

ЖЕСТКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИБЛИЖЕНИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В КИНЕТИКЕ НУКЛЕАЦИИ И ШИРОКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОДХОДА С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ

© 2022 г. А. Е. Кучма, А. К. Щёкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: akshch@list.ru

Поступило в редакцию 17 февраля 2022 г.

После доработки 17 февраля 2022 г.

Принято к печати 5 марта 2022 г.

Традиционный подход среднего поля пересыщения к кинетическому описанию нуклеации основан на предположениях о том, что гомогенное зарождение закритических частиц новой фазы в закрытой системе происходит равномерно по объему системы и синхронно со снижением среднего пересыщения метастабильной фазы. Приближение среднего поля пересыщения также подразумевает, что перенос молекул метастабильной фазы в растущие частицы новой фазы является медленным и стационарным. В данной работе установлено, что при диффузионном режиме роста частиц подход среднего поля пересыщения в конце первой стадии образования закритических капелек в пересыщенном паре требует низкой летучести конденсирующейся жидкости, а в случае стадии нуклеации закритических пузырьков газа в пересыщенном газом растворе – чрезвычайно малой растворимости газа в растворе. В частности, для конденсации водяного пара и дегазации пересыщенного газом этанола с умеренной или высокой растворимостью газа при атмосферном давлении приближение среднего поля пересыщения не может быть строго обосновано. Показано, что таких ограничений нет при использовании в кинетическом описании фазового перехода подхода с исключенным объемом. При этом подход с исключенным объемом описывает процессы быстрого автомоделного диффузионного роста частиц новой фазы на стадии нуклеации, приводящие к формированию ячеистой структуры на следующей стадии фазового превращения – стадии интенсивного снижения пересыщения метастабильной системы.

Ключевые слова: нуклеация, кинетика, капли, пузырьки, нестационарная диффузия, среднее поле пересыщения, подход с исключенным объемом

DOI: 10.31857/S0044460X2204????

1. ВВЕДЕНИЕ

Распад метастабильной фазы при фазовом переходе первого рода сопровождается зарождением (или нуклеацией) частиц новой фазы. В условиях быстрого установления исходного метастабильного состояния в замкнутой системе фазовое превращение протекает через несколько стадий [1–3], из которых в этом сообщении нас будут интересовать первая стадия – стадия нуклеации (формирования

спектра закритических зародышей) и роста закритических частиц новой фазы [2] и вторая стадия – стадия интенсивного снижения пересыщения метастабильной системы [3].

Традиционный подход к кинетическому описанию нуклеации основан на предположениях о том, что гомогенное зарождение закритических частиц новой фазы в закрытой системе происходит равномерно по объему системы и синхронно со снижением среднего пересыщения метастабильной

фазы [1–5]. Этот подход называется приближением среднего поля пересыщения. Приближение среднего поля пересыщения также подразумевает, что перенос молекул метастабильной фазы в растущие частицы новой фазы является стационарным и происходит достаточно медленно.

Будем в дальнейшем говорить о нуклеации и дальнейшем росте закритических капелек жидкости в пересыщенном паре и закритических пузырьков газа в пересыщенном растворенным газом жидком растворе [6–8]. Сам рост закритических зародышей новой фазы будем считать происходящим за счет диффузии метастабильного вещества. В приближении среднего поля пересыщения в качестве условия, определяющего момент окончания стадии нуклеации, принимается требование, чтобы относительное снижение начального пересыщения приводило к уменьшению скорости нуклеации в e раз. Условием применимости приближения среднего поля пересыщения в конце стадии нуклеации считается малость среднего расстояния между закритическими зародышами по сравнению с размерами диффузионных облаков, окружающих зародыши. В данной статье мы покажем, что условие применимости приближения среднего поля сводится к очень сильному неравенству, для выполнения которого в случае нуклеации капелек в пересыщенном паре требуется малая летучесть конденсирующейся жидкости, а в случае стадии нуклеации закритических пузырьков газа в пересыщенном газом растворе – чрезвычайно малая растворимость газа в дегазируемом растворе.

Чтобы учесть влияние неоднородности концентрации и нестационарной диффузии метастабильного вещества в зародыши новой фазы, мы ранее развили подход [9–15], основанный на идее формирования исключенного для нуклеации объема в процессе диффузионного роста закритических зародышей новой фазы. Подход с исключенным объемом учитывает, что в диффузионной оболочке, окружающей уже возникший зародыш, рождение новых зародышей сильно подавляется из-за снижения концентрации доступного метастабильного вещества. Другими словами, сферическая оболочка метастабильного вещества некоторой толщины вокруг каждого закритического зародыша может быть исключена из области зародышеобразования, тогда как в остальной части метастабильной си-

стемы интенсивность зарождения закритических зародышей остается на начальном уровне. Для растущего в автомодельном диффузионном режиме [16–19] зародыша величина исключенного из процесса нуклеации объема пропорциональна объему пузырька.

В подходе с исключенным объемом окончанию стадии нуклеации отвечает момент времени, в который сумма исключенных объемов для отдельных зародышей становится равной объему исходной метастабильной системы. В данной статье мы покажем, что это условие не означает существенного перекрытия диффузионных оболочек и полного перемешивания метастабильного вещества системы до его квазиоднородности. Это условие может быть выполнено при любых начальных пересыщениях метастабильной фазы и скоростях роста зародышей.

Хотя в случае быстрого диффузионного роста закритических зародышей окончание стадии нуклеации отвечает тому, что сферические слои, отвечающие исключенным объемам отдельных зародышей, приходят в контакт друг с другом, пересыщения вблизи внешней границы исключенного объема к концу этой стадии уменьшаются мало. Можно предположить, что после этого на второй стадии фазового перехода – стадии интенсивного поглощения метастабильного вещества каждый зародыш растет за счет потребления метастабильного вещества только из своего слоя. Оценки в пользу этого предположения будут представлены в последнем разделе статьи.

1. ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Ограничимся ниже случаем гомогенной нуклеации однокомпонентных зародышей новой фазы в однородной метастабильной системе. Выражение для скорости гомогенной нуклеации J зародышей новой фазы в любой точке метастабильной фазы можно записать как [1–5]

$$J = Ce^{-\Delta F_c}, \quad (1)$$

где C – предэкспоненциальный множитель, а ΔF_c – выраженная в тепловых единицах $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы) минимальная работа образова-

ния равновесного (критического) зародыша, играющая роль активационного барьера гомогенной нуклеации. Величины ΔF_c и C являются функциями пересыщения ζ метастабильной фазы:

$$\zeta \equiv \frac{n - n_f}{n_f} \quad (2)$$

(n – объемная концентрация молекул метастабильного вещества, n_f – их концентрация при равновесии исходной и новой фаз с плоской границей раздела) и могут изменяться во времени вместе с этим пересыщением на стадии нуклеации. Множитель C является медленно меняющейся функцией пересыщения ζ по сравнению с $\exp(-\Delta F_c)$. Поэтому зависимость активационного барьера ΔF_c от пересыщения ζ является более важной в кинетике нуклеации. Для гомогенной нуклеации капелек и пузырьков в рамках классической теории нуклеации имеем следующие зависимости активационных барьеров [6]

$$\Delta F_c^{(d)} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(k_B T)^3 n_l^2 (\ln(1+\zeta))^2}, \quad (3)$$

$$\Delta F_c^{(b)} = \frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T P_l^2 \zeta^2}, \quad (4)$$

где верхние индексы (d) и (b) здесь и далее относятся к капле и пузырьку соответственно, σ – поверхностное натяжение на плоской границе газ-жидкость, n_l – плотность числа молекул в жидкой капле, P_l – давление в жидком растворе вокруг пузырька. Для появления за разумное время ожидания первых закритических зародышей высота активационного барьера должна удовлетворять условию $\Delta F_c \leq 100$.

Определим относительное снижение пересыщения со временем соотношением

$$\varphi(t) \equiv \frac{\zeta_0 - \zeta(t)}{\zeta_0}, \quad (5)$$

где ζ_0 – начальное значение пересыщения системы (здесь и далее нижний индекс 0 указывает, что соответствующая величина определена в начальный момент времени). Учитывая только линейные по

$\varphi(t)$ отклонения, можно представить $\Delta F_c(t)$ в виде разложения

$$\Delta F_c(t) \approx \Delta F_{c,0} + \Gamma\varphi(t), \quad (6)$$

где

$$\Gamma \equiv -\zeta_0 \left(\frac{\partial \Delta F_c}{\partial \zeta} \right)_0. \quad (7)$$

Принимая во внимание соотношения (3) и (4), для капельки и пузырька в рамках классической теории нуклеации находим

$$\begin{aligned} \Gamma^{(d)} &= \frac{32\pi\sigma^3}{3(k_B T)^3 n_l^2 (\ln(1+\zeta_0))^3} \frac{\zeta_0}{1+\zeta_0} \\ &= \frac{2\zeta_0 \Delta F_c^{(d)}}{(1+\zeta_0) \ln(1+\zeta_0)}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Gamma^{(b)} = \frac{32\pi\sigma^3}{3k_B T P_l^2 \zeta_0^2} = 2\Delta F_c^{(b)}. \quad (9)$$

Из соотношений (8) и (9) видим, что с ростом пересыщения Γ убывает, но даже при высоких пересыщениях, когда $\Delta F_c \leq 100$, имеем $1 \ll \Gamma \leq 200$, что и оправдывает разложение (6).

С учетом разложения (6) выражение (1) для $J(t)$ можно записать как

$$J(t) = J_0 \exp(-\Gamma\varphi(t)), \quad (10)$$

где $J_0 = C_0 e^{-\Delta F_{c,0}}$. В приближении среднего поля пересыщения в качестве условия, определяющего момент t_1 окончания стадии нуклеации, принимается требование

$$\Gamma\varphi(t_1) = 1. \quad (11)$$

С учетом определений (2) и (3) имеем

$$n_0 - n(t) = \varphi(t)(n_0 - n_f). \quad (12)$$

Изменение текущего количества метастабильного вещества в системе равно $V[n_0 - n(t)]$, где V – начальный объем системы. Условия баланса вещества в конце первой стадии нуклеации при конденсации пара в капли и при дегазации раство-

ра в пузырьки с учетом выражений (8) и (9) можно записать в виде

$$n_l V_l(t_1) = V (n_0 - n(t_1))^{(d)} = \left(\frac{n_0 - n_f}{\Gamma} \right)^{(d)} V, \quad (13)$$

$$n_g V_g(t_1) = \left(\frac{n_0 - n_f}{\Gamma} \right)^{(b)} V, \quad (14)$$

где n_g – плотность числа молекул в газовом пузырьке при давлении P_l , $V_l(t_1)$ и $V_g(t_1)$ – суммарные объемы закритических капель и, соответственно, закритических пузырьков к концу первой стадии нуклеации. Выражения (13) и (14) можно переписать как

$$V_l(t_1) = \frac{a_l}{\Gamma} V, \quad V_g(t_1) = \frac{a_g}{\Gamma} V, \quad (15)$$

где

$$a_l \equiv \frac{n_0 - n_f}{n_l} = \zeta_0 \frac{n_f}{n_l} \ll 1, \quad (16)$$

$$a_g \equiv \frac{n_0 - n_f}{n_g} = \zeta_0 \frac{n_f}{n_g} = \zeta_0 s \ll 1, \quad (17)$$

s – растворимость газа.

Суммарные объемы капелек $V_l(t_1)$ и пузырьков $V_g(t_1)$ могут быть представлены как

$$\begin{aligned} V_l(t_1) &= \frac{4\pi}{3} \langle R^3 \rangle_{t_1}^{(d)} N^{(d)}(t_1), \\ V_g(t_1) &= \frac{4\pi}{3} \langle R^3 \rangle_{t_1}^{(b)} N^{(b)}(t_1), \end{aligned} \quad (18)$$

где $\langle R^3 \rangle_{t_1}$ – средний по распределению по размерам объем закритического зародыша, а $N(t_1)$ – полное число закритических зародышей к концу первой стадии нуклеации. Как следствие из выражений (15) и (18), к окончанию стадии нуклеации находим, что средняя по объему раствора концентрация капелек и пузырьков равна

$$\begin{aligned} \left(\frac{N(t_1)}{V} \right)^{(d)} &= \frac{a_l}{\Gamma^{(d)}} \frac{3}{4\pi \langle R^3 \rangle_{t_1}^{(d)}}, \\ \left(\frac{N(t_1)}{V} \right)^{(b)} &= \frac{a_g}{\Gamma^{(b)}} \frac{3}{4\pi \langle R^3 \rangle_{t_1}^{(b)}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Оценивая среднее расстояние $\bar{r}(t_1)$ между зародышами новой фазы как

$$\frac{4\pi}{3} (\bar{r}(t_1))^3 \frac{N(t_1)}{V} \approx 1,$$

с помощью соотношений (19) получаем

$$\begin{aligned} (\bar{r}(t_1))^{(d)} &\approx \left(\frac{\Gamma^{(d)}}{a_l} \right)^{1/3} \left(\langle R^3 \rangle_{t_1}^{(d)} \right)^{1/3}, \\ (\bar{r}(t_1))^{(b)} &\approx \left(\frac{\Gamma^{(b)}}{a_g} \right)^{1/3} \left(\langle R^3 \rangle_{t_1}^{(b)} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (20)$$

Условием применимости приближения среднего поля пересыщения считается малость расстояния $\bar{r}(t_1)$ по сравнению с размерами диффузионных облаков, окружающих закритические зародыши. Для капельки и пузырька максимального размера, достигаемого к окончанию стадии нуклеации при квазистационарности диффузионного роста, имеем

$$\left(R_{\max}^2(t_1) \right)^{(d)} = 2D_g a_l t_1^{(d)}, \quad \left(R_{\max}^2(t_1) \right)^{(b)} = 2D_l a_g t_1^{(b)}, \quad (21)$$

где D_g и D_l – коэффициенты диффузии в газовой и жидкой фазе соответственно. Так как размер диффузионного облака r_D есть $r_D = (2D \frac{1}{\bar{r}})^{1/2}$, то с учетом соотношений (21) находим

$$\begin{aligned} (r_D)^{(d)} &= \left(R_{\max}(t_1) \right)^{(d)} / a_l^{1/2}, \\ (r_D)^{(b)} &= \left(R_{\max}(t_1) \right)^{(b)} / a_g^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Из соотношений (20)–(22) следует, что условие применимости приближения среднего поля пересыщения сводится к сильным неравенствам

$$\begin{aligned} \left(\Gamma^{(d)} \right)^{1/3} a_l^{1/6} &\ll \frac{\left(R_{\max}(t_1) \right)^{(d)}}{\left(\langle R^3 \rangle_{t_1}^{(d)} \right)^{1/3}}, \\ \left(\Gamma^{(b)} \right)^{1/3} a_g^{1/6} &\ll \frac{\left(R_{\max}(t_1) \right)^{(b)}}{\left(\langle R^3 \rangle_{t_1}^{(b)} \right)^{1/3}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение для среднего по размерам объема закритического зародыша в момент времени t имеет вид

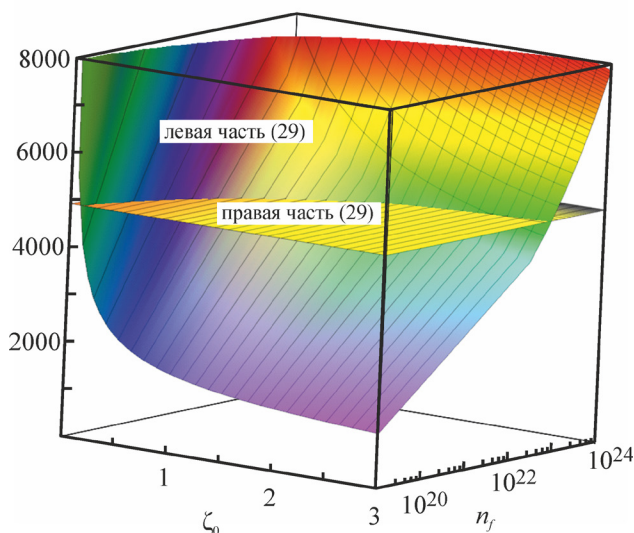


Рис. 1. Иллюстрация области применимости неравенства (29) для нуклеации капелек в пересыщенном паре.

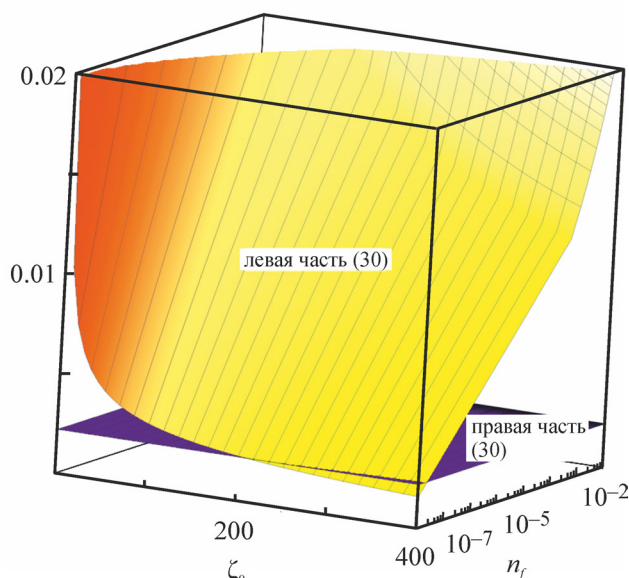


Рис. 2. Иллюстрация области применимости неравенства (30) для нуклеации пузырьков газа, растворенного в жидкости.

$$\langle R^3 \rangle_t = \frac{\int_0^{R_{\max}^2(t)} R^3 f(R^2, t) dR^2}{\int_0^{R_{\max}^2(t)} f(R^2, t) dR^2}. \quad (24)$$

Здесь $f(R^2, t)$ – функция распределения закритических зародышей по размерам, которую с учетом выражений (21) можно записать как

$$f(R^2, t) = \int_0^t \delta(R^2 - R_{\max}^2(t - \tau)) J(\tau) d\tau = \frac{t_1}{R_{\max}^2(t_1)} J\left(t - \frac{R^2 t_1}{R_{\max}^2(t_1)}\right). \quad (25)$$

Вводя среднее значение функции распределения $\bar{f}(t)$ выражением

$$\int_0^{R_{\max}^2(t)} (f(R^2, t) - \bar{f}(t)) dR^2 = 0, \quad (26)$$

имеем

$$\langle R^3 \rangle_t = \frac{2}{5} R_{\max}^3(t) + \frac{1}{\bar{f}(t) R_{\max}^2(t)} \int_0^{R_{\max}^2(t)} R^3 (f(R^2, t) - \bar{f}(t)) dR^2. \quad (27)$$

Поскольку, согласно соотношению (10), $J(t)$ монотонно убывает с течением времени, то, очевидно, функция $f(R^2, t)$ является монотонно возрастающей функцией переменной R^2 . Соответственно, существует значение $R^2 = R_*^2(t)$, такое, что $f(R^2, t) < \bar{f}(t)$ при $R^2 < R_*^2(t)$ и $f(R^2, t) > \bar{f}(t)$ при $R^2 > R_*^2(t)$. С учетом этого нетрудно убедиться, что интегральное слагаемое в выражении для $\langle R^3 \rangle_t$ является положительной величиной, так что

$$\langle R^3 \rangle_t > \frac{2}{5} R_{\max}^3(t).$$

Таким образом, к моменту t_1 окончания стадии нуклеации справедливо

$$\frac{R_{\max}(t_1)}{\langle R^3 \rangle^{1/3}(t_1)} < \left(\frac{5}{2}\right)^{1/3}.$$

Отсюда и из соотношений (23) тогда следуют сильные неравенства

$$a_i^{1/6} \ll \left(\frac{5}{2\Gamma^{(d)}}\right)^{1/3}, a_g^{1/6} \ll \left(\frac{5}{2\Gamma^{(b)}}\right)^{1/3}. \quad (28)$$

С учетом явных классических соотношений (8), (9) для $\Gamma^{(d)}$, $\Gamma^{(b)}$ и определений (16), (17) неравен-

ства (28) можно переписать в виде условий на пересыщение пара ζ_0 и характеризующую летучесть жидкости концентрацию насыщенного пара n_f в случае нуклеации капелек и условия на пересыщение газа ζ_0 в растворе и растворимость газа s в случае нуклеации пузырьков:

$$\frac{\zeta_0^{1/2} n_f^{1/6}}{(1+\zeta_0)^{1/3} \ln(1+\zeta_0)} < \frac{1}{3} \left(\frac{15}{64\pi} \right)^{1/3} \frac{k_B T n_l^{5/6}}{\sigma}, \quad (29)$$

$$\zeta_0^{-1/2} s^{1/6} < \frac{1}{3} \left(\frac{15 k_B T P_l^2}{64\pi\sigma^3} \right)^{1/3}. \quad (30)$$

На рис. 1 изображены поверхности левых и правых частей неравенства (29) как функции начального пересыщения пара ζ_0 и его концентрации n_f при равновесии с жидкой фазой. На рис. 2 построены зависимости левой и правой частей уравнения (30) от начального пересыщения газа ζ_0 в растворе и его растворимости s . Температура систем для обоих рисунков равна 293 К. Для расчетов поверхностей на рис. 1 были взяты значения параметров для воды: $n_l = 3.34 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $\sigma = 0.068 \text{ Нм}^{-1}$. Для расчетов поверхностей на рис. 2 были взяты параметры этанола как растворителя: $\sigma = 0.022 \text{ Нм}^{-1}$, $P_l = 10^5 \text{ Па}$. Из рис. 1 видим, что неравенство (29) выполняется лишь при достаточно малых значениях $n_f < 2.5 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$, которые более, чем на порядок меньше значения табличного значения $n_f = 5.78 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ для воды. Заметим, что при $n_f < 2.5 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и $\zeta_0 < 3$ согласно соотношениям (3), (8) и (16) имеем $\Delta F_c^{(d)} > 37.1$, $\Gamma^{(d)} > 42.8$ и $a_l < 2.2 \times 10^{-6}$, при этом критический радиус $R_c = 2\sigma/[n_l k_B T \ln(1+\zeta_0)]$ капелек удовлетворяет неравенству $R_c > 7.5 \times 10^{-10} \text{ м}$. Рис. 2 показывает, что неравенство (30) выполняется лишь при чрезвычайно малых значениях растворимости газа $s < 3 \times 10^{-9}$. Заметим, что при $s < 3 \times 10^{-9}$ и $\zeta_0 < 300$ согласно уравнениям (9) и (17) имеем $\Gamma^{(b)} > 98$ и $a_g < 2 \times 10^{-6}$, при этом критический радиус пузырьков $R_c = 2\sigma/(P_l \zeta_0) > 1.5 \times 10^{-9} \text{ м}$.

Рис. 1 и 2 иллюстрируют, что при типичных значениях параметров для воды и этанола, которые были взяты для построения левых и правых частей неравенств (29) и (30), эти неравенства в рамках классической теории не могут быть выполнены, и приближение среднего поля пересыщения на стадии нуклеации закритических зародышей

либо неприменимо, либо его применимость очень ограничена.

2. ПОДХОД С ИСКЛЮЧЕННЫМ ОБЪЕМОМ

Как уже отмечалось во введении, существует другой подход к теории гомогенной нуклеации, который в полной мере учитывает влияние неоднородности концентрации и нестационарность диффузии метастабильного вещества в зародыши новой фазы. Этот подход основан на идее формирования исключенного объема в процессе автомодельного нестационарного диффузионного роста [16–19] закритических зародышей новой фазы и описан в работах [9–15].

Для растущего в автомодельном режиме одиночного закритического зародыша радиуса R величина $V_{ex}(R)$ исключенного из процесса нуклеации объема есть [9–15]

$$V_{ex}(R) \equiv q \frac{4\pi}{3} R^3, \quad (31)$$

где величина q дается выражением

$$q = 3 \int_1^\infty d\rho \rho^2 \left[1 - \exp \left(-\Gamma \frac{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp \left[-\frac{b}{2} \left(x^2 + \frac{2}{x} - 3 \right) \right]}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp \left[-\frac{b}{2} \left(x^2 + \frac{2}{x} - 3 \right) \right]} \right) \right], \quad (32)$$

и не зависит от размера зародыша. При автомодельном режиме диффузионного роста капельки или пузырька параметр b определяет перенормированную по сравнению с выражением (21) скорость их роста:

$$\left(R^2(t) \right)^{(d)} = 2D_g b^{(d)} t, \quad \left(R^2(t) \right)^{(b)} = 2D_l b^{(b)} t \quad (33)$$

и связан с введенными в разделе 1 определениями (16) и (17) параметрами a_l и a_g соотношениями

$$a_l = b^{(d)} \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp \left[-\frac{b^{(d)}}{2} \left(x^2 + \frac{2}{x} - 3 \right) \right], \quad (34)$$

$$a_g = b^{(b)} \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp \left[-\frac{b^{(b)}}{2} \left(x^2 + \frac{2}{x} - 3 \right) \right]. \quad (35)$$

В предельном случае, когда $a_l^{1/2} \ll 1$ или $a_g^{1/2} \ll 1$, получаем из выражения (34) или (35) $b^{(d)} \approx a_l \left(1 + \sqrt{\pi a_l/2}\right)$ или $b^{(b)} \approx a_g \left(1 + \sqrt{\pi a_g/2}\right)$.

Оценки для величины q в зависимости от b рассмотрены в работе [14].

Исключенный объем – это шаровой слой, окружающий закритический зародыш новой фазы. Согласно выражению (31), внешний радиус $R_{\text{ex}}(R)$ этого слоя равен

$$R_{\text{ex}}^3(R)/R^3 = 1 + q. \quad (36)$$

Соответственно, толщина этого слоя $\Delta_{\text{ex}}(R) = R_{\text{ex}}(R) - R$ есть

$$\Delta_{\text{ex}}(R) = R_{\text{ex}}(R) - R = \left[(1+q)^{1/3} - 1\right]R. \quad (37)$$

Сравним эту величину с толщиной $\Delta_D(R)$ диффузионного слоя, окружающего закритическую частицу. Поскольку время роста капельки или пузырька до радиуса R определяется из выражения (33), то имеем

$$\Delta_D^{(d)}(R) = \left(2D_g t^{(d)}(R)\right)^{1/2} = R / \left(b^{(d)}\right)^{1/2}, \quad (38)$$

$$\Delta_D^{(b)}(R) = \left(2D_l t^{(b)}(R)\right)^{1/2} = R / \left(b^{(b)}\right)^{1/2}. \quad (39)$$

С помощью соотношений (37) и (38), (39) для отношения $\Delta_{\text{ex}}/\Delta_D$ при любых значениях параметра b в общем виде находим

$$\frac{\Delta_{\text{ex}}(R)}{\Delta_D(R)} = \left[(1+q)^{1/3} - 1\right] b^{1/2} \equiv \varepsilon. \quad (40)$$

Как видим, рассматриваемое отношение не зависит от размера зародыша.

В подходе с исключенным объемом окончанию стадии нуклеации отвечает момент времени t_1 , в который сумма исключенных объемов для отдельных закритических зародышей становится равной начальному объему системы V . Среднее расстояние между зародышами $\bar{r}(t_1)$ можно при этом оценить как $\bar{r}(t_1) \sim \Delta_{\text{ex}}(R_{\text{max}}(t_1))$.

Соответственно, можно полагать $\bar{r}(t_1)/\Delta_D(R_{\text{max}}(t_1)) \sim \varepsilon$. и по величине ε судить о степени перекрывания диффузионных облаков отдельных зародышей к окончанию стадии нуклеации. В частности, в предельном случае малых значений b для параметра q , как показано в работе [14], справедливо $q \approx \Gamma/b \gg 1$. Соответственно, в этом случае с учетом равенства $b \approx a$ при малых b имеем

$$\varepsilon = \left[(1+q)^{1/3} - 1\right] b^{1/2} \approx \left(\frac{\Gamma}{a}\right)^{1/3} a^{1/2} = \Gamma^{1/3} a^{1/6}. \quad (41)$$

Как видно, размеры диффузионных облаков значительно превосходят расстояния между зародышами только если выполнено условие $\Gamma^{1/3} a^{1/6} \ll 1$, которое эквивалентно крайне жестким условиям (28) применимости приближения среднего поля пересыщения. Однако в рамках подхода с исключенным объемом выполнение этих условий не требуется.

С увеличением параметра b (т. е. с увеличением скорости диффузионного роста закритических частиц новой фазы, что связано, согласно уравнениям (34), (35) и (16), (17), с ростом начального пересыщения системы или ростом летучести конденсируемого вещества при нуклеации капелек и ростом растворимости газа при нуклеации пузырьков) перекрытие диффузионных облаков в момент окончания стадии нуклеации становится все менее существенным и при достаточно больших b это перекрытие практически отсутствует. При этом объем диффузионного слоя зародыша близок к величине соответствующего исключенного объема. Иными словами, картина радикально отличается от возникающей в приближении среднего поля пересыщения.

Все, что было сказано в этом разделе, может быть перенесено на ситуацию, когда режим автомодельного нестационарного диффузионного роста закритических зародышей новой фазы устанавливается в процессе самой стадии нуклеации, т. е. параметры b и q зависят от радиуса зародыша и достигают своих автомодельных значений к концу стадии нуклеации. Как показано в случае пузырьков в [20, 21], так может быть при полном учете лапласова давления в закритических газовых пузырьках при высоких пересыщениях газа и при

образовании пузырьков в сильновязкой жидкости. Соответствующее расширение теории исключенного объема было сделано также в [20, 21].

3. ВЫХОД НА СТАДИЮ ИНТЕНСИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

На второй стадии фазового перехода за критические частицы новой фазы растут, интенсивно поглощая избыток вещества метастабильной фазы. Образование новых зародышей на этой стадии практически не происходит. Динамика протекания этой стадии будет, конечно, существенно зависеть от степени нестационарности диффузии, определяемой величиной параметра a . Интересуясь эволюцией ансамбля зародышей в условиях сильной нестационарности, будем рассматривать систему пузырьков, поскольку необходимое для существенной роли нестационарности условие $a \gg 1$ сравнительно легко обеспечивается при дегазации раствора.

Как уже отмечалось, в случае сильной нестационарности роста пузырьков, т. е. в ситуации, когда приближение среднего поля пересыщения заведомо неприменимо, окончание стадии нуклеации отвечает тому, что сферические слои, отвечающие исключенным объемам отдельных пузырьков, приходят в контакт друг с другом и практически не перекрываются. Как следствие, можно предположить, что после этого (на следующей стадии интенсивного потребления растворенного газа) каждый пузырек растет за счет потребления газа только из своего слоя. Если на стадии нуклеации пузырьки растут в автомодельном режиме, то для любого пузырька, имеющего к моменту t_1 окончания этой стадии радиус $R(t_1)$, внешний радиус $\tilde{R}(t_1)$ такого слоя следует полагать равным

$$\tilde{R}(R(t_1)) = \alpha R(t_1), \quad (42)$$

где α – коэффициент, зависящий от степени нестационарности диффузионного потока частиц растворенного газа (зависит только от параметра b). К моменту времени t_2 окончания второй стадии концентрация растворенного газа в окружающем пузырьки слое уменьшается до значения, близкого к n_f , а радиус пузырька на этой стадии увеличится от $R(t_1)$ до $R(t_2)$. Соответствующее условие баланса

растворенного вещества для отдельного пузырька можно записать в виде

$$(n_0 - n_f)(\tilde{R}^3(R(t_1)) - R^3(t_1)) = n_g R^3(t_2), \quad (43)$$

или, с учетом соотношений (17) и (42), как

$$R^3(t_2) = a(\alpha^3 - 1)R^3(t_1). \quad (44)$$

Как следствие, для суммарных объемов пузырьков $V_g(t_1)$ и $V_g(t_2)$ имеем оценку

$$\frac{V_g(t_2)}{V_g(t_1)} = a(\alpha^3 - 1). \quad (45)$$

В подходе с исключенным объемом для суммарного объема пузырьков к окончанию стадии нуклеации $V_g(t_1)$ ранее было получено выражение [14]

$$V_g(t_1) = \frac{V_l}{q}. \quad (46)$$

К моменту t_2 окончания второй стадии практически весь избыток растворенного газа переходит в пузырьки, что приводит к соотношению $(n_0 - n_f)V_l = n_g V_g(t_2)$ или $V_g(t_2) = aV_l$. Тогда с учетом выражения (46) получаем

$$\frac{V_g(t_2)}{V_g(t_1)} = aq. \quad (47)$$

Сравнивая два выражения (45) и (47) для отношения $V_g(t_2)/V_g(t_1)$, приходим к соотношению

$$\alpha^3 = 1 + q. \quad (48)$$

Соотношение (48) позволяет переписать уравнение (42) в виде

$$\tilde{R}^3(R(t_1)) = (1 + q)R^3(t_1). \quad (49)$$

Учитывая приведенное в разделе 2 выражение (36), из соотношения (49) получаем

$$\tilde{R}(R(t_1)) = R_{ex}(R(t_1)). \quad (50)$$

Таким образом, представление о том, что на второй стадии фазового перехода каждый пузырек растёт, поглощая избыточный газ только из своего слоя (раствор эволюционирует как ячеистая структура), согласуется с условием баланса растворённого вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении мы показали, что приближение среднего поля пересыщения и стационарности диффузионного роста закритических капелек в пересыщенном паре или газовых пузырьков в газированном растворе на стадии нуклеации либо неприменимо, либо его применимость очень ограничена чрезвычайно малыми значениями определяемых соотношениями (16) и (17) параметров a_l и a_g . Физически эти ограничения в случае пузырьков требуют низкую летучесть конденсирующейся жидкости, а в случае газовых пузырьков – чрезвычайно малую растворимость газа в растворе. Ранее предполагалось, что приближение среднего поля пересыщения и стационарности диффузионного роста является более обоснованным в случае низких пересыщений метастабильной системы, но сделанные в данной работе оценки демонстрируют ухудшение применимости теории при уменьшении пересыщения. Также в данной работе показано, что кинетическое описание фазового перехода на основе подхода с исключённым объёмом полностью лишено упомянутых выше ограничений. Такое описание при существенной нестационарности диффузии приводит к концу стадии нуклеации к формированию ячеистой структуры, которая эволюционирует на следующей стадии интенсивного истощения метастабильной системы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кучма Анатолий Евдокимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8388-9524>

Щёкин Александр Кимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7996-7462>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Slezov V.V.* Kinetics of First-Order Phase Transitions. Berlin: Wiley-VCH, 2009.
2. *Күни Ф.М., Гринин А.П.* // Коллоид. ж. 1984. Т. 46. С. 23; *Kuni F.M., Grinin A.P.* // Colloid J. of the USSR. 1984. Vol. 46. N 1. p. 17.
3. *Күни Ф.М., Гринин А.П.* // Коллоид. ж. 1984. Т. 46. С. 460; *Kuni F.M., Grinin A.P.* // Colloid J. of the USSR. 1984. Vol. 46. N 3, p. 412.
4. *Kashchiev D.* Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
5. *Kalikmanov V.I.* Nucleation Theory, Lecture Notes in Physics. Dordrecht: Springer, 2013.
6. *Щёкин А.К., Кучма А.Е.* // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 3. С. 263; *Shchekin A.K., Kuchma A.E.* // Colloid J. 2020. Vol. 82. N. 3. p. 217. doi 10.1134/S1061933X20030102
7. *Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova D.S.* // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148. P. 234103. doi 10.1063/1.5026399
8. *Kuchma A.E., Shchekin A.K.* // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150. P. 054104. doi 10.1063/1.5077006
9. *Kuchma A.E., Kuni F.M., Shchekin A.K.* // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 80. P. 061125. doi 10.1103/PhysRevE.80.061125
10. *Кучма А.Е., Күни Ф.М., Щёкин А.К.* // Вестн. СПбГУ. 2009. Серия 4. С. 320.
11. *Kuchma A.E., Markov M.N., Shchekin A.K.* // Physica A. 2014. Vol. 402. P. 255. doi 10.1016/j.physa.2014.02.005
12. *Кучма А.Е., Щёкин А.К., Марков М.Н.* // Коллоид. ж. 2014. Т. 76. С. 752; *Kuchma A.E., Shchekin A.K., Markov M.N.* // Colloid J. 2014. Vol. 76. N 6. p. 701. doi 10.1134/S1061933X1406009X
13. *Kuchma A.E., Shchekin A.K., Markov M.N.* // Colloids Surf. A. 2015. Vol. 483. P. 307. doi 10.1016/j.colsurfa.2015.04.020
14. *Kuchma A.E., Shchekin A.K., Bulgakov M.Yu.* // Physica A. 2017. Vol. 468. P. 228. doi 10.1016/j.physa.2016.11.007
15. *Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova D.S., Savin A.V.* // Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 455. P. 63. doi 10.1016/j.fluid.2017.09.022
16. *Scriven L.E.* // Chem. Eng. Sci. 1959. Vol. 10. P. 1.
17. *Scriven L.E.* // Chem. Eng. Sci. 1962. Vol. 17. P. 55.
18. *Васильев А.Н., Казанский А.К., Аджемьян Л.Ц.* // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. С. 756; *Vasil'ev A.N., Kazanskii A.K., Adzhemjan L.C.* // Colloid J. 2008. Vol. 70. P. 703. doi 10.1134/S1061933X08060045
19. *Кучма А.Е., Щёкин А.К.* // Коллоид. ж. 2012. Т. 74. № 2. С. 231; *Kuchma A.E., Shchekin A.K.* // Colloid J. 2012. Vol. 74. N. 2. P. 215. doi 10.1134/S1061933X12020056
20. *Kuchma A.E., Shchekin A.K.* // Pure Appl. Chem. 2020. Vol. 92. N 7. P. 1123. doi 10.1515/pac-2020-0101
21. *Kuchma A.E., Shchekin A.K.* // J. Chem. Phys. 2021. Vol. 154. P. 144101. doi 10.1063/5.0045314

Strict Limitations of the Approximation of Mean-Field Supersaturation in Kinetics of Nucleation and Wide Possibilities of the Excluded Volume Approach

A. E. Kuchma and A. K. Shchekin*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: akshch@list.ru*

Received February 17, 2022; revised February 17, 2022; accepted March 5, 2022

The traditional approach of the mean-field supersaturation to kinetic description of nucleation is based on assumptions that homogeneous nucleation of overcritical particles of a new phase in a closed system occurs uniformly over the volume of the system and is synchronous with a decrease in the mean supersaturation of the metastable phase. The approximation of the mean supersaturation field also implies that the transport of molecules of the metastable phase into the growing particles of the new phase is slow and stationary. We have found in this work that, in the diffusion regime of the particle growth, the approach of the mean-field of supersaturation at the end of the first stage of formation of overcritical droplets in a supersaturated vapor requires low volatility of the condensing liquid, and in the case of the stage of nucleation of overcritical bubbles gas in a solution supersaturated with gas realizes only at extremely low solubility of gas in solution. In particular, for condensation of water vapor and degassing ethanol supersaturated by gas with moderate or high solubility at atmospheric pressure, the approximation of the mean-field supersaturation ~~field~~ cannot be strictly justified. We demonstrated here that there are no such restrictions when using the excluded volume approach in the kinetic description of the phase transition. Along with that we have shown, that the excluded volume approach describes the processes of fast self-similar diffusion growth of particles of a new phase at the nucleation stage, leading to the formation of a cellular structure at the next stage of the phase transformation, the stage of intense decrease in the supersaturation of the metastable system.

Keywords: nucleation, kinetics, droplets, bubbles, nonstationary diffusion, mean-field supersaturation, excluded volume approach