пузырьки, как зародыши парообразной фазы, не эффективны. Для того, чтобы жидкость при заданной температуре закипела, необходимо, чтобы размеры пузырьков были не меньше определенного предела.

2. Совершенно так же обстоит дело с пересыщенным паром. Это тоже метастабильное состояние вещества. На изотерме Ван-дер-Ваальса ему соответствует участок AG (см. рис. 133). Давление пересыщенного пара P больше давления насыщенного пара при той же температуре. Допустим, что в пересыщенном паре образовались капельки жидкости, например из-за тепловых флуктуаций. Если их размеры меньше определенного предела, то они испарятся. Действительно, давление пара, находящегося в равновесии с жидкой каплей, тем больше, чем меньше ее радиус. Если это давление превосходит P , то капля будет испаряться и в конце концов исчезнет. Такие малые капли, как центры конденсации, неэффективны. Капля будет расти, а следовательно, пар конденсироваться в жид-

кость, если равновесное давление пара над ее поверхностью меньше давления окружающего пересыщенного пара. Это имеет место для достаточно больших капель. Наличие пыли или других мелких частиц в пересыщенном паре способствует конденсации. Дело в том, что капелька жидкости, образовавшаяся на пылинке, не будет иметь сферическую форму. Ее форма определяется формой и размерами самой пылинки. Ввиду этого кривизна поверхности капли, даже при очень малых размерах последней, может быть невелика. Такие капли являются эффективными центрами конденсации.

Еще более эффективными центрами конденсации являются электрически заряженные частицы или ионы. Когда проводящий шар заряжен электричеством, то электрические заряды, отталкиваясь друг от друга, располагаются на его поверхности. Но и находясь на поверхности, они продолжают отталкиваться. Таким образом, на поверхностные заряды действуют силы, направленные наружу шара. Такие силы, как это будет показано в учении об электрических явлениях, действуют и на границе заряженного диэлектрического шара, если даже заряды располагаются не на поверхности, а по объему шара. Эти выталкивающие силы существуют и в случае заряженной капли. Они направлены противоположно силам лапласова капиллярного давления, обусловленного кривизной поверхности капли. Таким образом, влияние заряда капли эквивалентно уменьшению поверхностного натяжения. Вследствие этого давление насыщенного пара над заряженной каплей меньше, чем над незаряженной тех же размеров. Этим и объясняется, почему заряд капли способствует конденсации пара.

3. Пересыщенный водяной пар, как это подробно было выяснено в § 115, можно получить быстрым адиабатическим расширением влажного воздуха. Этот принцип используется в одном из основных приборов ядерной физики и физики элементарных частиц — камере Вильсона. Камера Вильсона представляет собой герметически замкнутый объем, заполненный неконденсирующимся газом (гелий, аргон, азот и пр.) и насыщенными парами некоторых жидкостей (вода, этиловый спирт и пр.). Одна из стенок камеры делается подвижной (в виде поршня или упругой диафрагмы), что позволяет менять величину рабочего объема камеры. При адиабатическом расширении в рабочем объеме создается пересыщенный пар жидкости. Он не конденсируется, пока нет центров конденсации. Если, однако, через пар пролетает заряженная частица, то на своем пути она создает много ионов, на которых пересыщенный пар конденсируется в виде маленьких капелек, достигающих видимых размеров. Получаются цепочки капелек, расположенные вдоль траектории ионизирующей частицы. Они называются *треками*. Их можно осветить и сфотографировать. Изучение параметров трека (его длины, кривизны в магнитном

поле, отклонения от прямолинейности за счет многократного рассеяния ионизирующей частицы, количества капель на единице длины трека и т. д.) дает возможность делать заключения о природе и свойствах пролетающих частиц.

4. Явление перегрева жидкости также используется для наблюдения следов ионизирующих частиц. На нем основано устройство *пузырьковой камеры*, сконструированной Д. А. Глезером в 1952 г. Жидкость в пузырьковой камере сначала находится при температуре, превышающей температуру кипения. От закипания она удерживается высоким давлением, передаваемым на поршень или упругую мембрану, соприкасающуюся с жидкостью. Для приведения камеры в рабочее состояние внезапно понижают давление. Тогда жидкость оказывается перегретой и в течение короткого времени может находиться в этом метастабильном состоянии. Если в это время через камеру пролетит ионизирующая частица, то она вызовет резкое вскипание жидкости в узкой области вдоль траектории частицы. В результате путь частицы будет отмечен цепочкой пузырьков пара. Явление можно объяснить тем, что ионизирующая частица теряет на своем пути энергию, переходящую главным образом в тепло. А так как жидкость перегрета, то этого добавочного тепла достаточно для интенсивного образования пузырьков пара на пути частицы. Одним из важнейших преимуществ пузырьковой камеры является высокая плотность рабочего вещества. Это дает возможность получать большое количество взаимодействий частицы с ядрами рабочего вещества. В качестве жидкостей в пузырьковой камере применяются жидкий водород, жидкий пропан, фреоны, жидкий гелий, CO_2 и т. д.

5. Перегретой жидкостью и пересыщенным паром не исчерпывается многообразие метастабильных состояний вещества. Другими примерами являются *переохлажденные жидкости* и различные кристаллические модификации твердых тел. Возьмем, например, воду, очищенную от посторонних вкраплений, и будем охлаждать ее при постоянном давлении и без сотрясений. Вода останется жидкой, если даже ее температура достигнет -10°C и ниже. Если, однако, в такую воду бросить кристаллики льда (играющие роль зародышей кристаллической фазы) или встряхнуть сосуд, в котором она находится, то происходит быстрое затвердевание, причем температура резко поднимается до 0°C . Жидкость, охлажденная до температуры ниже температуры затвердевания, называется *переохлажденной жидкостью*. Она является менее устойчивой фазой, чем кристаллическая фаза при той же температуре и давлении. Поэтому, если жидкость не очищена от посторонних вкраплений, способных выполнять функции зародышей кристаллической фазы, то переохлаждения не наблюдается. При охлаждении жидкости кристаллизация начинается при температуре плавления, соответствующей тому давлению, под которым находится жид-

кость. (Это не совсем точно, так как температура кристаллизации зависит от размеров и вида зародышей.)

Скорость кристаллизации переохлажденной жидкости при наличии в ней зародышей сильно зависит от температуры. При понижении температуры за точку кристаллизации скорость кристаллизации сначала растет, достигает максимума, а затем падает. При очень больших переохлаждениях скорость кристаллизации делается практически равной нулю. При достаточно больших переохлаждениях начинается самопроизвольное образование зародышей. Скорость этого процесса также сначала растет с понижением температуры, достигает максимума и стремится к нулю при дальнейшем понижении температуры. Обычно максимум скорости самопроизвольного образования зародышей находится при более низкой температуре, чем максимум скорости кристаллизации.

Переохлажденными жидкостями являются расплавленный сахар и мед. Здесь скорость кристаллизации очень мала. Однако процесс кристаллизации происходит, хотя и медленно. Мед и варенье с течением времени «засахариваются», т. е. переходят в кристаллическую модификацию. Многие тела, которые в обиходе называются твердыми, не обладают внутренней кристаллической структурой. Их лучше рассматривать как сильно переохлажденные жидкости. Таковы асфальт, сапожный вар, стекло, различные пластмассы и пр. Истинно твердыми телами являются только кристаллы. В стекле переохлаждение настолько сильное, что практически нет ни образования зародышей, ни кристаллизации на существующих зародышах. Однако даже и здесь процесс кристаллизации идет, хотя и очень медленно. Он приводит к тому, что по истечении десятков лет стекло может стать мутным («*растекловывание*» стекла).

Ярким примером, иллюстрирующим роль зародышей в полиморфных превращениях, может служить явление, известное под названием «*оловянной чумы*». Существуют две модификации твердого олова — обычное, или белое, олово и порошкообразное, или серое, олово. При атмосферном давлении эти модификации находятся в равновесии при температуре 18°C . Выше 18°C более устойчиво белое олово, ниже 18°C — серое. После сильного мороза при потеплении оловянные предметы, если в них есть подходящий зародыш, могут рассыпаться в порошок. Это явление и называется «оловянной чумой». Оно очень редкое, так как обычно таких зародышей нет, самопроизвольно они образуются только при очень низких температурах. Зародыши недействительны, пока стоит сильный мороз, ввиду ничтожной скорости превращения. Но при потеплении скорость превращения сильно возрастает, и оловянный предмет рассыпается в порошок. Скорость превращения белого олова в серое (при наличии зародыша последнего) максимальна около 0°C и быстро спадает при более низких температурах.

Иногда после суровой зимы при потеплении наблюдались «эпидемии» оловянной чумы. Такое явление произошло, например, в конце прошлого века в Петербурге. На одном из складов военного обмундирования находился большой запас солдатских пуговиц, которые в то время изготовлялись из белого олова. Склад не отапливался, пуговицы «простудились» и «заболели оловянной чумой». Сначала слегка потемнели несколько пуговиц. Пуговицы быстро теряли блеск и через несколько дней рассыпались в порошок. «Заболевшие» пуговицы «заражали» своих соседей из белого олова. Болезнь распространялась быстро, как чума. В несколько дней горы блестящих оловянных пуговиц превратились в бесформенную кучу серого порошка.

Оловянная чума явилась одной из основных причин гибели антарктической экспедиции Роберта Скотта (1868—1912): разрушились банки с горючим, полярники остались без горячей пищи. Достигнув южного полюса, они уже не смогли вернуться на свою базу.

ЗАДАЧА

При прохождении через перегретую жидкость ионизирующей частицы вдоль ее траектории образуются мельчайшие пузырьки пара. Те из пузырьков, радиус которых больше «критического радиуса» $R_{кр}$, быстро вырастают до видимых размеров, а пузырьки меньших размеров захлопываются силами поверхностного натяжения. Определить $R_{кр}$ для жидкого пропана (C_3H_8), если в камере он находится под давлением $P_{ж} = 5$ атм и температуре $T = 328$ К. Давление насыщенного пара пропана при этой температуре $P_{п} = 15$ атм, поверхностное натяжение пропана $\sigma = 4,46$ дин·см⁻¹.

Ответ. $R_{кр} = \frac{2\sigma}{P_{п} - P_{ж}} = 9 \cdot 10^{-7}$ см. Легко показать, что в рассматриваемой задаче влияние кривизны поверхности пузырька на давление насыщенного пара несущественно.

§ 120. Фазовые превращения второго рода

1. Каждое фазовое превращение сопровождается скачкообразными изменениями каких-то величин, характеризующих свойства вещества. Удельный термодинамический потенциал $\varphi(T, P)$ остается непрерывным при любых превращениях (см. § 112). Однако его производные могут испытывать разрыв непрерывности. *Фазовые превращения, при которых первые производные функции $\varphi(T, P)$ меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями первого рода. Фазовые превращения, при которых первые производные той же функции остаются непрерывными, а вторые производные меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями второго рода.*

Рассмотрим сначала фазовые превращения первого рода. Так как

$$s = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T, \quad (120.1)$$