

01; 03
© 1992 г.

О НОВЫХ УРАВНЕНИЯХ В КИНЕТИКЕ КОНДЕНСАЦИИ

А. Л. Иткин, Е. Г. Колесниченко

С позиций развиваемой авторами мономолекулярной теории конденсации рассмотрены некоторые экспериментальные результаты, не находящие своего объяснения в рамках существующих моделей нуклеации. Кратко изложены основные положения теории. С использованием теории подобия процессов конденсации проведено сравнение с экспериментами по конденсации в соплах и струях, а также в термодиффузионных камерах. Обсуждаются особенности процесса конденсации в смесях водяного пара с воздухом. Показано, что рассмотренные факты естественным образом следуют из мономолекулярной теории конденсации.

Введение

Несмотря на обилие работ, посвященных анализу различных аспектов теории конденсации, в литературе до сих пор не рассматривался круг вопросов, связанный с учетом возбуждения внутренних степеней свободы кластеров. Это связано, во-первых, со сложностью возникающих кинетических уравнений, а во-вторых, с отсутствием данных по константам образования, распада и релаксации возбужденных комплексов. Между тем, как показано в [1–3], учет этого обстоятельства, во-первых, радикально сказывается на виде кинетических уравнений, описывающих эволюцию концентраций кластеров, а во-вторых, позволяет объяснить ряд новых экспериментально наблюдаемых эффектов, которые не удастся интерпретировать в рамках существующих теорий. В данной работе более подробно излагается круг вопросов, затронутый в кратких сообщениях [1, 2], и приводится сопоставление результатов развиваемой теории с экспериментом.

Основой для дальнейшего анализа являются кинетические уравнения, описывающие эволюцию заселенностей $x_j(k)$ кластеров из j молекул с внутренней энергией $E_j(k)$. Предложено обобщение метода квазистационарного состояния [4], позволяющее получить сокращенное описание исследуемой системы в терминах концентраций. Показано, что в пределе высоких давлений найденные уравнения совпадают с моделью Сцилларда, однако в пределе низких давлений они существенно отличаются.

1. Метод квазистационарного состояния. Рассмотрим пространственно-однородную систему из N многоатомных молекул, заключенных в объеме V , представляющую собой смесь идеальных газов молекул и кластеров. Будем считать, как это обычно принято, что процессы поступательной и вращательной релаксации кластеров протекают достаточно быстро, так что можно ввести единую поступательно-вращательную температуру всей смеси T . Вообще говоря, это предположение может нарушаться для очень больших кластеров. Однако концентрация таковых в системе невелика, поэтому сделанное допущение не должно влиять по крайней мере на интегральные характеристики системы. Будем также считать, что температура T меняется со временем достаточно медленно.

Что касается колебательной энергии, то скорость ее релаксации может быть сравнима со скоростью образования и распада кластеров. Ясно, что даже малые комплексы — тримеры, тетрамеры и т. д. могут иметь достаточно большое число колебательных мод, которые удобно разбить на две группы. К первой

относятся колебания молекул, входящих в состав кластеров, — межмолекулярные колебания, ко вторым — колебания атомов, образующих молекулу (мономер), — внутримолекулярные колебания. Межмолекулярные колебания обычно низкоэнергетичны. Так, например, для ван-дер-ваальсовых комплексов их характерные частоты лежат в диапазоне $50\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Что касается внутримолекулярных колебаний, то возможны различные ситуации. Если эти колебания низкочастотные, то они эффективно обмениваются энергией с межмолекулярными колебаниями, что дает возможность ввести полную колебательную энергию кластера $E_f(k)$ (j — число молекул в кластере, k — номер энергетического уровня). Существование различных типов межмолекулярных колебаний при этом не учитывается. Подчеркнем также роль безызлучательных переходов в процессе междоменного обмена энергией. Если же мономеры имеют высокочастотные колебательные моды, то их взаимодействие с межмолекулярными колебаниями неэффективно. В этом случае по отношению к процессам конденсации мономер ведет себя как бесструктурная частица, а в силу большой величины колебательного кванта его возбужденные состояния мало заселены. Эта ситуация примыкает к мономолекулярной теории конденсации одноатомных газов и является частным случаем развиваемой теории. Ясно, что и для нее возможно охарактеризовать колебательные степени свободы кластера величиной полной энергии $E_f(k)$.

Теперь, опираясь на полученные в [5] результаты, можно показать, что состав смеси кластеров можно характеризовать набором чисел $N_j(k)$, $j = 1 \dots N$, $k = 0 \dots M_j$, определяющим число кластеров размера j с внутренней энергией $E_f(k)$. Вводя числовые плотности $x(k) = N(k)/V$, удовлетворяющие условию нормировки

$$\sum_{j=1}^N \sum_{k=0}^{M_j} j x_f(k) = \sum_{j=1}^N j n_j = n = N/V, \quad (1.1)$$

запишем уравнения кинетики конденсации в виде

$$\begin{aligned} \frac{dx_f(k)}{dt} = & \sum_{i=0}^{M_1} \left[\sum_{l=0}^{M_{j-1}} I_{j-1}(l, i|k) - \sum_{l=0}^{M_{j+1}} I_j(k, i|l) (1 - \delta_{jN}) + \right. \\ & \left. + \sum_{l=0}^{M_j} \sum_{\nu=0}^{M_1} J_j(l, i|k, \nu) \right] \quad j = 2 \dots N, \quad k = 0 \dots M_j, \\ \frac{dx_1(k)}{dt} = & - \sum_{j=1}^{N-1} \left(\sum_{i=0}^{M_{j+1}} \sum_{l=0}^{M_j} I_f(l, k|i) (1 + \delta_{j1} \delta_{lk}) - \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^N \sum_{i=0}^{M_j} \sum_{l=0}^{M_j} \sum_{\nu=0}^{M_1} J_j(l, k|i, \nu) (1 + \delta_{j1} \delta_{lk}) \right), \quad k = 0 \dots M_1, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где

$$\begin{aligned} I_{j-1}(l, i|k) &= C_{j-1}(l, i|k) \bar{x}_{j-1}(l) \bar{x}_1(i) - E_f(k|i, l) \bar{x}_f(k), \\ J_j(l, i|k, \nu) &= R_f(l, i|k, \nu) \bar{x}_f(l) \bar{x}_1(i) - R_f(k, \nu|l, i) \bar{x}_f(k) \bar{x}_1(\nu). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Здесь t — время; $C_{j-1}(l, i|k)$ — константа скорости образования кластера размера j с энергией $E_f(k)$ из кластера размера $j-1$ с энергией $E_{j-1}(l)$ путем присоединения мономера с энергией $E_1(i)$; $E_f(k|i, l)$ — константа скорости распада кластера размера j с энергией $E_f(k)$ на кластер размера $(j-1)$ с энергией

$E_{j-1}(l)$ и мономер с энергией $E_1(i)$; $R_j(l, i, k, \nu)$ — константа скорости релаксации кластера размера j из состояния с энергией $E_j(l)$ в состояние с энергией $E_j(k)$ с одновременной релаксацией мономера из состояния с энергией $E_1(i)$ в состояние с энергией $E_1(\nu)$; M_j — номер последнего энергетического уровня кластера размера j ; $\bar{x}_j(k) = x_j(k)/s_j(k)$, $s_j(k)$ — статистический вес k -го состояния кластера размера j . В дальнейшем индекс u M будем опускать, так как он понятен из контекста.

При выводе (1.2) пренебрегалось возможностью образования (распада) кластера путем присоединения (отрыва) димера, тримера и т.д., а также тройными столкновениями. Кроме того, в (1.2) уже учтен закон сохранения полного числа молекул в системе (1.1).

Система (1.2) крайне сложна для решения ввиду ее большой размерности и отсутствия данных по многим константам скоростей. Ее можно упростить, используя идею сокращенного описания. Суть этой идеи состоит в выделении в (1.2) быстрых и медленных переменных и нахождении квазистационарных состояний, в которых быстрые переменные зависят от времени лишь неявно, вследствие их зависимости от медленных переменных. Далее кратко опишем используемый нами метод квазистационарного состояния. Его суть заключается в замене переменных $x_j(0)$ на n_j , после чего удастся показать, что все заселенности $x_j(k)$, $j = 2 \dots N$, $k = 1 \dots M_j$ являются быстрыми переменными по отношению к медленным концентрациям n_j и T . Характерным малым параметром, обеспечивающим такое разделение переменных, является

$$\lambda_j(k) = \sum_{l, \nu, i} E_{j+1}(\nu, l, i) z_{j+1}(\nu) / \sum_{l, \nu, i} R_j(k, \nu, l, i) z_1(\nu) n_{1e} \ll 1.$$

Справедливость этого неравенства обеспечивается тем, что в силу порогового характера процесса диссоциации величина $E_j(\nu, l, i)$ мала по сравнению со скоростью релаксации межмолекулярных колебаний, а при больших ν мала величина $z_j(\nu)$. Для параметров $\lambda_1(k)$ эти соображения несправедливы, поскольку для высокочастотных внутримолекулярных колебаний величина $z_1(\nu)$ в знаменателе может быть малой. В силу этого нужно рассмотреть случаи быстрой $\lambda_1(k) \ll 1$ и медленной $\lambda_1(k) > 1$ релаксаций мономеров.

После того как все переменные системы разделены на быстрые и медленные, для ее решения можно использовать методы асимптотического интегрирования систем сингулярно возмущенных обыкновенных дифференциальных уравнений, например метод Васильевой или метод Чепмена—Энскога [6]. Конкретная реализация этой идеи для исследуемых уравнений приведена в [7]. Основная идея, используемая при решении, состоит в введении характерного размера кластера r . При $j > r$ скорость конденсации намного превышает скорость релаксации на верхних уровнях, при $j < r$ имеет место обратное соотношение, при $j = r$ скорость конденсации сравнима со скоростью релаксации межмолекулярных колебаний на верхних уровнях. Тогда укороченные уравнения для быстрых переменных принимают вид

$$\sum_i \left[-I_j(k, i, l, M) + \delta_{kM} \sum_l I_{j-1}(l, i, l, M) \right] = 0, \\ j = 2 \dots r-1 \\ \sum_i \left[\delta_{kM} \sum_l I_{r-1}(l, i, l, M) - I_r(k, i, l, M) + \sum_{\nu, l} J_r(l, i, l, k, \nu) \right] = 0, \\ \sum_{i, \nu, l} J_j(l, i, l, k, \nu) = 0, \quad j = r+1 \dots N, \quad (1.4)$$

где k меняется от 1 до M .

Аналитическое решение (1.4) было получено для двух моделей релаксации

онного члена: модели одноквантовых переходов и БГК модели. Подстановка найденных соотношений в уравнения для медленных переменных позволяет получить для них замкнутые уравнения. Эти уравнения выписаны в [1, 7] и имеют вид

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= - \sum_{i=1}^N i dn_i/dt, \quad dn_j/dt = W_j^{(2)} - d_j W_r^{(3)}, \quad j = 2 \dots r-1, \\ dn_r/dt - B_1 W_{r+1}^{(1)} - B_2 W_{r+1}^{(4)}, \quad dn_{r+1}/dt &= W_r^{(3)} - W_{r+2}^{(1)} - dn_r/dt, \\ dn_j/dt &= W_j^{(1)} - W_{j+1}^{(1)} (1 - \delta_{jN}), \quad j > r+1 \\ dx_1(k)/dt &= - \sum_{i,v,l} J_1(l,k|i,v) (1 + \delta_{lk}) - n_1^2 \mathcal{L}_1(k) - \\ &- W_r^{(3)} \left[1 + \sum_i E_2(M|i,k) / \sum_{i,l} E_2(M|i,l) \right], \quad k = 1 \dots M. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь через $W_j^{(1)}$ и $W_j^{(2)}$ обозначены токи, которые в общем виде можно представить так:

$$W_j^{(1)} = K_j^+ n_{j-1} n_1 - K_j^- n_j W_j^{(2)} = L_j^+ n_1^{j+1} - L_j^- n_j n_1,$$

а через $W_j^{(3)}$ и $W_j^{(4)}$ — линейные комбинации этих токов. Коэффициенты K_j^+ , L_j^+ и K_j^- , L_j^- — неравновесные константы скорости образования и распада кластеров, зависящие не только от температуры T , но от n_1 , $x_1(1), \dots, x_1(M)$. Выражения для коэффициентов $B_1 = B_1(\gamma)$, $B_2 = B_2(\gamma)$, $d_j = d_j(\gamma)$, $\gamma = (T, n_1, x_1(1), \dots, x_1(M))$ и расшифровка всех остальных коэффициентов приведены в [7]. Удобство записи (1.5) заключается в том, что в равновесии $W_j^{(i)}$, $i = 1..4$ и $\mathcal{L}_1(k)$ обращаются в нуль.

Решая систему (1.5), можно определить значения концентраций n_j , $j = 1 \dots N$ и заселенностей $x_1(k)$, $k = 1 \dots M$ в каждый момент времени. При этом значения заселенностей $x_j(k)$, $j = 2 \dots N$, $k = 1 \dots M_j$ определяются с учетом найденных n_j и $x_1(k)$ по аналитическим формулам, приведенным в [7].

Итоги проведенного исследования сформулируем в виде кратких выводов. В качестве основных результатов отметим следующее.

а) С использованием развитого метода квазистационарного состояния получены аналитические выражения, описывающие связь квазистационарных заселенностей энергетических состояний кластеров с концентрациями и выведены квазистационарные уравнения для концентраций. Для замороженных колебаний и для равновесного распределения заселенностей мономеров, реализующегося, если скорости VV - и VT -обмена существенно выше скорости димеризации, эти уравнения имеют сходную структуру. Коэффициенты этих уравнений зависят от температуры T , однако в последнем случае эта зависимость имеет более сложный вид. В обоих случаях, используя метод квазистационарного состояния, удается получить замкнутую систему уравнений для концентраций кластеров n_j .

б) Замкнутую систему уравнений, описывающую эволюцию концентраций n_j , удастся получить и в случае, когда характерные времена процессов релаксации (τ_{VV} и τ_{VT}) и диссоциации (τ_d) связаны соотношением $\tau_{VV} \ll \tau_{VT} \approx \tau_d$. При этом структура возникающих уравнений вновь совпадает с рассмотренными в пункте а, однако фигурирующие в них константы становятся двухтемпературными.

в) Наиболее сложной является ситуация, когда $\tau_d \ll \tau_{VV} \approx \tau_{VT}$. В этом случае не удастся получить замкнутой системы для концентраций n_j , а приходится совместно решать уравнения для n_j , $j = 1 \dots N$ и $x_1(k)$, $k = 1 \dots M$. При этом константы в уравнениях для n_j , $j = 2 \dots N$ сложным образом зависят от

$x_1(k), k = 1 \dots M$ и n_1 .

г) Установлено, что во всех перечисленных ситуациях уравнения для концентраций $n_j, j > r+1$ имеют вид, используемый в модели Сцилларда. Однако если в указанной модели константы K_j^+ и K_j^- зависят от температуры T , то в нашем случае это неравновесные константы скоростей, зависящие от заселенностей $x_1(k), k = 1 \dots M$ (пункт а) либо от колебательной температуры T_γ (пункт б) и совпадающие с используемыми в модели Сцилларда лишь для случая больцмановского распределения мономеров (пункт г). Однако при $j \leq r+1$ уравнения для концентраций n_j существенно отличаются от модели Сцилларда. Этот вывод является основным результатом данной работы. Заметим, что предложенный вывод можно рассматривать как обоснование модели Сцилларда (неэмперическое) для больших кластеров.

Что касается сделанных в работе предположений, то отметим следующее. Опираясь на результаты кинетики химических реакций, можно утверждать, что наличие неравновесных эффектов в кинетике конденсации само по себе не вызывает сомнений и речь может идти только об их относительной величине. Для решения этого вопроса на данном этапе основной задачей является получение простейших формул, учитывающих эти эффекты и допускающих сравнение с экспериментом. Достаточно заметить, что сделанные предположения по крайней мере необходимы для вывода общеупотребительной квазихимической модели, являющейся частным случаем нашей при $r = 1$. Следующей задачей, на наш взгляд, является получение конкретных выражений, позволяющих определить параметр r , чему посвящена работа [8].

2. Метод квазистационарного состояния. Второй шаг. Для решения уравнений (1.5) в работе развит асимптотический метод решения полученных уравнений, позволяющий найти аналитические выражения для изменения концентраций кластеров всех размеров как функции макропараметров системы — пересыщения S и температуры T . Метод базируется на идее, использованной в [9] при изучении колебательной релаксации, и основан на нелинейной замене переменных $n_1 \dots n_N \Rightarrow S, f_1 \dots f_{N-1}$, где $f_j = \bar{n}_{j+1}/S^{j+1}, j = 1 \dots r-1, f_j = \bar{n}_{j+1}/S\bar{n}_j, j = r \dots N-1, \bar{n}_j = n_j/n_{je}$.

Переменные f_j имеют ряд преимуществ по сравнению с исходными: они безразмерны, а в равновесии все обращаются в единицу. Однако главным их достоинством является возможность разделить эти переменные на быстрые и медленные, что для концентраций сделать не удастся. В новых переменных квазистационарные уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} df_j/d\tau &= Y_j - (j+1)f_j d \ln S/d\tau, j = 1 \dots r-1, \\ df_r/d\tau &= Y_r - (f_r/f_{r-1})Y_{r-1} - f_r d \ln S/d\tau, \\ df_j/d\tau &= R(f_j) - f_j d \ln S/d\tau + \mu_j, j = r+1 \dots N-1, \\ dS/d\tau &= - \sum_{j=r+2}^N \bar{K}_j^+ S^{j+1} \beta_{j-1} (1-f_{j-1}) \prod_{i=r-1}^{j-1} f_i - \\ &\quad - \sum_{j=2}^r j \beta_j S^j Y_{j-1} + (r+1) \beta_{r+1} S^{r+1} f_{r-1} Y_r. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Здесь Y_j — токи, которые при $f_j = 1$ обращаются в нуль. Параметры с чертой сверху являются безразмерными. В качестве единицы времени выбрана величина $(Kn_{1e})^{-1}$, в качестве характерной константы скорости K — величина свободномолекулярного потока на единицу поверхности кластера. Остальные обозначения определяются соотношениями

$$R(f_j) = (af_j - c_j)(f_j - 1), a_j = \left[\bar{K}_{j+2}^+ (1 - \delta_{j,N-1}) - \bar{K}_{j+1}^+ \right] S,$$

$$c_j = \left[\bar{K}_{j+1}^- - \bar{K}_j^- \right] / n_{1e}, \quad \beta_j = n_{je} / n_{1e},$$

$$\mu_j = \bar{K}_j^- (n_{1e})^{-1} (1 - f_j / f_{j-1}) (1 - \delta_{j,r}) - \bar{K}_{j+2}^+ S f_j^2 (1 - f_{j+1} / f_j) (1 - \delta_{j,N-1}).$$

В [10] показано, что для конденсации пара при адиабатических процессах (течения в соплах, струях, термодиффузионных камерах) f_j является плавной функцией номера j , так что $\mu_j \ll 1$. В силу этого в переменных f_j уравнения исследуемой системы распадаются на независимые. В работе показано, что из всех новых переменных медленными являются пересыщение S и f_j , $j > \bar{j} \approx (2/3\varepsilon)^3$, $\varepsilon \ll 1$, а все остальные f_j , включая f_N , — быстрыми. Это позволяет вновь для решения (2.1) использовать асимптотические методы решения сингулярно возмущенных систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Соответствующее решение имеет вид [11]

$$f_j = \min_j \left[1, (A_j / A_{j+1}) (1 - b / 3j^{1/3}) \exp(2b / 3j^{1/3} - \ln S) \right]. \quad (2.2)$$

При $j < j_{*,cl} / 8$ это дает $f_j = 1$, при $j > j_{*,cl} / 8$ имеем $f_j \approx S^{-1} (1 - b / 3j^{1/3}) \cdot \exp(2b / 3j^{1/3})$, где $j_{*,cl} = (2b / 3 \ln S)^3$ — классический критический размер. Для медленных f_j уравнения (2.1) есть уравнения Риккати с известным частным решением $f_j = 1$, в силу чего их решение можно записать в явном виде в квадратурах [11]. Для пересыщения S , используя доказанное в [10] соотношение $\beta_j = n_{je} / n_{1e} \ll 1$, $j \geq 2$, и (2.2), получаем замкнутое уравнение

$$dS/dt \approx n_{x+1,e} S^{x+1} K_{x+1}^+ b S / 9x^{4/3}, \quad x = \max(j, j_{*,cl}) / 8. \quad (2.3)$$

При $S \Rightarrow 1$ $j_{*,cl} \Rightarrow \infty$, $x \Rightarrow \infty$, так что $S = 1$ есть стационарная точка уравнения (2.3). Анализ результатов прямых численных расчетов для тестового примера, описанного в [11], подтвердил хорошую точность и перспективность предложенного аналитического метода.

3. Сравнение с экспериментальными данными. Обобщение развиваемой теории для пространственно-неоднородных систем (течения в соплах, струях, термодиффузионных камерах) выполнено в работах [3, 8]. В [8], кроме того, получены явные аналитические выражения для параметра теории r . Это позволяет провести прямое сравнение результатов теории с имеющимися экспериментальными данными. Отметим некоторые наиболее характерные результаты такого сравнения.

а) Рассмотрим, что происходит с параметрами пара в точке Вильсона при увеличении температуры T_s и давления P_s конденсирующегося пара в точке росы. Как показано в [3], критическое пересыщение в точке Вильсона можно найти из условия $j_* = r$. При высоких начальных значениях температуры T_s и давления $P = P_s(T_s)$ в исходном сечении сопла r мало ($r \approx 2$) [1, 8], поэтому равенство $r = j_*$ достигается при малых j_* . Это означает, что $dj_k/dT_s < 0$, где j_k есть j_* в точке Вильсона. Из этого условия можно найти характер зависимости максимального переохлаждения $\Delta T = T_s - T_k$ от T_s и сравнить его с имеющимися экспериментальными данными.

Для реализации этой программы воспользуемся определением j_* $j_* \approx (b / \ln S)^3$ [11], приближенным соотношением

$$\ln S \approx L \Delta T / R T_s^2, \quad (3.1)$$

где L — удельная теплота парообразования, R — газовая постоянная, и линейной зависимостью поверхностного натяжения σ_j от T ($\sigma_j(T) = \sigma_0(1 - T/T_c)$), $\sigma_0 = \text{const}$, не зависящая от j , T_c — критическая температура). При выводе (3.1) считалось, что L не зависит от T , если T_s не слишком близко к критической

температуре T_c , а величина $\Delta T/T_s \ll 1$. Тогда условие $dj_k/dT_s < 0$ можно представить в виде

$$\frac{d}{dT_s} \left[b \left(\frac{L}{RT_s} \frac{\Delta T}{T_s} \right)^{-1} \right]^3 < 0 \quad (3.2)$$

или с учетом определения b [11]

$$b = 4\pi\sigma\eta^2/k_B T, \quad \eta = (3m_1/4\pi\rho_l)^{1/3},$$

где m_1 — масса мономера, ρ_l — плотность жидкости

$$\frac{d\Delta T}{dT_s} > \frac{\Delta T}{T_s} \left[2 + \frac{d \ln b}{d \ln T_s} \right] > 0. \quad (3.3)$$

Таким образом, с ростом T_s ΔT увеличивается. Полученный результат справедлив вплоть до тех T_s , при которых j_k не становится меньше 5—8, так как при этом σ существенным образом зависит от j .

На рис. 1, 2 приведена зависимость переохлаждения паров воды от температуры насыщения, взятая из работ [12, 13]. Здесь кривая 1 — аппроксимация экспериментальных данных, штриховая кривая — результаты расчетов по классической теории, штрихпунктир — по теории Лоте и Паунда, кривая 2 — расчет по нашей модели (2' — определение точки Вильсона по методу распределения давления, 2 — по светорассеянию). Видно, что полученная выше зависимость $\Delta T(T_s)$ качественно совпадает с экспериментальной, тогда как расчет по классической теории дает заниженные значения ΔT . Аналогичные результаты, демонстрирующие весьма хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, получены для азота и аргона.

Поскольку величина j_* в нашем случае и критический размер классической теории сходным образом зависят от $\ln S$, то становится понятным, почему, несмотря на все свои ограничения, классическая теория дает удовлетворительное согласие с экспериментом в области обычных температур и давлений. В области же высоких T_s она предсказывает резкое падение максимального переохлаждения, связанное с уменьшением σ , что противоречит экспериментально наблюдаемой картине.

б) Существует ряд экспериментальных фактов, связанных с влиянием неконденсирующегося газа на величину максимального переохлаждения и не находящих своего объяснения в рамках существующих моделей нуклеации. Ряд вопросов, связанных с объяснением такого влияния в экспериментах в термодиффузионных камерах, рассмотрен

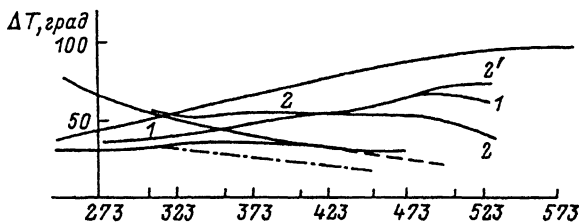


Рис. 1. Зависимость максимального переохлаждения в точке Вильсона $\Delta T = T_s - T_k$ от температуры в точке росы T_s для паров воды.

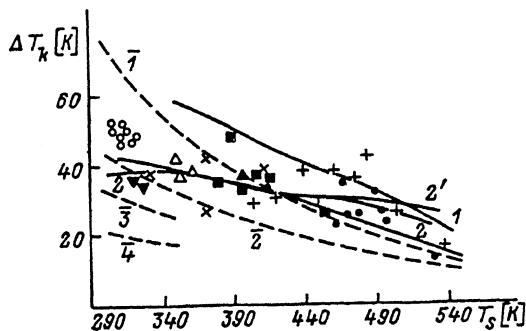
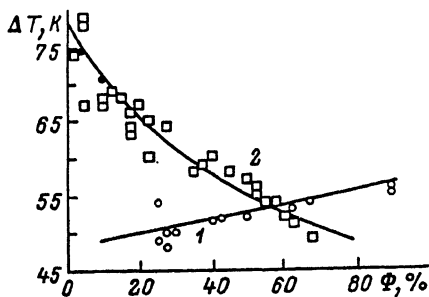


Рис. 2. Зависимость изобарического переохлаждения в точке Вильсона $\Delta T = T_s(P_k) - T_k$ от температуры в точке росы T_s для паров воды.

$$\bar{1} - 8, \bar{2} - 6, \bar{3} - 4, \bar{4} - 2 \text{ гл} (T/1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}).$$



в [2, 8]. Основная причина наблюдаемых эффектов в этих работах связывается с тем, что буферный газ, хотя и не влияет непосредственно на скорость конденсации пара, однако существенно увеличивает скорость колебательной релаксации кластеров. Это приводит к уменьшению параметра теории γ , а следовательно, и к возрастанию критического пересыщения.

В [2, 8] отмечено, что все рассмотренные эффекты, наблюдаемые в экспериментах в ТДК и связанные с влиянием газа-носителя на кинетику конденсации, можно качественно, а зачастую и количественно интерпретировать в рамках мономолекулярной модели. Как следует из теории, аналогичные эффекты должны наблюдаться и в других устройствах, где реализуются течения с конденсацией (в соплах, струях и т. д.), поскольку природа этих эффектов связана с характером протекания кинетических процессов, а не с конструктивными особенностями установки.

Для иллюстрации этого утверждения рассмотрим описанные в [12, 14] результаты экспериментов Эбера—Грюнвальда и Бинни—Вудса, в которых исследовалось влияние начальной влажности паровой смеси и чистого водяного пара на параметры пара в точке Вильсона. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 3. Кривая 1 соответствует чистому водяному пару, 2 — парам воды во влажном воздухе.

Проанализируем результаты экспериментов. В чистом паре с ростом начальной влажности при фиксированной температуре увеличивается начальное давление пара. Это приводит к тому, что адиабата, вдоль которой меняются параметры конденсирующегося пара, пересекается с кривой равновесия при более высоких T_s , т.е. к увеличению T_s . Как следует из предыдущего раздела, при этом максимальное переохлаждение в точке Вильсона ΔT возрастает, что и наблюдается в эксперименте.

В экспериментах по конденсации водяного пара из влажного воздуха начальное давление неконденсирующегося газа и температура сохранялись постоянными. Увеличение начальной влажности в этом случае эквивалентно увеличению массовой доли водяного пара в смеси. Далее заметим, что для описания конденсации в исследуемой системе можно использовать уравнения типа (2.3) [3], если в них в левой части вместо S использовать величину α_1 , под которой следует понимать суммарную массовую долю пара в смеси (т.е. сумму массовых долей конденсирующегося пара и неконденсирующегося газа). При этом последнее уравнение (2.3) принимает вид

$$d \ln \alpha_1 / d\xi = d \ln \alpha_{1v} / d\xi = S^{x+1} \beta_x \bar{K}_{x+1} b / [9(x-1)^{4/3} \lambda], \quad (3.4)$$

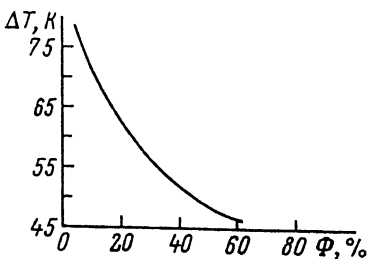
где α_{1v} — массовая доля конденсирующегося пара в смеси, а пересыщение S теперь определяется соотношением

$$S = \alpha_{1v} \rho / (m_1 n_{1e}),$$

где n_{1e} — равновесная концентрация мономеров [10].

Ясно, что с ростом α_{1v} при сохранении всех остальных параметров системы S растет, вследствие чего возрастают правая часть (4.13) и $d \ln \alpha_1 / d\xi$. Это приводит к тому, что начало активной конденсации смещается выше по потоку, т.е. температура в точке Вильсона сильно растет. Увеличение же T_s , связанное с ростом P_v , как отмечалось выше, довольно незначительно, и в итоге

Рис. 4. Влияние относительной влажности Φ на переохлаждение паров воды в воздухе (расчет по методике данной работы).



$\Delta T = T_s - T_k$ падает.

Поскольку в описываемых экспериментах начальные давления воздуха авторами не приводятся, то провести прямое количественное сравнение расчетных и экспериментальных данных не удастся. В силу этого подобный расчет был проведен для модельного течения влажного воздуха в коническом сверхзвуковом сопле с начальными параметрами во входном сечении $P_n = 17$ атм, $T = 293$ К, $M = 2$. Начальное давление водяного пара варьировалось с 1000 до 15000 дин/см². Результаты этих расчетов приведены на рис. 4. Видно, что увеличение начальной влажности в несколько раз приводит к резкому падению максимального переохлаждения в полном соответствии с данными [12, 14].

Аномально большие переохлаждения паров воды в смесях при низкой начальной влажности приводят к тому, что критический размер, определяемый в классической теории, становится меньше единицы. Однако в мономолекулярной модели это не приводит к противоречиям, поскольку точка Вильсона определяется из условия $j_* = 27j_{*,cl} / 8 = r > 1$.

В силу вышесказанного для сравнения экспериментальных данных по конденсации паров в смесях недостаточно равенства известных в литературе определяющих параметров [12, 15]. Дополнительным определяющим параметром становится номер r . Однако в тех случаях, когда доля конденсирующегося пара в смеси мала и r близко к единице, такое сравнение допустимо и в рамках старой схемы.

Список литературы

- [1] Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. // ДАН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 569—571.
- [2] Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 12. Вып. 7. С. 49—52.
- [3] Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 5. С. 138—148.
- [4] Колесниченко Е. Г. // ТВТ. 1973. № 1. С. 46—50.
- [5] Колесниченко Е. Г., Иткин А. Л. // Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями. 1989. С. 61—68.
- [6] Вазов В. Асимптотические разложения решений обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1968. 464 с.
- [7] Itkin A. L., Kolesnichenko E. S., Gorbachev Y. E. // Prepr. A. Ioffe FTI Asad. Sci. USSR. N 1488. 1990.
- [8] Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. // Препринт ФТИ АН СССР. № 1506. Л., 1991.
- [9] Дубровский Г. В., Стрельчана В. М. // ПМТФ. 1986. № 3. С. 22—31.
- [10] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 9. № 5. С. 677—686.
- [11] Itkin A. L., Kolesnichenko E. S., Gorbachev Y. E. // Prepr. A. Ioffe FTI Asad. Sci. USSR. N 1490. L., 1990.
- [12] Горбунов В. Р., Пирумов У. Г., Рыжов Ю. А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. М.: Машиностроение, 1984. 201 с.
- [13] Itkin A. L., Pirumov U. G., Rijov Y. A. // Proc. of 14th RGD Symp. Tsukuba, 1984. P.937-943.
- [14] Вегенер П. П., Мак Л. М. // Проблемы механики. М.: ИЛ, 1961. Т.3. С.255—367.
- [15] Иткин А. Л. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 609—611.

Московский университет им. М.В.Ломоносова
Институт механики

Поступило в Редакцию
29 октября 1990 г.
В окончательной редакции
16 апреля 1991 г.