

Метод виртуальных сред в теории фазовых превращений первого рода

© В.В. Слезов

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт,
310108 Харьков, Украина
E-mail: slt@mail.vl.net.ua

(Поступила в окончательном виде 20 октября 1999 г.)

Предложен метод получения системы уравнений, описывающей фазовые превращения первого рода в различных условиях. Получена система уравнений для среды, в которой при уменьшении давления образуются пузырьки, наполненные растворенным газом.

Одной из важных проблем в физике фазовых превращений первого рода является построение метода вывода фундаментальной системы уравнений, описывающих этот процесс в различных средах и условиях.

Кинетические уравнения в дискретной форме, описывающие выпадение частиц, состоящих из атомов одного сорта, в процессе фазового превращения, получены давно [1–4]. Запись этих уравнений в континуальной форме получена в [5].

Уравнения для процессов фазовых превращений первого рода содержат коэффициенты, зависящие от величин, определяющих этот процесс. Нахождение этих коэффициентов составляет главную трудность при выводе замкнутых уравнений, описывающих фазовые превращения. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, до сих пор нет регулярного метода для определения этих коэффициентов, особенно в сложных системах, без привлечения дополнительных соображений о возможном применении принципа детального равновесия и некоторой равновесной функции распределения частиц по размерам. Эти предположения сомнительны в случае, когда система неравновесна. В простейших случаях эти предположения можно рассматривать как ограниченные продолжения соотношений, которые пригодны в равновесной области. В этих случаях, которые, как правило, и рассматривались, полученные коэффициенты имеют правильный вид.

Изложению метода нахождения коэффициентов кинетических уравнений, описывающих фазовые превращения первого рода без привлечения этих предположений в достаточно общей форме и посвящена настоящая работа. В качестве примера рассмотрено образование газовых пузырьков, растворенных в среде при уменьшении внешнего давления.

1. Основная система уравнений

Эволюция газовых пузырьков в вязких жидкостях и расплавах определяется в данный момент времени t функцией распределения $f(V, N, t)$ по объемам пузырьков V и числу атомов газа в них в единице объема N . При выводе основной систе-

мы уравнений удобно ввести безразмерную величину $N_1 = V/V_0$, где V_0 — изменение объема пузырька за время δt . Имеем $f(V, N, t)dV = \bar{f}(N_1, N, t)dN_1$ и $f(V, N, t) = V_0^{-1}\bar{f}(N_1, N, t)$.

Выберем δt достаточно малым так, чтобы при изменении объема на V_0 число атомов газа изменялось на единицу. В результате получим

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} = -(I_N - I_{N-1}) - (I_{N_1} - I_{N_1-1}) = -\frac{\partial I}{\partial N} - \frac{\partial I}{\partial N_1},$$

$$I_N = \nu_{N,N+1}\bar{f}(N_1, N, t) - \nu_{N+1,N}\bar{f}(N_1, N+1, t),$$

$$I_{N_1} = \nu_{N_1,N_1+1}\bar{f}(N_1, N, t) - \nu_{N_1+1,N_1}\bar{f}(N_1+1, N, t). \quad (1)$$

Здесь I_N — поток в пространстве N , а I_{N_1} — поток в пространстве N_1 , $\nu_{N,N+1}$ — частота перехода из состояния N в состояние $N+1$. Смысл остальных частот переходов очевиден. Поскольку уравнение (1) линейно по \bar{f} , а \bar{f} и f отличаются лишь постоянным множителем, то в дальнейшем черту у f будем опускать.

Поток I_N представим в таком виде

$$I_N = \nu_{N,N+1} \left[f(N_1, N, t) - \frac{\nu_{N+1,N}}{\nu_{N,N+1}} f(N_1+1, N, t) \right]. \quad (2)$$

Аналогичный вид имеет и I_{N_1} .

2. Вычисление отношения частот переходов — метод виртуальных сред

Для вычисления отношения частоты испускания соответствующего структурного элемента $\nu_{N+1,N}$ к частоте поглощения $\nu_{N,N+1}$ применим метод равновесных виртуальных сред [6,7]. Это возможно в системах, где применимо понятие "физической точки", т.е. допустимо описание системы в терминах локальных термодинамических величин. В этом случае частоты испускания или поглощения частиц при росте новой фазы, либо в процессе перехода из одной "физической точки" в другую в общем случае представляют собой произведение кинетического множителя, определяющего скорость перехода, на вероятность благоприятной конфигурации,

которая определяется локальным термодинамическим потенциалом.

Такой подход предполагает достаточно малое изменение локального термодинамического потенциала в области "физической точки", которая также определяется и характерной длиной взаимодействия частиц в системе. Параметры системы могут зависеть от внешних условий произвольным образом, лишь бы они мало изменялись на протяжении "физической точки".

В конденсированных средах имеет место близкое действие и характерная длина взаимодействия атомов порядка расстояния между ними. В этих условиях "физическая точка" должна содержать достаточно большое число атомов. Ее размеры должны быть меньше наименьшего характерного размера, определяемого внешними условиями в которых находится рассматриваемая система.

Для вычисления отношений $\nu_{N+1,N}/\nu_{N,N+1}$, $\nu_{N+1,N_1}/\nu_{N_1,N_1+1}$ введем в рассмотрение виртуальные вспомогательные среды. Они выбираются так, чтобы для данного пузырька с газом выполнялись условия равновесия (детального равновесия) по отношению к какому-либо процессу, определяющему его эволюцию. В нашем случае это изменение размеров пузырька и количества газа в нем.

При вычислении отношения $\nu_{N+1,N}/\nu_{N,N+1}$ виртуальная среда находится в равновесии с газовым пузырьком по отношению к обмену атомами, т.е. в химическом равновесии. При выборе такой среды необходимо чтобы кинетический коэффициент для частоты перехода атома газа в пузырек совпадал с реально существующим, а локальный химический потенциал — с химическим потенциалом атомов газа в пузырьке.

Для пузырька с $\mu^L \geq \mu^V$ (μ^L — химический потенциал атома газа в жидкости, μ^V — химический потенциал атома газа в пузырьке объема V) такой средой будет реальная среда, где часть атомов газа "заморожена" (т.е. атомы считаются неподвижными). Взаимодействие их с подвижными атомами в среде оставлено неизменным. Это означает, что подвижные атомы при своем перемещении имеют то же окружение и их взаимодействие с окружающими атомами газа такое же, как и в реальной среде. Кинетический коэффициент соответственно для перехода подвижного атома газа в пузырек будет такой же, как и в реальной среде. Энтропия подвижных атомов, естественно, меньше чем энтропия всех атомов в среде. Количество "замороженных" атомов газа в среде определяется условием равенства химического потенциала подвижных атомов химическому потенциалу атомов газа в пузырьке с учетом их взаимодействия с "замороженными" атомами газа. (Отсюда можно найти количество "замороженных" атомов, хотя в этом и нет необходимости). Условие применимости такого рассмотрения предполагает, что переход атома газа из среды в пузырек или из пузырька в среду происходит за время, в течение которого окружение этих атомов существенно не изменяется.

Таким образом, для пузырька с газом с заданными размером и числом атомов можно найти виртуальную среду с которой он находится в детальном равновесии и, следовательно,

$$\nu_{N+1,N} = \tilde{\nu}_{N,N+1}, \quad (3)$$

где $\tilde{\nu}_{N,N+1}$ — равновесная частота перехода атомов газа в пузырек из виртуальной среды. Размер пузырька при этом не изменяется и соответствующую переменную опускаем. В результате можно записать

$$\frac{\nu_{N+1,N}}{\nu_{N,N+1}} = \frac{\tilde{\nu}_{N,N+1}}{\nu_{N,N+1}} = \frac{\tilde{W}}{W} = \exp(\Delta S - \Delta \tilde{S}) = \exp \Delta S_n, \quad (4)$$

где учтено, что по построению виртуальной среды ее кинетический коэффициент для перехода атома газа в пузырек равен кинетическому коэффициенту перехода атома газа для реальной среды. Этот коэффициент соответственно сократился и осталось отношение соответствующих вероятностей благоприятных конфигураций для перехода атома газа из виртуальной среды в пузырек \tilde{W} и перехода из реальной среды W . Действительно, для замкнутой системы — реальная среда, виртуальная среда и пузырек с газом — из микроканонического распределения обычным образом после соответствующих интеграций, получим для вероятностей перехода одного атома в пузырек из виртуальной \tilde{W} и реальной W среды

$$\tilde{W}(E, N, \tilde{E}, \tilde{N} - 1, E_p, N_p + 1) = \text{const} \exp[S(E, N) + S(\tilde{E}, \tilde{N} - 1) + S(E_p, N_p + 1)] = B e^{-\Delta S},$$

$$B = \text{const} \exp[S(E, N) + S(\tilde{E}, \tilde{N}) + S(E_p, N_p + 1)],$$

$$\Delta \tilde{S} = S(\tilde{E}, \tilde{N}) - S(\tilde{E}, \tilde{N} - 1),$$

$$W(E, N - 1, \tilde{E}, \tilde{N}, E_p, N_p + 1) = B e^{-\Delta S},$$

$$\Delta S = S(E, N) - S(E, N - 1).$$

$N, \tilde{N}, N_p, E, \tilde{E}, E_p$ — средние числа частиц подсистем и соответствующих энергий. Отношение W/\tilde{W} и дает формулу (4). Здесь $\Delta S_n = \Delta S - \Delta \tilde{S}$ — изменение полной энтропии замкнутой системы, состоящей из реальной подсистемы ΔS и виртуальной подсистемы $\Delta \tilde{S}$. В общем случае обе системы внутри себя находятся в равновесии, но не между собой. Для определения дефицита полной энтропии ΔS_n при переходе атома газа из пузырька (т.е. из виртуальной среды в реальную) используем общие соотношения.

Если условия перехода таковы, что дефицит энтропии увеличивается по отношению к равновесной в данных условиях на $\Delta S_n < 0$, то

$$\Delta S_n = -\frac{\Delta S_n}{\Delta E} R_{\min} = -\frac{1}{T} R_{\min}, \quad (5)$$

где $R_{\min} > 0$ — минимальная работа, которую нужно совершить увеличивая энергию системы на $\Delta E > 0$, увеличивая при этом дефицит полной энтропии по отношению к исходной полной энтропии метастабильной

системы на $\Delta S_n < 0$ при ее неизменном значении. Для нашего случая перехода из виртуальной среды (где химический потенциал атома газа есть μ^V) в реальную (где химический потенциал атома газа есть μ^L) при $\mu^L \geq \mu^V$ имеем $R_{\min} = \mu^L - \mu^V > 0$.

Если условия перехода таковы, что дефицит энтропии уменьшается по отношению к равновесной в данных условиях на $\Delta S_n > 0$, то

$$\Delta S_n = \frac{\Delta S_n}{|\Delta E|} |R_{\max}| = \frac{1}{T} |R_{\max}| = \frac{1}{T} |R_{\min}|, \quad (6)$$

где $|R_{\max}| > 0$ — максимальная работа, которую может совершить метастабильная система, уменьшая свою энергию на $\Delta E < 0$, уменьшая при этом дефицит полной энтропии системы на $\Delta S_n > 0$ при ее неизменном значении. Для нашего случая при $\mu^L \leq \mu^V$, $|R_{\max}| = |\mu^L - \mu^V| = -(\mu^L - \mu^V) = |R_{\min}|$. Таким образом, как следует из уравнений (5) и (6), при любом соотношении между μ^L и μ^V имеем соотношение

$$\Delta S_n = -\frac{1}{T} R_{\min} = -\frac{1}{T} (\mu^L - \mu^V), \quad (7)$$

где R_{\min} — минимальная работа, определение дано выше, см. (5). Отметим, как хорошо известно, $|R_{\max}| = |R_{\min}|$.

Как видно из (4), отношение частот есть быстро изменяющаяся функция своих параметров. Это означает, что ее аргумент ΔS_n необходимо представить как разность, чтобы разложения быстро сходились, поэтому (7) запишем в виде

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= -\frac{1}{T} (\mu^L - \mu^V) \\ &= \frac{F(N+1, V) - F(N, V)}{T} = \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta N}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $F(N, V)$ представляет собой, как будет показано далее, разность свободных энергий среды с пузырьком объема V и числом атомов газа N и свободной энергии среды с растворенным газом без пузырька.

Таким образом, для отношения частот переходов имеем

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{N+1, N}}{\nu_{N, N+1}} &= \frac{\tilde{\nu}_{N, N+1}}{\nu_{N, N+1}} = \exp \left[-\frac{1}{T} (\mu^L - \mu^V) \right] \\ &= \exp \frac{F(N+1, V) - F(N, V)}{T}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для процесса изменения размеров пузырька с газом при вычислении ν_{N_1, N_1+1} , ν_{N_1+1, N_1} виртуальной средой является среда, находящаяся в механическом равновесии с данным пузырьком. Ее локальный термодинамический потенциал определяется давлением на поверхности пузырька $p^L + 2\sigma/R$, где p^L — давление в вязкой жидкости, R — радиус пузырька, σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость–вакуум (считаем, что газ в пузырьке не влияет на поверхностное натяжение). Используя приведенные выше соотношения, подставим в (7) R_{\min} для этого процесса.

Увеличение виртуальной среды на элементарный объем V_0 обозначает уменьшение объема пузырька, так как он находится в детальном равновесии с виртуальной средой и число N_1 элементарных объемов в пузырьке уменьшается на единицу. Таким образом, для $p^V > p^L + 2\sigma/R$ (p^L — давление газа в вязкой жидкости) имеем

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= \Delta S - \Delta \tilde{S} = -\frac{1}{T} R_{\min} \\ &= -\frac{1}{T} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R} \right) |V_0|. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь учтено, что уменьшение N_1 на единицу означает уменьшение объема пузырька $V \rightarrow V - V_0$ и увеличение объема реальной среды на V_0 . Формулу (10) можно, как показано выше, использовать при любых соотношениях между p^V и p^L

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= -\frac{1}{T} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R} \right) V_0 \\ &= \frac{F(N, V + V_0) - F(N, V)}{T} = \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V} V_0 \end{aligned} \quad (11)$$

(опущен знак модуля). Для отношения частот переходов получим из (11)

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{N_1+1, N_1}}{\nu_{N_1, N_1+1}} &= \frac{\tilde{\nu}_{N_1, N_1+1}}{\nu_{N_1, N_1+1}} = \exp \left[-\frac{1}{T} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R} \right) V_0 \right] \\ &= \exp \frac{F(N, V) - F(N, V - V_0)}{T} = \exp \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V} V_0. \end{aligned} \quad (12)$$

Восстановим $F(N, V)$ по ее производным (8), (12)

$$\begin{aligned} F(V, N) &= \int_0^V \frac{\delta F}{\delta V} \Big|_{N=0} dV + \int_0^N \frac{\delta F}{\delta N} \Big|_V dN \\ &= V(p^L - p^V) + N(\mu^V - \mu^L) + 4\pi R^2 \sigma. \end{aligned} \quad (13)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \int_0^V \frac{\delta F}{\delta V} \Big|_{N=0} dV &= \int_0^V \left(p^L + \frac{2\sigma}{R} \right) dV = p^L V + 4\pi R^2 \sigma, \\ p^V \Big|_{N=0} &= 0, \\ \int_0^N \frac{\delta F}{\delta N} \Big|_V dN' &= \int_0^N (\mu^V - \mu^L) dN' \\ &= N(\mu^V - \mu^L) - \int_0^N N' \frac{\partial \mu^V}{\partial p^V} \frac{\partial p^V}{\partial N'} dN' \\ &= N(\mu^V - \mu^L) - V p^V, \quad F(0, 0) = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь μ^V — химический потенциал атомов газа в пузырьке с постоянным объемом V при интегрировании

по N , а $\partial\mu^V/\partial p^V = V'$, где V' — объем на атом газа в пузырьке объема V и числом атомов газа N' . Поскольку объем при интегрировании по N' постоянен, то $N'V' = V = \text{const}$, и его можно вынести из-под знака интеграла. Таким образом, $F(V, N)$ — аналог изменения свободной энергии при появлении в среде пузырька объема V , содержащего N атомов газа.

Если давление в среде $p^L > p$, где p — давление насыщения газом среды, то всегда реализуется $F(V, N) > 0$. Если же $p^L < p$, то при некоторых значениях параметров $F(V, N) < 0$. Это означает, что система метастабильна и будет распадаться.

3. Переход к дифференциальному уравнению

Для макроскопических объемов пузырьков с газом при $N_1, N \gg 1$ можно от разностного уравнения (1) перейти к дифференциальному с использованием соотношений (8) и (12). В результате получим

$$\begin{aligned} I_N &= \nu_{N,N+1} \exp(-F(N, V)/T) \\ &\times [\exp(F(N, V)/T)f(N, V, t) \\ &- \exp(F(N+1, V)/T)f(N+1, V, t)] \\ &= -\nu_{N,N+1} \left[\frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta N} f(N, V, t) + \frac{\partial f(N, V, t)}{\partial N} \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Первый член правой части есть "гидродинамический поток", второй — диффузионный в пространстве чисел атомов газа в пузырьке,

$$D(N) = \nu_{N,N+1}, \quad \frac{dN}{dt} = -D(N) \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta N}. \quad (16)$$

Для I_{N_1} , так же как и для I_N , получим аналогичное (15) выражение

$$I_{N_1} = -\nu_{N_1, N_1+1} \left[\frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V} V_0 f + \frac{\partial f}{\partial V} V_0 \right].$$

При переходе к непрерывной переменной $V = N_1 V_0$ получим, учитывая

$$\frac{\partial f}{\partial N_1} = \frac{f}{\partial V} V_0,$$

результат:

$$\begin{aligned} I_V &= I_{N_1} V_0 = -\nu_{N,N+1} V_0^2 \left[\frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V} f + \frac{\partial f}{\partial V} \right], \\ \frac{\partial I_V}{\partial V} &= \frac{\partial I_{N_1}}{\partial N_1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Первый член в (17) — "гидродинамический поток", а второй — диффузионный в пространстве объемов пузырьков. Таким образом,

$$D(V) = \nu_{N_1, N_1+1} V_0^2, \quad \frac{dV}{dt} = -D(V) \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V}. \quad (18)$$

Из (17) и (18) следует, что коэффициенты диффузии $D(N)$ и $D(V)$ можно определить, зная гидродинамическую скорость. Эту скорость можно найти решая соответствующую задачу, либо исследуя процессы, протекающие на границе новой фазы.

Уравнение (1) теперь можно записать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial I_N}{\partial N} - \frac{\partial I_V}{\partial V}, \quad (19)$$

где

$$I_N = \frac{dN}{dt} f - D(N) \frac{\partial f}{\partial N}, \quad I_V = \frac{dV}{dt} f - D(V) \frac{\partial f}{\partial V}.$$

Для уравнения (19) нужно еще определить начальные и граничные условия. Отметим, что хотя (19) строго применимо, когда N и V являются макроскопическими величинами, но и при N и V порядка единицы и атомных объемов это уравнение дает правильное качественное описание процесса появления пузырьков с газом.

4. Вычисление скоростей изменения объема пузырька и заполнения его объема газом

При вычислении dN/dt учтем, что на начальной и переходной стадии у пузырьков с газом еще не имеется "диффузионных облаков" атомов газа, хотя на переходной стадии они при определенных условиях могут появиться.

Таким образом, на этих стадиях имеет место граничная кинетика заполнения атомами газа пузырька. Другими словами, в этих условиях происходит обмен атомами газа между средой и пузырьком. В результате получим

$$\frac{dN}{dt} = -D(N) \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta N} = \alpha \frac{D}{2l} 4\pi R^2 n \frac{1}{T} (\mu^L - \mu^V), \quad (20)$$

$$D(N) = \alpha \frac{D}{2l} 4\pi R^2 n^L = \nu_{N,N+1},$$

$$-\frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta N} = \frac{1}{T} (\mu^L - \mu^V), \quad \frac{1}{T} (\mu^L - \mu^V) = \ln \frac{p}{p^V}, \quad (21)$$

если считать газ в пузырьке идеальным, p — насыщающее давление газа, определяющее $n^L(p)$ — плотность газа в жидкости, $D(N)$ — определяется условиями на границе среда-пузырек, D — коэффициент диффузии в среде атомов газа, $0 \leq \alpha \leq 1$ — коэффициент, учитывающий дополнительный барьер, который может существовать для последнего скачка атома газа в пузырек, l — длина элементарного перемещения (порядка расстояния между атомами жидкости) атома газа в среде; $D/2l^2$ — частота скачков в определенном направлении атомов газа; $4\pi R^2 l$ — объем, из которого перемещаются атомы газа в пузырек, количество атомов газа в этом объеме есть $4\pi R^2 l n^L$, где n^L — плотность атомов газа в растворе. Перемножая все эти величины, получим $D(N)$.

Для вычисления скорости изменения объема или размеров пузырька нужно для несжимаемой вязкой жидкости или расплава использовать уравнения Навье–Стокса для несжимаемой вязкой жидкости и уравнение непрерывности. Как известно,

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)v_i = -\frac{1}{\rho}(\nabla_i p - \eta\Delta v_i) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (22)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad v|_{r=R} = \frac{dR}{dt}, \quad (23)$$

R — размер пузырька, v_i — i -я компонента поля скоростей в несжимаемой жидкости, для которой $\Delta\rho/\rho = k p^L \ll 1$, где $k = (1/V)(dV/dp)$ — коэффициент сжимаемости жидкости, V — ее объем, ρ — плотность жидкости, η — динамическая вязкость жидкости, p — давление в жидкости, σ_{ik} — тензор напряжений

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right), \quad (24)$$

где δ_{ik} — символ Кронекера. Для сферического пузырька v_i σ_{ik} имеет только одну отличную от нуля компоненту в сферической системе координат σ_{rr} и V_r ,

$$\Delta v_i \rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2v_r}{r}.$$

Для жидкости с достаточно большой вязкостью все члены левой части в уравнении (21) значительно меньше любого члена правой части.

Это означает, что для такой жидкости можно пользоваться квазиравновесным условием на границе

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} \cong 0.$$

На поверхности пузырька имеем условия механического равновесия

$$-\left(p^V - \frac{2\sigma}{R}\right) = \sigma_{rr}|_{r=R} = -p|_{r=R} + 2\eta \frac{\partial V_r}{\partial r}. \quad (25)$$

Из (22) получим поле скоростей в жидкости

$$v_r = \frac{F(t)}{r^2} = \frac{dR}{dt} \left(\frac{R}{r}\right)^2. \quad (26)$$

Подставляя (26) в (25), получим скорость роста поры dR/dt

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{4\eta} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R}\right). \quad (27)$$

Для изменения объема V из (27) имеем

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \frac{3V}{4\eta} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R}\right) \\ &= \frac{3VT}{4\eta} \frac{1}{T} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R}\right) = -\frac{3VT}{4\eta} \frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V}, \end{aligned} \quad (28)$$

отсюда, используя (18), получим

$$D(V) = \frac{3VT}{4\eta}. \quad (29)$$

Для достаточно вязкой жидкости отличие давления на границе пузырька $p(R, t)$ от давления p^L мало, поэтому в формулах (27) и (28) вместо $p(R, t)$ мы поставили p^L . Если проинтегрировать (21) от R до бесконечности и подставить в проинтегрированное выражение v_r из (26), то можно получить уравнение для определения $p(R, t)$.

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\rho} (p(r, t) - p^L)|_{r=R} \\ &= \int_R^\infty \left\{ \frac{R^2}{r^2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dR}{dt} \right) - \frac{1}{2} \frac{R^4}{r^4} \left(\frac{dR}{dr} \right)^2 \right\} dr \\ &= R \frac{d}{dt} \left(\frac{dR}{dt} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2. \end{aligned} \quad (30)$$

Из (30) следует

$$\begin{aligned} \frac{(p(R, t) - p^L)}{p^L} &= \frac{1}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{\rho}{p^L} \\ &= \frac{\rho R^2}{16\eta^2 p^L} \left(p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R} \right)^2 \ll 1. \end{aligned} \quad (31)$$

Неравенство (31) и определяет возможность замены $p(R, t)$ на p^L .

Из (31) видно, что оно выполняется даже при больших R и при достаточно большой вязкости η . Это также сразу видно из того, что это неравенство имеет второй порядок по малой скорости $(dR/dt)^2$.

Определив dN/dt из (20), dV/dt из (28), $D(N)$ из (26) и $D(V)$ из (30), кинетическое уравнение (19) запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial N} D(N) \left[\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta F}{\delta N} f + \frac{\partial f}{\partial N} \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial V} D(V) \left[\frac{1}{T} \frac{\delta F}{\delta V} f + \frac{\partial f}{\partial V} \right], \end{aligned} \quad (32)$$

где f — нормирована на единицу объема, $f dV dN$ — число пузырьков в единице объема. Граничные и начальные условия установим позднее. К уравнению (32) нужно добавить закон сохранения атомов газа в пузырьках и среде

$$\begin{aligned} &n^L(p|_{t=0}) \left(1 - \int_0^\infty \int_0^\infty v f(V, N, t) dN dV \right) \\ &= n^L(p(t)) \left(1 - \int_0^\infty \int_0^\infty v f(V, N, t) dN dV \right) \\ &+ \int_0^\infty \int_0^\infty N f(V, N, t) dN dV, \end{aligned} \quad (33)$$

где $n(p)$ — плотность газа в жидкости, соответствующая насыщающему давлению p , $p(t)$ — насыщающее давление, соответствующее плотности атомов газа в данный момент времени. Другими словами, это давление атомов газа, который находится в равновесии с растворенным в жидкости газом.

$1 - \int_0^\infty \int_0^\infty V f dN dV$ — множитель, учитывающий долю от единицы объема среды, оставшуюся после образования пузырьков с газом, обратная ему величина определяет "распухание" единицы объема, т.е. вещество единицы объема жидкости с пузырьками будет занимать такой объем. Это означает, что объем жидкости с пузырьками есть

$$V = V_0 \left(1 - \int_0^\infty \int_0^\infty V f(N, V) dV dN \right)^{-1}. \quad (34)$$

Уравнения (32) и (33) составляют полную систему уравнений, определяющих $f(V, N, t)$ и $n^L(t)$.

5. Характерные времена подстройки количества атомов газа в пузырьке к размеру поры или размера пузырька к количеству газа в нем

Нахождение общего решения (32) и (33) представляет собой очень сложную задачу. Более простым является нахождение общего решения (32) и (33) в случаях, когда кинетическое уравнение (32) с хорошей точностью можно свести к одномерному уравнению. Для этого параметры системы должны обеспечивать быстрое установление равновесия по отношению к обмену атомами газа пузырьками со средой $\mu^L = \mu^V$ и последующее медленное изменение размеров поры. При этом химическое равновесие подстраивается к текущему размеру пузырьков. В этом случае (20) быстро релаксирует к нулю при неизменном размере пузырька. Для идеального газа в пузырьке (20) имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = \frac{D}{2l} 4\pi R^2 \delta \frac{p}{T} \ln \frac{p}{p^V}. \quad (35)$$

Полагаем, что для растворенного газа в жидкости применим закон Генри $n^L = \delta p/T$, где δ — коэффициент растворимости газа в жидкости, p — давление, соответствующее плотности газа в жидкости $n(t) = n^L(t)$, p^V — давление в пузырьке объема V .

На стадии зарождения плотность газа в жидкости практически не изменяется, $n^L(t) = n^L(0) = \delta p_0/T$ и $p = p_0$, где p_0 — давление насыщающего газа в начальный момент времени. Таким образом, при $dN/dt|_{t \gg \tau_g} \rightarrow 0$ имеем

$$p^V = \frac{NT}{V} = p_0, \quad V = \frac{4\pi}{3} R^3 = N \frac{T}{p_0}, \quad N = V \frac{p_0}{T}. \quad (36)$$

Следовательно, в этом случае V и N связаны соотношением (36).

Время релаксации для подстройки количества газа к размеру пузырька получим, линеаризуя (35) по N около заданного размера пузырька с использованием (36)

$$\frac{d\Delta N}{dt} = -\frac{D}{2l} 4\pi R^2 \delta \frac{\delta \Delta N}{4\pi R^3/3}. \quad (37)$$

Отсюда характерное время для химической релаксации τ_g ($\mu^L = \mu^V$) равно

$$\tau_g = \frac{2lR}{3\delta D}. \quad (38)$$

Если газ в пузырьке нельзя считать идеальным, то используя уравнение состояния $p^V = p^V(N/V, T)$, нужно заменить $T/V \rightarrow \partial p^V / \partial N$. В случае когда размеры пузырька изменяются (при достаточно малой вязкости жидкости) так быстро, что успевает поддерживаться механическое равновесие пузырька со средой, получим из (27)

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{t \gg \tau_R} \rightarrow 0, \quad p^V - p^L - \frac{2\sigma}{R} \rightarrow 0. \quad (39)$$

Подставляя $p^V = NT(4\pi R^3/3)^{-1}$, получим связь между R и N

$$R^2(N) = \frac{3T}{8\pi} \frac{N}{\sigma},$$

$$p^L \ll \frac{2\sigma}{R} \quad \text{или} \quad p^L \ll \sqrt{\frac{32\pi}{3}} \frac{\sigma^{3/2}}{(NT)^{1/2}} = \tilde{p}^L,$$

$$R^3(N) = \frac{NT}{4\pi p^L/3}, \quad p^L > \frac{2\sigma}{R} \quad \text{или} \quad p^L \gg \tilde{p}^L. \quad (40)$$

Линеаризуя (27) вблизи $R(N)$ и используя (39), получим

$$\frac{d\Delta R}{dt} = -\frac{1}{4\eta} \left(3p^L + \frac{8\sigma}{R(N)} \right) \Delta R. \quad (41)$$

Следовательно, время релаксации для подстройки размера пузырька к заключенному в нем газу N есть

$$\tau_R = \frac{4\eta}{3p^L + 8\sigma/R(N)}. \quad (42)$$

Для малых p^L , $3p^L \ll 8\sigma/R(N)$ из (42) получим более простое выражение

$$\tau_R = \frac{4\eta}{8\sigma} R(N), \quad R(N) \leq R_c \simeq \frac{2\sigma}{p_0}, \quad \tau_r = \frac{\eta}{p_0}, \quad (43)$$

где $R(N)$ задается уравнением (40).

Отметим, что (43) более вероятно для начальной и переходной стадий. После ухода значительной части избыточного газа в пузырьке и соответственно достаточного увеличения среднего размера пузырьков до размера $\bar{R} \gg 2\sigma/p^L$ из (42) получим соотношение

$$\tau_R = \frac{4\eta}{3p^L} = \frac{4t_0}{3} \frac{p_0}{p^L}, \quad t_0 = \frac{\eta}{p_0}. \quad (44)$$

Соотношение (44) наиболее вероятно на поздней стадии, когда пузырьки уже не зарождаются, средний размер их растет, а число уменьшается.

6. Редуцированные уравнения для эволюции во времени газовых пузырьков в вязкой жидкости

Наиболее вероятным для жидкостей и расплавов с достаточно большой вязкостью и растворимостью является выполнение неравенств

$$\tau_g = \frac{2lR}{3\delta D} \ll \tau_R = \frac{4\eta}{8\sigma}R \quad (45)$$

или

$$\frac{4l\sigma}{3\delta D\eta} \ll 1. \quad (46)$$

Таким образом, для жидкостей с достаточно большой вязкостью при выполнении условия (46) получим из (32) более простые редуцированные уравнения. В этом случае быстро достигается химическое равновесие ($\mu^L = \mu^V$) при неизменном размере пузырька, давление в нем становится равным равновесному давлению, соответствующему растворенному газу в жидкости $p(n^L)$, $p^V = p(n^L(t))$ и не зависит от объема пузырька. В результате такой подстройки реализуется эффективное сокращение числа независимых переменных. Действительно, при $t \gg \tau_g$, считая газ в пузырьках идеальным, $p^V = NT/V$, и используя соотношение $p^V = p$, получаем

$$f(V, N, t) = \varphi(V, t)\delta(N - N(R)), \quad (47)$$

$$N(R) = \frac{4\pi}{3}R^3 \frac{p}{T}, \quad (48)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{4\eta} \left(p - p^L - \frac{2\sigma}{R} \right), \quad p = p(n_L), \quad (49)$$

(где $\delta(x)$ — дельта-функция), что соответствует подстройке количества атомов газа в пузырьке к его размеру. Подставляя (47) в (32) и интегрируя по подстраиваемой переменной [1], получим уравнение для $\varphi(V, t)$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial I_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} D(V) \left[\frac{1}{T} \left(p - p^L - \frac{2\sigma}{R} \right) \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial V} \right], \quad (50)$$

$$D(V) = \frac{3VT}{4\eta}, \quad N(V) = \frac{4\pi}{3}R^3 \frac{p}{T} = \frac{PV}{T}, \quad \mu^L - \mu^V = 0. \quad (51)$$

Из (51) следует, что распределение по объемам или размерам пузырьков определяет и содержание газа в них вследствие подстройки количества газа к размеру пузырька. Естественно, что если плотность газа в пузырьке достаточно велика, то нужно применять уравнение для реального газа

$$F(V, t) = \int f(V, N, t) dN = \varphi(V, t),$$

$$\tilde{F}(N, t) = \int f(V, N, t) dV = \left(\frac{dN}{dV} \right)^{-1} \varphi(V(N), t). \quad (52)$$

Здесь F и \tilde{F} — распределение пузырьков по размерам и количеству газа в них соответственно.

Для того чтобы получить замкнутую систему уравнений, нужно учесть закон сохранения числа атомов газа

$$n_0 \left(1 - \int_0^\infty \varphi V dV \right) = n^L(t) \left(1 - \int_0^\infty V \varphi dV \right) + \int_0^\infty N(V) \varphi(V, t) dV, \quad (53)$$

где $n_0 = n^L(t=0)$ — начальная плотность газа в жидкости, $n^L(t)$ — плотность газа в данный момент времени. Третий член — количество газа в пузырьках в единице объема.

Множитель $(1 - \int_0^\infty V \varphi dV)$ учитывает долю единичного объема, занимаемого жидкостью. Таким образом, "распухание" жидкости или расплава определяется соотношением

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 - \int_0^\infty V \varphi(V, t) dV \right)^{-1}, \quad (54)$$

где V — объем жидкости, V_0 — ее первоначальный объем. Для жидкости малой вязкости, когда $\tau_g \gg \tau_R$ и быстро достигается механическое равновесие пузырька с газом, т.е. размер пузырька подстраивается под количество газа, содержащегося в нем. Таким образом, если выполняется неравенство

$$\tau_g \gg \tau_R, \quad \text{или} \quad \frac{4l\sigma}{3\delta D\eta} \gg 1,$$

$$\text{или} \quad \frac{1}{2} \frac{l\bar{R}}{\delta D} \frac{p_L}{p_0} \gg t_0; \quad \text{при} \quad p^L > \frac{2\sigma}{R}, \quad (55)$$

то $f(V, N, t) \rightarrow \psi(N, t)\delta(V - V(N))$, согласно неравенству (55). Соответственно в результате подстройки, когда объем пузырька "следит" за количеством газа в нем, имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} D(N) \left[\psi \ln \frac{p(n^L)}{p^L + 2\sigma/R} + \frac{\partial \psi}{\partial N} \right],$$

$$D(N) = \alpha \frac{D}{2l} 4\pi R^2 n^L; \quad p^V = p^L + \frac{2\sigma}{R}. \quad (56)$$

Для стадии зарождения $p(n^L) \simeq p(n^L(0)) = p_0$ — первоначальное давление. $R(N)$ дается уравнениями (40), более вероятно $p^L \ll 2\sigma/R$, но при достаточно больших давлениях p^L , поддерживаемых в жидкости внешними условиями, возможно и $p^L \gg 2\sigma/R$. Закон сохранения

атомов газа в этом случае принимает вид

$$\begin{aligned} n_0 \left(1 - \int_0^{\infty} V(N) \psi(N, t) dN \right) \\ = n^L(t) \left(1 - \int_0^{\infty} V(N) \psi(N, t) dN \right) \\ + \int_0^{\infty} N \psi(N, t) dN. \end{aligned} \quad (57)$$

В этих условиях $(1 - \int_0^{\infty} V(N) \psi(N, t) dN)^{-1}$ — коэффициент "распухания" жидкости, $\int_0^{\infty} N \psi dN$ — общее число атомов газа во всех пузырьках в единице объема, а $n_0 = n^L(0)$.

7. Предельные значения функции распределения при малых значениях переменных

Для уравнений (51) и (56) нужно задать граничные и начальные условия. Для этого разделим объем V на элементарные объемы $V_0 = T/P$ (равные объему на атом газа в пузырьке (51)).

Поглощение атома газа пузырьком приводит (51) к изменению его объема на V_0 . Этот элементарный объем будем рассматривать как пузырек с наименьшим объемом, тогда вероятность найти n атомов газа в объеме V_0 будет определяться распределением Пуассона

$$W(n) = \frac{n^{-n} e^{-\bar{n}}}{n!}, \quad (58)$$

где $\bar{n} = n^L V_0 = \delta$, $\delta = n^L/n = n^L T/p$ — растворимость газа, n — плотность газа с давлением p , n^L — равновесная плотность растворенного газа при выполнении закона Генри. Вероятность найти пузырек с одним атомом газа в объеме V_0 есть

$$W(1) = \delta e^{-\delta}. \quad (59)$$

Полное число таких пузырьков в единице объема определяется плотностью газа в жидкости, каждый из атомов газа в жидкости может образовать элементарный пузырек с объемом V_0 ,

$$\tilde{\varphi}(V/V_0, t)|_{V/V_0 \rightarrow 1} = n^L \delta e^{-\delta}. \quad (60)$$

При переходе от переменной V_0/V к V получим окончательно

$$\begin{aligned} \varphi(V, t) dV &= \tilde{\varphi}(V/V_0, t) \frac{dV}{V_0}, \\ \varphi_0 &= \varphi(V, t)|_{V \rightarrow V_0} = \frac{\tilde{\varphi}}{V_0} = n^L \frac{p}{T} \delta e^{-\delta} \\ &= (n^L)^2 e^{-\delta} = \delta^2 \frac{p^2}{T^2} e^{-\delta}. \end{aligned} \quad (61)$$

Предельное соотношение (61) и есть искомое граничное условие для $\varphi(V, t)$.

Начальное условие, если пренебречь флуктуациями с образованием пузырьков, есть

$$\varphi(V, t)|_{t=0} = 0. \quad (62)$$

Таким образом, граничное условие (61) и начальные (62) делают замкнутой систему уравнений для φ (51) и $n^L(t)$ (53). Для условий, когда $\tau_g \gg \tau_R$, каждый атом является центром зарождения пузырька с газом. Распространяя макроскопический подход до атомных размеров пузырьков, получим

$$\psi(N, t)|_{N \rightarrow 1} \rightarrow n^L. \quad (63)$$

Начальным условием, если не принимать во внимание флуктуации, будет

$$\psi(N, t)|_{N \geq 1, t=0} = 0. \quad (64)$$

Таким образом, уравнения (56), (57) с граничными условиями (63) и начальными (64) представляют собой полную замкнутую систему.

Полученные общие соотношения могут быть применены для получения коэффициентов в кинетических уравнениях в различных других случаях фазовых превращений первого рода. Применению кинетических уравнений, полученных выше, для исследования эволюции фазовых превращений первого рода в вязких жидкостях и расплавах будет посвящено отдельное исследование.

Список литературы

- [1] M. Folmer. Kinetic der phasenbildung. Th. Steinkopf, Dresden (1939).
- [2] L. Farkas. Z. Physic. Chem. **125**, 236 (1927).
- [3] Z. Doring. Z. Physic. Chem. **36**, 371 (1937); **38**, 292 (1938).
- [4] W. Bekker, Z. Doring. Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
- [5] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 11–12, 525 (1942).
- [6] В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **36**, 2, 353 (1994).
- [7] V.V. Slezov, J. Schmelzer. J. Phys. Chem. Solids **55**, 243 (1994).
- [8] V. Slezov. Physics Reports **288**, 389 (1997).