

УДК 532.613.2+548.51

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ НА СВОЙСТВА ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ

© 2000 г. Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков

Институт теплофизики, Уральское отделение Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Поступила в редакцию 01.09.98 г.

Поверхностное натяжение σ , адсорбция и параметры Толмена представлены в виде рядов по кривизне межфазной поверхности s . Для адсорбции и параметров Толмена разложения ограничиваются линейными по s членами, для поверхностного натяжения – квадратичным. С использованием теории капиллярности Ван-дер-Ваальса коэффициенты разложений выражены через характеристики плоской межфазной поверхности. Проанализирована зависимость $\sigma(s)$ зародышей новой фазы при заходе в метастабильную область вдоль линии постоянной концентрации и линии, на которой свойства искривленной межфазной поверхности в бинарном растворе изоморфны однокомпонентной системе. Для флюида Ван-дер-Ваальса результаты разложений сопоставляются с данными прямых численных расчетов. Показана широкая (по значениям кривизны) область применимости полученных формул. Это позволяет использовать их в теории гомогенной нуклеации для определения работы образования критического зародыша.

ВВЕДЕНИЕ

Наличие дополнительной степени свободы в бинарном растворе по сравнению с однокомпонентными системами приводит не только к усложнению описания структуры межфазной области, но и к качественно новым результатам. Это было продемонстрировано в работе [1] путем численных расчетов свойств зародышей новой фазы в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса на примере ван-дер-ваальсовского флюида. В работах [2, 3] было получено новое приближение для размерной зависимости поверхностного натяжения однокомпонентных систем, которое имеет более широкую область применимости при кривизне межфазной поверхности s , чем известное уравнение Толмена. Развиваемый подход основан на разложении поверхностного натяжения, параметра Толмена и других характеристик межфазной поверхности по степеням ее кривизны. Коэффициенты разложений при этом выражаются через параметры плоской межфазной поверхности. Здесь мы даем обобщение подхода [2, 3] на бинарные растворы. Область применения полученных результатов не ограничивается только ван-дер-ваальсовским флюидом.

РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

В рамках теории Ван-дер-Ваальса приращение большого термодинамического потенциала при образовании в бинарной изотропной системе сферической неоднородности может быть представлено в виде [4]

$$\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\} = 4\pi \int_0^\infty \left(\Delta\omega + \sum_{i,j=1}^2 \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} \right) r^2 dr, \quad (1)$$

$$\Delta\omega = p' - p(\rho_1, \rho_2) + \sum_{i=1}^2 \rho_i [\mu_i(\rho_1, \rho_2) - \mu_i'], \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности компонентов, p и μ – давление и химический потенциал, κ_{ij} – матрица коэффициентов влияния. Здесь и далее один штрих относится к исходной метастабильной фазе, два штриха – к зарождающейся фазе. В работе [1] было показано, что при выполнении условия

$$\kappa_{12} = \sqrt{\kappa_{11}\kappa_{22}} \quad (3)$$

свойства зародышей бинарного раствора могут проявлять подобие со свойствами зародышей однокомпонентной системы. Использование отличных от (3) комбинационных правил ($\kappa_{12} < \sqrt{\kappa_{11}\kappa_{22}}$) не приводит к качественному изменению свойств зародышей бинарного раствора, однако существенно усложняет расчеты. Если матрица коэффициентов влияния удовлетворяет условию (3), то выражение (1) принимает более простой вид

$$\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\} = 4\pi \int_0^\infty \left[\Delta\omega + \kappa_{11} \left(\frac{d\rho_0}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr, \quad (4)$$

$$\rho_0 = \rho_1 + \gamma\rho_2, \quad \gamma = \sqrt{\kappa_{22}/\kappa_{11}}. \quad (5)$$

Распределение плотностей $\rho_i(r)$ ($i = 0, 1, 2$) в критической конфигурации находится решением си-

стемы уравнений Эйлера для функционала (4), которая сводится к одному дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2 \rho_0}{dr^2} + \frac{2d\rho_0}{r dr} = \frac{\mu_1 - \mu'_1}{2\kappa_{11}} \quad (6)$$

с граничными условиями $\rho_0 \rightarrow \rho'_0$ при $r \rightarrow \infty$, $d\rho_0/dr \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$, и одному алгебраическому уравнению

$$\gamma(\mu_1 - \mu'_1) = (\mu_2 - \mu'_2). \quad (7)$$

Работа образования критического зародыша при этом равна

$$W = \min \max \Delta \Omega \{ \rho_1, \rho_2 \}. \quad (8)$$

Согласно методу разделяющих поверхностей Гиббса [5], при образовании зародыша радиусом R выражение для W может быть представлено в виде

$$W = 4\pi R^2 \sigma + (p' - p'') 4\pi R^3 / 3. \quad (9)$$

Решая систему уравнений (4), (8), (9) относительно поверхностного натяжения, имеем

$$\sigma = \int_0^R [p'' - p] \frac{r^2}{R^2} dr + \int_R^\infty [p' - p] \frac{r^2}{R^2} dr + \int_0^\infty \left[\rho_0 (\mu_1 - \mu'_1) + \kappa_{11} \left(\frac{d\rho_0}{dr} \right)^2 \right] \frac{r^2}{R^2} dr. \quad (10)$$

Соотношения (10), (6) и (7) в приближении (3) определяют величину поверхностного натяжения бинарного раствора на искривленной границе раздела фаз.

При малой кривизне разделяющей поверхности σ может быть представлено в виде ряда по величине $c = 1/R$, в котором первый член разложения есть поверхностное натяжение на плоской межфазной границе. Ограничиваясь квадратичными по c членами, имеем

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 c + \sigma_2 c^2. \quad (11)$$

Для нахождения коэффициентов $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ вслед за авторами [6] введем новую переменную $z = r - R$ и разложим входящие в выражения (6), (7) и (10) величины в ряды Тейлора:

$$1/r = c - zc^2 + z^2 c^3 + \dots, \quad (12)$$

$$\rho_i = \rho_{i,0} + \rho_{i,1} c + \rho_{i,2} c^2 / 2 + \rho_{i,3} c^3 / 6 + \dots, \quad (13)$$

$$i = 0, 1, 2,$$

$$\mu_i = \mu_{i,0} + \mu_{i,1} c + \mu_{i,2} c^2 / 2 + \mu_{i,3} c^3 / 6 + \dots, \quad (14)$$

$$i = 1, 2,$$

$$p = p_0 + p_1 c + p_2 c^2 / 2 + p_3 c^3 / 6 + \dots \quad (15)$$

Используя разложения (12)–(14), из (6) получаем систему уравнений для функций $\rho_{0,i}(z)$

$$\frac{d^2 \rho_{0,0}}{dz^2} = \frac{\mu_{1,0} - \mu'_{1,0}}{2\kappa_{11}}, \quad (16)$$

$$\frac{d^2 \rho_{0,1}}{dz^2} + 2 \frac{d\rho_{0,0}}{dz} = \frac{\mu_{1,1} - \mu'_{1,1}}{2\kappa_{11}}, \quad (17)$$

$$\frac{d^2 \rho_{0,2}}{dz^2} + 4 \frac{d\rho_{0,1}}{dz} - 4z \frac{d\rho_{0,0}}{dz} = \frac{\mu_{1,2} - \mu'_{1,2}}{2\kappa_{11}}, \quad (18)$$

$$\frac{d^2 \rho_{0,3}}{dz^2} + 6 \frac{d\rho_{0,2}}{dz} -$$

$$- 12z \frac{d\rho_{0,1}}{dz} + 12z^2 \frac{d\rho_{0,0}}{dz} = \frac{\mu_{1,3} - \mu'_{1,3}}{2\kappa_{11}},$$

а из (7) – соотношения

$$\gamma(\mu_{1,i} - \mu'_{1,i}) = \mu_{2,i} - \mu'_{2,i}, \quad i = 0, 1, 2, 3. \quad (20)$$

Интегрирование (16) с учетом (20) дает

$$\kappa_{11} \left(\frac{d\rho_{0,0}}{dz} \right)^2 = \Delta \omega(\rho_{1,0}, \rho_{2,0}) \equiv \Delta \omega_0. \quad (21)$$

Совместно с выражением (20) при $i = 0$ уравнение (21) определяет все одночастичные функции распределения $\rho_{i,0}(z)$ в плоском межфазном слое. Из (10), используя (13)–(15), (20) и (21), получаем выражения для коэффициентов разложения поверхностного натяжения (11)

$$\sigma_0 = 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,0}}{dz} \right)^2 dz, \quad (22)$$

$$\sigma_1 = 4\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,0}}{dz} \right)^2 z dz + \int_{-\infty}^0 (p'_1 - p_1) dz + \int_0^{\infty} (p'_1 - p_1) dz + \int_{-\infty}^{\infty} \left[\rho_{0,0} (\mu_{1,1} - \mu'_{1,1}) + \right. \quad (23)$$

$$\left. + \rho_{0,1} (\mu_{1,0} - \mu'_{1,0}) + 2\kappa_{11} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} \right] dz,$$

$$\sigma_2 = 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,0}}{dz} \right)^2 z^2 dz + 2 \int_{-\infty}^0 (p''_1 - p_1) z dz +$$

$$+ 2 \int_0^{\infty} (p''_1 - p_1) z dz + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 (p''_2 - p_2) dz +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (p_2' - p_2) dz + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\rho_{0,0} (\mu_{1,1} - \mu_{1,1}') + \right. \\
 & + \rho_{0,1} (\mu_{1,0} - \mu_{1,0}') + 2\kappa_{11} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} \left. \right] z dz + \quad (24) \\
 & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\rho_{00} (\mu_{1,2} - \mu_{1,2}') + \right. \\
 & + 2\rho_{0,1} (\mu_{1,1} - \mu_{1,1}') + \rho_{0,2} (\mu_{1,0} - \mu_{1,0}') \left. \right] dz + \\
 & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[2\kappa_{11} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,2}}{dz} + 2\kappa_{11} \left(\frac{d\rho_{0,1}}{dz} \right)^2 \right] dz.
 \end{aligned}$$

Здесь и далее пределы интегрирования по z раздвинуты на интервал $\pm\infty$. Допустимость этого обусловлена быстрым стремлением к постоянному значению функций $\rho_{i,j}(z)$ вдали от межфазной границы. При выводе (22)–(24) было учтено условие механического равновесия на плоской межфазной границе $p_0' = p_0''$.

Согласно термодинамическому выражению $dp = p_1 d\mu_1 + p_2 d\mu_2$, коэффициенты p_i в (15) связаны с коэффициентами $\mu_{i,j}$, $\rho_{i,j}$ разложений (13), (14) соотношениями

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \sum_{i=1}^2 \rho_{i,0} \mu_{i,1}, \quad p_2 = \sum_{i=1}^2 (\rho_{i,0} \mu_{i,2} + \rho_{i,1} \mu_{i,1}), \\
 p_3 &= \sum_{i=1}^2 (\rho_{i,0} \mu_{i,3} + 2\rho_{i,1} \mu_{i,2} + \rho_{i,2} \mu_{i,1}). \quad (25)
 \end{aligned}$$

Для координаты поверхности натяжения z_* при учете (22) и координат эквимолекулярных разделяющих поверхностей $z_{i,e}$ на плоской межфазной границе можно записать [6] выражения

$$z_* = \frac{2\kappa_{11}}{\sigma_0} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_0}{dz} \right)^2 z dz, \quad z_{i,e} = \frac{1}{\Delta\rho_{i,0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,0}}{dz} z dz, \quad (26)$$

$i = 0, 1, 2,$

где $\Delta\rho_{i,0} = \rho_{i,0}' - \rho_{i,0}''$. Тогда из (23), (24), учитывая уравнения (16), (17), а также (20), (25) и условие химического равновесия $\mu_{i,j}' = \mu_{i,j}''$, получаем

$$\sigma_1 = 2\sigma_0 z_* + \sum_{i=1}^2 \mu_{i,1}' \Delta\rho_{i,0} z_{i,e}, \quad (27)$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_2 &= J_1 + 2J_2 + J_3 - J_4 + \sigma_0 z_*^2 + \\
 &+ \sum_{i=1}^2 \left[\mu_{i,1}' \Delta\rho_{i,0} (2z_{i,e} - z_*) z_* + \right. \\
 &+ \left. \frac{z_*}{2} \mu_{i,1}' \Delta\rho_{i,1} + \frac{1}{2} \mu_{i,2}' \Delta\rho_{i,0} z_{i,e} \right]. \quad (28)
 \end{aligned}$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned}
 J_1 &= 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,0}}{dz} \right)^2 (z - z_*)^2 dz, \\
 J_2 &= \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{i,1}'}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,0}}{dz} (z - z_*)^2 dz, \\
 J_3 &= \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{i,1}'}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,1}}{dz} (z - z_*) dz, \\
 J_4 &= 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \rho_{0,1} dz.
 \end{aligned}$$

Связь между коэффициентами $\mu_{i,j}$ и $\rho_{i,j}$ можно найти, разлагая функции $\mu_i(\rho_1, \rho_2)$ в окрестности точки $(\rho_{1,0}, \rho_{2,0})$ в ряды Тейлора по переменным $\rho_1 - \rho_{1,0}$, $\rho_2 - \rho_{2,0}$. Используя разложение (13) и сопоставляя результаты разложений с (14), имеем

$$\begin{aligned}
 \mu_{i,1} &= \sum_{j=1}^2 \rho_{j,1} \frac{\partial \mu_{i,0}}{\partial \rho_{j,0}}, \\
 \mu_{i,2} &= \sum_{j=1}^2 \rho_{j,2} \frac{\partial \mu_{i,0}}{\partial \rho_{j,0}} + \sum_{j,l=1}^2 \rho_{j,1} \rho_{l,2} \frac{\partial^2 \mu_{i,0}}{\partial \rho_{j,0} \partial \rho_{l,0}}, \\
 \mu_{i,3} &= \sum_{j=1}^2 \rho_{j,3} \frac{\partial \mu_{i,0}}{\partial \rho_{j,0}} + 3 \sum_{j,l=1}^2 \rho_{j,1} \rho_{l,2} \frac{\partial^2 \mu_{i,0}}{\partial \rho_{j,0} \partial \rho_{l,0}} + \\
 &+ \sum_{j,l,k=1}^2 \rho_{j,1} \rho_{l,1} \rho_{k,1} \frac{\partial^3 \mu_{i,0}}{\partial \rho_{j,0} \partial \rho_{l,0} \partial \rho_{k,0}}. \quad (29)
 \end{aligned}$$

Умножая (17) на $d\rho_{0,0}/dz$ и интегрируя с учетом (29), получаем для коэффициентов $\mu_{i,1}'$ выражения

$$\Delta\rho_{i,0} \mu_{i,1}' = -2\sigma_0. \quad (30)$$

Аналогично, умножая (17) на $z d\rho_{0,0}/dz$, а (18) на $d\rho_{0,0}/dz$ и интегрируя, находим

$$4\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} dz = \sum_{i=1}^2 \mu_{i,1}' \Delta\rho_{i,0} z_{i,e} + 2\sigma_0 z_*, \quad (31)$$

$$\sum_{i=1}^2 (\mu'_{i,2} \Delta \rho_{i,0} + \mu'_{i,1} \Delta \rho_{i,1}) =$$

$$= -16\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} dz + 4\sigma_0 z_*. \quad (32)$$

Комбинируя (31) и (32), имеем

$$\sum_{i=1}^2 (\Delta \rho_{i,0} \mu'_{i,2} + \Delta \rho_{i,1} \mu'_{i,1} + 4\Delta \rho_{i,0} z_{i,e} \mu'_{i,1}) =$$

$$= -4\sigma_0 z_*. \quad (33)$$

И, наконец, с учетом (30) и (33) выражения (27), (28) принимают вид

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta \rho_{i,0} \delta_{i,0}. \quad (34)$$

$$\sigma_2 = J_1 + 2J_2 + J_3 - J_4 +$$

$$+ \sigma_0 z_*^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \mu'_{i,2} \Delta \rho_{i,0} \delta_{i,0}, \quad (35)$$

где $\delta_{i,0} = z_{i,e} - z_*$.

Таким образом, коэффициенты σ_0 , σ_1 и σ_2 могут быть выражены через характеристики плоской межфазной границы (см. уравнения (22), (34), (35)). Чтобы воспользоваться соотношениями (34) и (35), необходимо определить функции $\rho_{i,1}(z)$ (интегралы J_3 и J_4) и коэффициенты $\mu'_{i,1}$ и $\mu'_{i,2}$. Метод расчета функций $\rho_{i,1}(z)$ описан в приложении 1. Что касается коэффициентов разложения химического потенциала, то в однокомпонентной системе они однозначно определяются соотношениями (30) и (33) (точнее, их аналогами, которые получаются, если приравнять нулю плотность одного из компонентов). Для бинарного раствора соотношений (30), (33) оказывается недостаточно. При постоянстве температуры переход в метастабильное состояние ($\mu'_{i,0} \rightarrow \mu'_i$) бинарного раствора может быть произведен различными путями.

РАЗЛИЧНЫЕ ПУТИ ЗАХОДА В МЕТАСТАБИЛЬНУЮ ОБЛАСТЬ БИНАРНОГО РАСТВОРА

Конкретный способ перевода бинарного раствора в метастабильное состояние задается траекторией в пространстве двух его независимых переменных. В качестве таких переменных могут выступать плотности ρ_1 и ρ_2 , химические потенциалы μ_1 и μ_2 и т.д. Рассмотрим два пути захода в метастабильную область двухкомпонентной системы: заход вдоль линии, определяемой условием

$$x' = \rho'_2 / (\rho'_1 + \rho'_2) = \text{const}, \quad (36)$$

(x -заход) и вдоль линии

$$\gamma(\mu'_1 - \mu'_{1,0}) = (\mu'_2 - \mu'_{2,0}) \quad (37)$$

(β -заход). Первый из заходов (x -заход) представляет собой традиционный для эксперимента способ создания фазовой метастабильности в бинарной системе [7, 8]. Вторым, β -заход, интересен тем, что при выполнении условия (3) он позволяет рассматривать бинарный раствор как однокомпонентную систему с плотностью ρ_0 , химическим потенциалом μ_1 и коэффициентом влияния κ_{11} . При этом свойства зародышей двухкомпонентного раствора оказываются подобны свойствам зародышей чистых компонентов [1].

При выполнении условия (36) получаем

$$\rho'_{2,1} = \rho'_{1,1} x' / (1 - x'), \quad \rho'_{2,2} = \rho'_{1,2} x' / (1 - x'). \quad (38)$$

Используя равенства (29) и (38), нетрудно показать, что

$$\mu'_{1,1} = \mu'_{2,1} \zeta, \quad \text{где } \zeta = \left(\frac{\partial \mu_{1,0}}{\partial \rho} \right)_{x=x'} / \left(\frac{\partial \mu_{2,0}}{\partial \rho} \right)_{x=x'}, \quad (39)$$

а

$$\mu'_{1,2} = \mu'_{2,2} \zeta + \rho_1'^2 \xi,$$

где

$$\xi = \left(\frac{\partial^2 \mu_{1,0}}{\partial \rho^2} \right)_{x=x'} - \left(\frac{\partial^2 \mu_{2,0}}{\partial \rho^2} \right)_{x=x'} \zeta. \quad (40)$$

Здесь введена полная плотность бинарной системы $\rho = \rho_1 + \rho_2$, $\rho_1 = \rho_{1,1} + \rho_{2,1}$. Соотношения (39) и (40) с учетом (30) и (33) дают

$$\mu'_{2,1} = \frac{-2\sigma_0}{\Delta \rho_{1,0} \zeta + \Delta \rho_{2,0}},$$

$$\mu'_{2,2} = - \frac{\rho_1'^2 \Delta \rho_{1,0} \xi + \sum_{i=1}^2 \Delta \rho_{i,1} \mu'_{i,1} + 4 \sum_{i=1}^2 \Delta \rho_{i,0} \mu'_{i,1} \delta_{i,0}}{\Delta \rho_{1,0} \zeta + \Delta \rho_{2,0}}.$$

При β -заходе, используя разложение (14), получаем

$$\gamma \mu'_{1,1} = \mu'_{2,1}, \quad \gamma \mu'_{1,2} = \mu'_{2,2}.$$

Изоморфизм бинарного раствора с однокомпонентной системой проявляется в том, что соотношения (30), (33), интегралы J_2 , J_3 и коэффициенты σ_1 , σ_2 подобны полученным для однокомпонентной системы [3]

$$\Delta \rho_{0,0} \mu'_{1,1} = -2\sigma_0,$$

$$\Delta \rho_{0,0} \mu'_{1,2} = -\Delta \rho_{0,1} \mu'_{1,1} - 4\mu'_{1,1} \Delta \rho_{0,0} z_{0,e} - 4\sigma_0 z_*,$$

$$J_2 = \frac{\mu'_{1,1}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,0}}{dz} \right)^2 dz, \quad J_3 = \frac{\mu'_{1,1}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,1}}{dz} \right)^2 dz,$$

$$\sigma_1 = -2\sigma_0\delta_{0,0},$$

$$\sigma_2 = J_1 + 2J_2 + J_3 - J_4 +$$

$$+ \sigma_0 \frac{\Delta\rho_{0,1}}{\Delta\rho_{0,0}} \delta_{0,0} + 3\sigma_0 \delta_{0,0}^2 + \sigma_0 z_{0,e}^2.$$

АДСОРБЦИЯ И ПАРАМЕТРЫ ТОЛМЕНА

Для абсолютной Γ_i и относительной $\Gamma_{2(1)}$ адсорбции имеем [9]

$$\Gamma_i = -\delta_i(1 + \delta_i c + \delta_i^2 c^2 / 3) \Delta\rho_i, \quad (41)$$

$$\delta_i = R_{i,e} - R_*, \quad i = 1, 2,$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\delta_{2(1)}(1 + \delta_{2(1)}/R_{1,e} + \delta_{2(1)}^2/3R_{1,e}^2) \Delta\rho_2, \quad (42)$$

$$\delta_{2(1)} = \delta_2 - \delta_1,$$

где $R_{i,e}$ – радиусы эквимолекулярных разделяющих поверхностей, R_* – радиус поверхности натяжения. По аналогии с однокомпонентной системой будем называть δ_i параметром Толмена i -го компонента. Разлагая величины δ_i в ряды по кривизне c , с точностью до линейных членов имеем

$$\delta_i = \delta_{i,0} + \delta_{i,1}c, \quad i = 1, 2, 2(1), \quad (43)$$

$$\Gamma_i = \Gamma_{i,0} + \Gamma_{i,1}c =$$

$$= -\delta_{i,0} \Delta\rho_{i,0} - [(\delta_{i,1} + \delta_{i,0}^2) \Delta\rho_{i,0} + \delta_{i,0} \Delta\rho_{i,1}]c, \quad (44)$$

$$i = 1, 2,$$

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_{2(1),0} + \Gamma_{2(1),1}c = -\delta_{2(1),0} \Delta\rho_{2,0} -$$

$$- [(\delta_{2(1),1} + \delta_{2(1),0}^2) \Delta\rho_{2,0} + \delta_{2(1),0} \Delta\rho_{2,1}]c, \quad (45)$$

где $\delta_{i,0} = z_{i,e} - z_*$ – параметр Толмена i -го компонента на плоской границе раздела фаз. Значения $\delta_{i,1}$ можно наиболее просто получить, если воспользоваться определением радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности

$$R_{i,e} = \left[\frac{3}{\Delta\rho_i} \int_0^{\infty} (\rho'_i - \rho_i) r^2 dr \right]^{1/3}. \quad (46)$$

Разбивая в (46) интеграл на два (первый от 0 до R , второй от R до $+\infty$), имеем

$$R_{i,e} =$$

$$= R \left\{ 1 + \frac{3c}{\Delta\rho_i} \left[\int_0^R (\rho''_i - \rho_i) \frac{r^2}{R^2} dr + \int_R^{\infty} (\rho'_i - \rho_i) \frac{r^2}{R^2} dr \right] \right\}^{1/3}. \quad (47)$$

Используя разложение (13), запишем (47) в виде

$$R_{i,e} = R + z_{i,e} +$$

$$+ \frac{c}{\Delta\rho_{i,0}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,0}}{dz} (z - z_{i,e})^2 dz + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,1}}{dz} (z - z_{i,e}) dz \right] + \dots,$$

откуда при $R = R_*$ следует равенство

$$\delta_{i,1} = \frac{1}{\Delta\rho_{i,0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,0}}{dz} (z - z_{i,e})^2 dz + \quad (48)$$

$$+ \frac{1}{\Delta\rho_{i,0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{i,1}}{dz} (z - z_{i,e}) dz.$$

Помимо размерной зависимости параметров Толмена и адсорбции выражение (48) позволяет рассчитать коэффициент σ_2 , если в качестве разделяющей поверхности используется поверхность натяжения (см. приложение 2).

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Численные расчеты выполнены для ван-дер-ваальсовского флюида, уравнение состояния которого имеет вид

$$\tilde{p} = 8\tilde{T}\tilde{\rho} / [3 - b(x)\tilde{\rho}] - 3a(x)\tilde{\rho}^2,$$

где

$$a(x) = (1 + \zeta_a x)^2, \quad b(x) = (1 + \zeta_b x)^2,$$

а $\tilde{p} = p/p_{1,c}$, $\tilde{T} = T/T_{1,c}$ и $\tilde{\rho} = (\rho_1 + \rho_2)/\rho_{1,c}$ – приведенные к параметрам критической точки первого компонента давление, температура и полная плотность; $x = \rho_2/(\rho_1 + \rho_2)$ – концентрация второго компонента. Индивидуальные параметры раствора имели следующие значения: $\zeta_a = -0.15$, $\zeta_b = 0$. Модельный флюид при этом является раствором типа аргон – криптон.

На рис. 1 показаны зависимости σ от радиуса кривизны поверхности натяжения R_* для капелек жидкости при двух рассмотренных выше путях захода в метастабильную область. Расчеты выполнены прямым интегрированием уравнений (6), (7), (10) (кривые 1, 3) и по приближенной формуле (11) с использованием соотношений (22), (34) и (35) (кривые 2, 4). Представленные данные относятся к раствору с концентрацией жидкой фазы на бинадали $x_{liq} = 50\%$ и температурой $\tilde{T} = 0.9\tilde{T}_c$, где $\tilde{T}_c(x_{liq}) = a(x_{liq})/b(x_{liq})$. При β -заходе зависимости $\sigma(R_*)$ раствора и чистых компонентов подобны и имеют максимум. При x -заходе для капелек жидкости в растворе максимум исчезает (рис. 1). Для пузырьков пара x -заход характеризуется обратной ситуацией: в чистых веществах максимума нет, в растворе он появляется [1]. В любом случае при 5%-ном отклонении поверх-

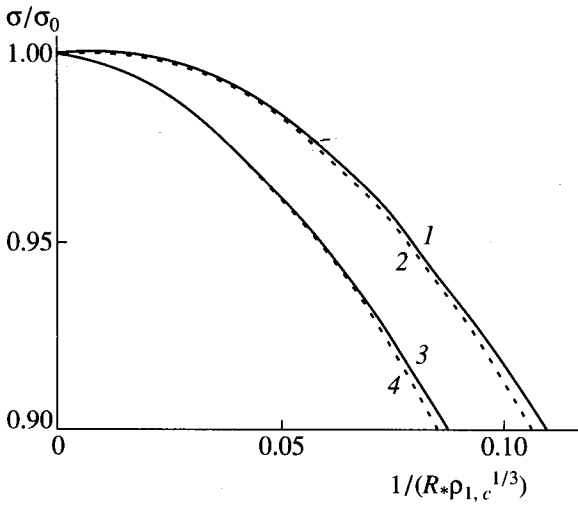


Рис. 1. Размерная зависимость поверхностного натяжения. 1, 2 – β-заход, 3, 4 – α-заход.

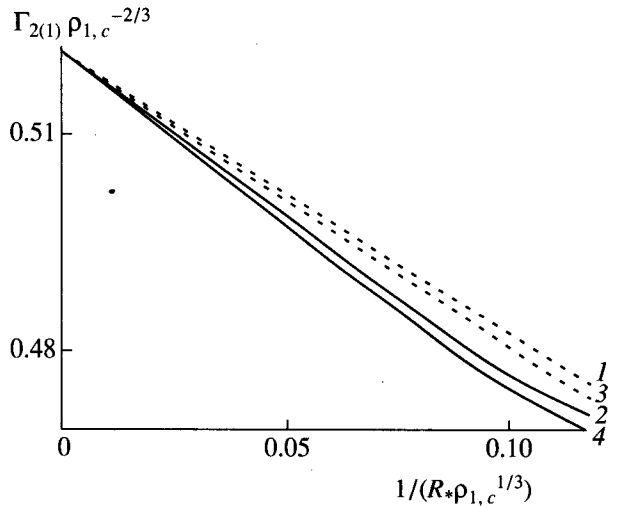


Рис. 2. Размерная зависимость относительной адсорбции. 1, 2 – β-заход, 3, 4 – α-заход.

ностного натяжения от своего плоского предела погрешность определения σ по формуле (11) не превышает 0.2%. Последнее позволяет использовать полученные выражения в кинетической теории гомогенной нуклеации при определении работы образования критического зародыша.

Относительная адсорбция $\Gamma_{2(1)}$ для капелек жидкости приведена на рис. 2, где сопоставлены значения $\Gamma_{2(1)}$ для двух путей захода в метастабильную область и двух способов расчета адсорбции; по строгому соотношению (42) (кривые 2, 4) и по приближенному уравнению (45) (кривые 1, 3).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РАСЧЕТ ФУНКЦИЙ $\rho_{i,1}(z)$

Выражения (5), (20), (29) представляют систему уравнений для функций $\rho_{i,1}$, решая которую, находим

$$\rho_{1,1} = \left[\rho_{0,1} \left(\frac{d\mu_{2,0}}{d\rho_{2,0}} - \gamma \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{2,0}} \right) + \gamma^2 \mu'_{1,1} - \right. \\ \left. - \gamma \mu'_{2,1} \right] / \left[\gamma^2 \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{1,0}} + \frac{d\mu_{2,0}}{d\rho_{2,0}} - 2\gamma \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{2,0}} \right], \\ \rho_{2,1} = \left[\rho_{0,1} \left(\gamma \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{1,0}} - \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{2,0}} \right) - \gamma \mu'_{1,1} + \right. \\ \left. + \mu'_{2,1} \right] / \left[\gamma^2 \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{1,0}} + \frac{d\mu_{2,0}}{d\rho_{2,0}} - 2\gamma \frac{d\mu_{1,0}}{d\rho_{2,0}} \right].$$

Первый интеграл уравнения (17) имеет вид

$$2\kappa_{11} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} - (\mu_{1,0} - \mu'_{1,0})\rho_{0,1} = \varphi(\rho_{0,0}), \quad (49)$$

$$\varphi(\rho_{0,0}) = (-4h\sqrt{\kappa_{11}}) \int_{\rho_{0,0}}^{\rho_{0,0}} \sqrt{\Delta\omega_0} d\rho_{0,0} - \quad (50)$$

$$- \mu'_{1,1}(\rho_{1,0} - \rho''_{1,0}) - \mu'_{2,1}(\rho_{2,0} - \rho''_{2,0}).$$

Здесь $h = +1$ для пузырька ($\rho''_0 < \rho'_0$) и $h = -1$ для капельки ($\rho''_0 > \rho'_0$). Разделив уравнение (49) на $2\kappa_{11}(d\rho_{0,0}/dz)^2$ и учитывая равенство (21), имеем

$$\frac{d\rho_{0,1}}{d\rho_{0,0}} = \frac{1}{2} \frac{\mu_{1,0} - \mu'_{1,0}}{\Delta\omega_0} \rho_{0,1} + \frac{1}{2} \frac{\varphi}{\Delta\omega_0}. \quad (51)$$

Отсюда следует, что функция $\rho_{0,1}(z)$ может быть представлена в виде

$$\rho_{0,1} = \rho_{pa} + C\sqrt{\Delta\omega_0}, \quad (52)$$

где ρ_{pa} – частное решение дифференциального уравнения (51), C – произвольная константа интегрирования, значение которой зависит от выбора положения разделяющей поверхности R . В случае, когда за разделяющую поверхность принимается поверхность натяжения $R = R_*$, константа $C = C_*$ может быть найдена из соотношения Лапласа

$$p'' - p' = 2\sigma_*/R_*, \quad (53)$$

где $\sigma_* = \sigma(R_*)$. Используя разложения (11) и (15), записанные для поверхности натяжения $c_* = 1/R_*$, из (53) в третьем порядке по кривизне имеем

$$p''_3 - p'_3 = 12\sigma_{*2}. \quad (54)$$

Выразим величину $p''_3 - p'_3$ из уравнений Эйлера (16)–(19). Для этого умножим (17) на $z^2 d\rho_{0,0}/dz$, (18) на $z d\rho_{0,0}/dz$, (19) на $d\rho_{0,0}/dz$ и проинтегрируем

полученные соотношения. После несложных преобразований получаем

$$J_5 = 4\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} (z - z_*) dz = J_1 + J_2 - J_4, \quad (55)$$

$$2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,2}}{dz} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} dz + 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,1}}{dz} \right)^2 dz =$$

$$= 2J_5 - 2J_1 + J_3 + J_4 + 2\sigma_0 z_*^2 + \quad (56)$$

$$+ z_* \sum_{i=1}^2 \left(2\mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0} z_{i,e} + \frac{\mu'_{i,1}}{2} \Delta\rho_{i,1} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \mu'_{i,2} \Delta\rho_{i,0} \delta_{i,0},$$

$$\frac{p_3'' - p_3'}{12} = 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,2}}{dz} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} dz + 2\kappa_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\rho_{0,1}}{dz} \right)^2 dz - \quad (57)$$

$$- J_5 + J_1 - \sigma_0 z_*^2 - z_* \sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0} z_{i,e}.$$

Комбинируя соотношения (55)–(57), имеем для $p_3'' - p_3'$ равенство

$$\frac{p_3'' - p_3'}{12} = J_2 + J_3 + \sigma_0 z_*^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \mu'_{i,2} \Delta\rho_{i,0} \delta_{i,0} + \quad (58)$$

$$+ z_* \sum_{i=1}^2 \left(\mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0} z_{i,e} + \frac{\mu'_{i,1}}{2} \Delta\rho_{i,1} \right).$$

Подстановка равенств (35) и (58) при $z_* = 0$ в соотношение (54) с учетом (55) дает условие нормировки на C_* :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_{0,0}}{dz} \frac{d\rho_{0,1}}{dz} (z - z_*) dz = 0.$$

Откуда, используя (52), получаем

$$C_* = \frac{4}{\sigma_0} \int_{\rho_{0,0}'}^{\rho_{0,0}''} \frac{d\rho_{pa}}{d\rho_{0,0}} \sqrt{\Delta\omega_0} (z - z_*) d\rho_{0,0}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ТОЛМЕНА С ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ

В методе разделяющих поверхностей Гиббса дифференциальное уравнение, связывающее параметры Толмена с поверхностным натяжением бинарного раствора, записывается в виде [1]

$$\frac{1}{\sigma_*} \frac{d\sigma_*}{dc_*} = \frac{-2\Psi}{1 + 2\Psi c_*}, \quad (59)$$

$$\Psi = \left(\Gamma_1 \frac{d\mu'_1}{dc} + \Gamma_2 \frac{d\mu'_2}{dc} \right) / \left(\Delta\rho_1 \frac{d\mu'_1}{dc} + \Delta\rho_2 \frac{d\mu'_2}{dc} \right).$$

Раскладывая Ψ в ряд по c_*

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_{*1} c_* + \dots, \quad (60)$$

с учетом (41) получаем

$$\Psi_0 = \frac{\sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0} \delta_{i,0}}{\sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0}},$$

$$\Psi_{*1} = \frac{\sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0} (\delta_{i,1} + \delta_{i,0}^2)}{\sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0}} - \delta_{2(1),0} \frac{\mu'_{1,1} \mu'_{2,1} \Theta_p + \Delta\rho_{1,0} \Delta\rho_{2,0} \Theta_\mu}{\left(\sum_{i=1}^2 \mu'_{i,1} \Delta\rho_{i,0} \right)^2}, \quad (61)$$

где $\Theta_p = \Delta\rho_{1,1} \Delta\rho_{2,0} - \Delta\rho_{1,0} \Delta\rho_{2,1}$, $\Theta_\mu = \mu'_{1,2} \mu'_{2,1} - \mu'_{1,1} \mu'_{2,2}$. Подстановка разложения (60) в уравнение (59) и интегрирование дают

$$\sigma_1 = -2\sigma_0 \Psi_0, \quad \sigma_{*2} = 4\sigma_0 \Psi_0^2 - \sigma_0 \Psi_{*1}. \quad (62)$$

Используя (48) и (61), нетрудно убедиться, что выражения (35), (62) приводят к одному и тому же результату для коэффициента σ_{*2} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 99-02-16377.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1965.
2. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. // Доклады РАН 1998. Т. 363. № 6. С. 753.
3. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. № 1. С. 469.
4. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ "Наука", 1994. 374 с.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
6. Fisher M.P.A., Wortis M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6252.
7. Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. 264 с.
8. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 13. P. 5648.
9. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 333.