1990 ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Том 60, в. 7
1990 JOURNAL OF TECHNICAL PHYSICS Vol. 60, N 7

01; 03

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНЫХ ПОЛЕЙ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД I РОДА

Ю. Л. Долинский, Н. А. Яворовский

Показано, что если при фазовом переходе происходит изменение кинетических коэффициентов вещества, то при наличии соответствующих полей (токов) происходит перенормировка химического потенциала, ведущая к дестабилизации той фазы, которая имеет меньший кинетический коэффициент. Вместе с перенормировкой химического потенциала происходит «перенормировка» скрытой теплоты перехода и т. д. Основное внимание в работе уделяется расчету критических полей (токов), при которых фазовый переход жидкость—пар не может реализовываться как фазовый переход I рода. Показано различие критических полей относительно процессов кавитации и кипения. Найдена зависимость соответствующих полей от давления и температуры.

Введение

Исследование термодинамики фазового перехода жидкость—пар при воздействии сильных электрических полей и больших токах проводилось как на теоретическом, так и экспериментальном уровне [1–5]. Многообразие факторов, влияющих на характер фазового перехода, делает этот вопрос достаточно сложным. Тем не менее если отвлечься от различных гидродинамических аспектов, то можно выделить два основных механизма влияния поля. Первый — это изменение термодинамического давления, которое приводит к изменению температуры перехода, и второй — изменение работы образования зародыша. Каждый из этих механизмов носит самостоятельный характер, так как первый проявляет себя и тогда, когда зародыши не образуются вообще. Влияние изменения давления на сдвиг температуры фазового перехода может быть найдено на основе уравнения кривой фазового равновесия и не требует самостоятельного теоретического исследования. Более интересным представляется вопрос о зависимости работы образования зародыша новой фазы от величин электрического поля и тока, протекающего по жидкому проводнику. В принципе такие задачи рассматривались в работах [1–3]. Однако основное внимание здесь уделялось кинетике фазового перехода, а именно влиянию поля на скорость образования зародышей. В данной работе показано, что если при фазовом переходе происходит изменение кинетических коэффициентов вещества, то при наличии соответствующих полей (токов) происходит перенормировка химического потенциала, ведущая к дестабилизации той фазы, которая имеет меньший кинетический коэффициент. Вместе с перенормировкой химического потенциала происходит «перенормировка» скрытой теплоты перехода и т. д. Однако основное внимание в работе уделяется расчету критических полей, при которых фазовый переход жидкость—пар не может реализовываться как фазовый переход I рода. Показано различие величин таких критических полей относительно процессов кавитации и кипения.[1]

Работа состоит из двух разделов. В первом разделе исследуется влияние электростатического поля. Показано, что такое поле препятствует образованию

[1] Под кавитацией здесь понимается образование паровых зародышей в процессе растяжения жидкости, под кипением — образование их в процессе перегрева.

зародыша с меньшей величиной диэлектрической проницаемости ε_1. При этом существуют критические поля $E_c^P(T)$ и $E_c^T(P)$, начиная с которых переход жидкость—пар, если он сопровождается изменением диэлектрической проницаемости, не может реализовываться как переход I рода. Поле E_c^P, критическое относительно процесса растяжения, зависит от температуры, в то время как поле E_c^T, критическое относительно процесса перегрева жидкости, зависит от давления.

Во втором разделе исследуется влияние тока, протекающего в жидком проводнике. Показано, что если фазовый переход жидкость—пар сопровождается изменением проводимости проводника, то магнитное поле тока препятствует образованию зародышей меньшей проводимости. Начиная с определенных значений критических токов I_c^P и I_c^T фазовый переход I рода реализоваться не может.

1. Влияние электростатического поля на фазовый переход жидкость—пар

Рассмотрим жидкость, заполняющую межэлектродную область. Электроды будем считать плоскими и поддерживающимися при постоянной разности потенциалов. Предположим, что вдали от электродов формируется сферический зародыш, характерные размеры которого $a \ll d$, где d — расстояние между пластинами. Считая, что образование зародыша осуществляется в изотермоизобарическом режиме, а также, что процесс носит адиабатический характер, так что напряженность поля между обкладками конденсатора определяется размерами зародыша и не зависит от времени явно, запишем термодинамический потенциал такой системы [6-8]

$$\Phi = (P_2 - P_1) v_1 N_1 + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \alpha S + \frac{3\xi\varepsilon_2 E^2 v_1 N_1}{8\pi}. \tag{1}$$

Здесь μ_1, μ_2 — химические потенциалы пара и жидкости при заданном значении температуры и термодинамических давлениях P_1, P_2, которые при условии механического равновесия удовлетворяют соотношению

$$P_1 - P_2 = \frac{3\xi\varepsilon_2 E^2}{8\pi} + \frac{2\alpha}{a},$$

где $\xi = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)$; ε_1, ε_2 — диэлектрические проницаемости пара и жидкости; v_1 и (ниже) v_2 — удельные объемы; α — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость—пар в отсутствие поля; E — напряженность электрического поля вдали от зародыша; a — радиус зародыша.

Условие равновесия фаз разделенных плоской поверхностью имеет вид

$$\mu_2(P, T) = \mu_1(P + \tilde{P}, T), \quad \tilde{P} = \frac{3}{8\pi}\xi\varepsilon_2 E^2 \tag{2}$$

и определяет кривую равновесия жидкость—пар при наличии поля.

Согласно условию (2), для достижения равновесия необходимо или перегреть жидкость относительно «бинодали» свободного вещества на величину

$$\Delta^T(P) = \frac{\tilde{P} v_1(P_s, T_s(P))}{s_1(P, T_s(P)) - s_2(P, T_s(P))}, \tag{3}$$

где $s_{1,2}$ — удельные энтропии соответственно пара и жидкости на кривой равновесия, $T_s(P)$ — температура бинодали для данного давления P, или «растянуть» ее на величину

$$\Delta^P(T) = \frac{\tilde{P} v_1(P_s(T), T)}{v_2(P_s(T), T) - v_1(P_s(T), T)}, \tag{4}$$

где $P_s(T)$ — давление на бинодали при данной температуре T.

Следует отметить, что для возможности экстраполяции условия (2) соотношениями (3), (4) требуется выполнение условия

$$\left(\frac{T-T_k}{T_k}\right)^{3/2} \geqslant \frac{\tilde{P}}{P_k},$$

P_k, T_k — критические давления и температура.

С повышением давления расстояние между бинодалью и кривой абсолютной неустойчивости жидкости (спинодаль) уменьшается. При некотором давлении $P=P'_k$ величина перегрева, необходимая для достижения равновесия, становится больше величины перегрева, при котором вещество попадает уже на свою спинодаль. Тем самым P'_k есть величина критического давления, которая зависит от напряженности поля и при достижении которой перегрев жидкости не приводит к ее переходу в пар через фазовый переход I рода. Условие, определяющее величину P'_k, можно экстраполировать соотношением

$$\frac{\tilde{P}v_1(P,\ T_s(P))}{s_1(P,\ T_s(P))-s_2(P,\ T_s(P))}=T_{c_2}(P)-T_s(P), \tag{5}$$

где $T_{c_2}(P)$ — температура жидкостной спинодали при данном давлении P.

Совершенно аналогично можно определить температуру T'_k, при которой величина давления $\Delta^P(T)$, на которую надо понизиться относительно бинодали для достижения равновесия в новых условиях, соответствует расстоянию от бинодали до спинодали вдоль изотермы $T=T'_k$

$$(P_{c_2}(T)-P_s(T))\left[v_2(P_s(T),\ T)-v_1(P_s(T),\ T)\right]=\tilde{P}v_1(P_s(T),\ T). \tag{6}$$

Определяя из уравнения (4) величину критического давления P'_k как функцию внешнего поля E, мы тем самым решаем и обратную задачу — определяем величину критического поля E^T_c как функцию давления. $E^T_c(P)$ соответствует такой напряженности поля, при которой переход жидкость—пар не может релизовываться как фазовый переход I рода, если давление поддерживается больше данной величины P. $E^T_c(P)$ — можно считать критическим полем относительно процесса кипения. Аналогично температура T'_k определяет значение критического поля относительно процесса кавитации.

Найдем давление P'_k в рамках теории Ван-дер-Ваальса [8]. Согласно этой теории, уравнение состояния вблизи критической температуры $T=T_k$ можно записать в виде

$$\pi=-b\tau-2\bar{a}\eta\tau+4B\eta^3, \tag{7}$$

где π, τ, η определяются соотношениями

$$\pi=-\frac{P}{P_k}-1,\ \tau=1-\frac{T}{T_k},\ \eta=\frac{\rho}{\rho_k}-1,$$

ρ_k — критическая плотность для данного вещества.

Уравнения кривой фазового равновесия и критической кривой для жидкости имеют соответственно вид

$$\pi=-b\tau,\ \ \pi=-b\tau-0.54\,\frac{\bar{a}^{3/2}}{B^{1/2}}\,\tau^{3/2}. \tag{8}$$

На кривой фазового равновесия вблизи критической точки s_1-s_2 определяется из уравнения

$$s_1-s_2=b\,\frac{P_k v_k}{T_k}(\eta_2-\eta_1). \tag{9}$$

Для нахождения P'_k, согласно формуле (4), осталось найти расстояние между бинодалью и синодалью при заданном давлении. Эта задача решается на основе соотношения (8) и при $\tau_{c_2}-\tau_s \ll \tau_s$ имеем

$$\tau_{c_2}-\tau_s=\frac{\bar{a}^{3/2}}{B^{1/2}}\,0.54\left(-\frac{\pi}{b}\right)^{3/2}. \tag{10}$$

Учитывая, что на кривой фазового равновесия значения параметра η_1 для пара и η_2 для жидкости определяются соотношением [8]

$$\eta_2 = -\left(\frac{\bar{a}\pi}{2b\tilde{B}}\right)^{1/2} = -\eta_1,$$

из формул (5), (9), (10) получим

$$P'_k = P_k\left(1 - 1.14\frac{\sqrt{B}}{a}\left(\frac{P}{P_k}\right)^{1/2}\right),$$

откуда для $E_c^T(P)$ найдем

$$E_c^T(P) = \frac{\bar{a}}{1.14b\sqrt{B}}\left(\frac{8\pi}{\xi\varepsilon_2}P_k\right)^{1/2}\left(1 - \frac{\tilde{P}}{P_k}\right). \tag{11}$$

На основе соотношений, выписанных выше, а также формулы (6) найдем величину

$$T'_k = T_k\left(1 - 1.14\frac{\sqrt{B}}{a}\left(\frac{\tilde{P}}{P_k}\right)^{1/2}\right)$$

и соответственно критическое поле относительно процесса растяжения $E_c^P(T)$

$$E_e^P(T) = \frac{\bar{a}}{1.14\sqrt{B}}\left(\frac{8\pi}{\xi\varepsilon_2}P_k\right)^{1/2}\left(1 - \frac{T}{T_k}\right). \tag{12}$$

Для численной оценки будем считать $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$, так что $\xi = 1/2$. Параметр $\bar{a}$, b и B возьмем для газа Ван-дер-Ваальса ($\bar{a}=2$, $b=4$, $B=3/8$). Характерные значения критического давления для жидкостей P_k 10—100 бар [9]. Таким образом, $E_c^P(0) \sim 4E_c^T(0) \sim 10^6$ В/см, что существенно меньше ионизирующей напряженности поля $\sim 10^8$ В/см.

Другим процессом, в котором характер фазового перехода жидкость—пар претерпевает существенное изменение, является процесс вскипания проводящей жидкости при протекании в ней тока. Этот вопрос рассматривается ниже.

2. Влияние тока на фазовый переход жидкость—пар в проводящей жидкости

Аналогично тому, как электростатическое поле в режиме заданной разности потенциалов препятствует образованию зародыша с меньшей диэлектрической проницаемостью, магнитное поле в режиме заданного тока препятствует образованию зародыша с меньшей проводимостью. Это обстоятельство ведет к существованию критических токов $I_c^P(T)$ и $I_c^T(P)$, физический смысл которых аналогичен физическому смыслу полей $E_c^P(T)$ и $E_c^T(P)$.

Рассмотрим бесконечный цилиндрический проводник с радиусом ρ, по которому вдоль его оси протекает ток с однородной плотностью $\mathbf{j}_s$ и периодом τ_u, гораздо большим времени диффузии магнитного поля $\tau_H \sim (L/\pi\sigma\rho^2)/c^2$ (σ — проводимость проводника, c — скорость света). Допустим, что вдали от поверхности проводника на расстоянии $d \sim \rho$ образуется сферический зародыш с проводимостью σ_1 и радиусом $a \ll d \sim \rho$. Токовая конфигурация $\mathbf{j}(r)$ в этом случае определяется соотношением

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1\eta(a-r) + \mathbf{j}_2\eta(r-a), \tag{13}$$

где

$$\mathbf{j}_1 = \frac{3\sigma_1}{\sigma_1 + 2\sigma_2}\mathbf{j}_s, \quad \mathbf{j}_2 = \mathbf{j}_s\left(1 + \frac{a^3}{r^3}\xi_\sigma(1 - 3\cos^2\theta)\right) - 3\mathbf{e}_\perp j_s \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \xi_\sigma\frac{a^3}{r^3},$$

$$\xi_\sigma = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_1 + 2\sigma_2}, \quad \cos\theta\,\frac{\mathbf{r}\mathbf{j}_s}{rj_s}. \tag{14}$$

r — расстояние от центра сферического зародыша, σ_2 — проводимость проводника вне зародыша, $\mathbf{j}_s$ — плотность тока в отсутствие зародыша, $\mathbf{e}_\perp$ — вектор в плоскости, перпендикулярной направлению тока $\mathbf{j}_s$.

Рассмотрим теперь случай двигающейся границы. Будем считать при этом, что поток вещества через границу зародыш—среда отсутствует, что позволяет пренебречь индукционными эффектами, не имеющими принципиального значения для рассматриваемых здесь вопросов. Пренебрегая поляризацией и намагничиванием среды, будем также считать, что время диффузии магнитного поля, возмущаемого ростом зародыша,

$$\tau_H \ll \frac{4\pi\sigma_2\rho^2}{c^2} \ll \frac{a}{\dot{a}}, \tag{15}$$

а длительность импульса тока, протекающего через проводник, $\tau_u \gg a/\dot{a}$ ($\dot{a}$ — скорость границы зародыша). При выполнении этих условий решение системы электродинамических уравнений можно искать в виде

$$E = E_0 - \frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}, \quad H = \mathrm{rot}\, A,$$

где

$$E_0 = \frac{j_1}{\sigma_1}\eta(a-r) + \frac{j_2}{\sigma_2}\eta(r-a).$$

Подстановка этих решений в систему электродинамических уравнений дает дополнительные условия адиабатического режима $\sigma_2 a\dot{a} \ll c^2$, $\dot{a} \ll \sigma_2 a$. На практике эти условия выполняются, как правило, с большим «запасом», в то время как условие (15) может приводить к существенному ограничению на толщину проволочки. При выполнении указанных условий решение электродинамической задачи можно записать в квазистатическом виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},\ a(t)) = \mathbf{A}_s^0(\mathbf{r}) + \frac{1}{c}\int \mathbf{j}\,\frac{(\mathbf{r}',\ a') - \mathbf{j}_s}{|r-r'|}\,d\mathbf{r}',$$

где $a' = a(t - |r-r'|c) \simeq a(t)$, A_s^0 — значение векторного потенциала в отсутствие зародыша.

Работа образования зародыша определяется теперь выражением

$$\delta A = \delta\Phi^0 = \delta J,$$

где $\delta\Phi_0$ — термодинамическая составляющая работы, δJ с точностью до членов a^2/ρ^2, определяется выражением

$$\frac{\delta J}{\delta a} = \frac{1}{c^2}\int \mathbf{j}_s \frac{\delta \mathbf{j}}{\delta a}\,\frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{16}$$

Для вычисления интеграла (16) область интегрирования разбивается на сферическую область с радиусом $\sim\rho$ с центром, совпадающим с центром зародыша, и область вне ее. Вклад от области $r \gg \rho$ имеет относительную малость ρ/r из-за ограничений интегрирования по угловому параметру. Поэтому с оценочной точностью можно пренебречь вкладом от этой области. Тогда из формул (14), (16) получим

$$J = -\frac{4I^2\xi_\sigma v_1 N}{\pi c^2\rho^2}. \tag{17}$$

Здесь v_1 — удельный объем пара в зародыше; N — число атомов; I — полный ток, текущий по проводнику.

Следует отметить, что отличие интеграла J от нуля в рассмотренном приближении связано с сингулярной частью вариации плотности тока, в то время как интеграл от несингулярной части по области внутри сферы $r \leqslant \rho$ равен нулю.

Дальнейшие вычисления вполне аналогичны вычислениям, проведенным при рассмотрении предыдущей задачи. Таким образом, для тока, критического относительно процесса кавитации $I_c^p(T)$, получим

$$I_c^p(T) = \frac{I_k}{2.28}\,\xi_\sigma^{-1/2}\,\frac{\bar{a}}{b\sqrt{B}}\left(1 - \frac{T}{T_k}\right), \tag{18}$$

где $I_к$ — значение тока, при котором давление в центре проводника равно критическому давлению,

$$I_k = c\rho_0(\pi P_k)^{1/2}.$$

Характерные значения критических давлений для различных металлов лежат в диапазоне 1—10 кбар [10]. Характерные значения критических токов при толщине проволоки $\rho_0 \sim 0.1$ мм 1—10 кА.

В настоящей работе мы ограничились исследованием влияния электростатических полей и больших токов на характер фазового перехода I рода. Аналогичную роль могут играть и большие градиенты термодинамических параметров, температуры, давления и т. д. [11]. Однако необходимость в определении физической ситуации требует самостоятельного рассмотрения каждого из этих вопросов.

Важным следствием влияния внешних полей является также перенормировка скрытой теплоты фазового перехода. При больших токах такая перенормировка может приводить к существенному изменению энергетического баланса и влиять на динамику развития процесса.

Список литературы

[1] *Matson P. L., Apfel R. E.* // Phys. Lett. 1977. Vol. A 60. N 3. P. 225—226.
[2] *Павлов П. А., Попель П. С., Скрипов В. В.* // Тепло- и массоперенос. Минск, 1972. Т. 2. Ч. 1. С. 327.
[3] *Павлов П. А.* // Теплофизические исследования жидкостей. Свердловск, 1975. С. 20—24.
[4] *Байков А. П., Бурцев В. Я., Шестак А. Ф.* Препринт ИАЭ СО АН СССР. № 208. Новосибирск, 1983.
[5] *Байков А. П., Шестак А. Ф.* Препринт ИАЭ СО АН СССР. № 320. Новосибирск, 1986.
[6] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. Сер. Теоретическая физика. М.: Наука, 1982. Т. 8. 620 с.
[7] *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
[8] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Сер. Теоретическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. 584 с.
[9] Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии / Под ред. В. П. Скрипова, Е. Н. Синицына, П. А. Павлова и др. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
[10] *Альтшулер А. В., Бушман А. Б., Жерноклетов Н. В.* и др. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. Вып. 2. С. 741—759.
[11] *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.

Научно-исследовательский институт
высоких напряжений
при Томском политехническом институте
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
7 апреля 1989 г.