

О ПРИЧИНАХ ВЛИЯНИЯ ГАЗА - НОСИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ КОНДЕНСАЦИИ

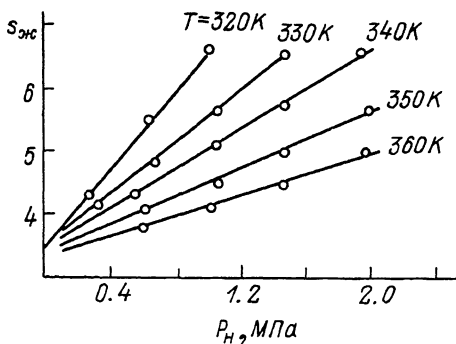
А.Л. И т к и н, Е.Г. К о л е с н и ч е н к о

В существующих теориях гомогенного зародышеобразования принято считать, что концентрация неконденсирующегося газа носителя не влияет на скорость процесса нуклеации. Более того, полагается, что чем выше концентрация газа, тем ближе процесс нуклеации к изотермическому случаю, для которого построена теория. Однако в работах [1-3] на основании экспериментальных данных по гомогенной нуклеации H_2O , D_2O и ряда спиртов в смеси с гелием установлено, что критическое пересыщение линейно возрастает с ростом давления гелия P_H (см. рисунок). При этом с уменьшением температуры наклон изотерм $S^*(P)$ становится круче. Вместе с тем, для метанола аналогичный эффект не обнаружен.

Другой аспект проблемы заключается в том, что сопоставление экспериментально измеренной и предсказываемой классической теорией частоты зародышеобразования показало, что их расхождение составляет от 8 до 24 порядков. Авторы [1-3] отмечают, что попытка скорректировать теоретические данные успеха не имела.

Указанные обстоятельства делают актуальной задачу планомерного исследования роли различных факторов в кинетике конденсации, не учитываемых в рамках существующих моделей. Одним из факторов является нарушение равновесного распределения кластеров по внутренним степеням свободы вследствие протекания конденсации. Ниже кратко сформулируем основные положения мономолекулярной теории конденсации [4], учитывающей такую неравновесность. В рамках этой теории исследуется влияние параллельно протекающих реакций образования и распада кластеров. Для вывода замкнутой системы уравнений для концентраций кластеров различного размера n_j из системы уравнений для заселенностей x_j^k энергетических состояний E_j^k кластеров размера j используется обобщение изложенного в [5] метода квазистационарного состояния.

Для получения аналитических выражений делаются следующие предположения: учитываются только столкновения кластеров с мономерами; диссоциация осуществляется только на последнем энергетическом уровне кластера; существует такой размер кластера r , что при $j < r$ релаксация не успевает восстановить равновесное распределение кластеров (справедлив предел низких давлений), а при $j > r$ конденсация не возмущает равновесного распределения (справедлив предел высоких давлений). Величина номера r определяется из условия совпадения скорости диссоциации и релаксации кластера с последнего уровня $x_j = E_{j,j-1}^{MM} / R_j^{MM-1} n_1 \approx 1$.



Изотермы зависимости критического пересыщения S_* от общего давления в камере P_H .

Развитые в [4] методы дают возможность найти аналитические решения $n_j = n_j(t)$. Это позволяет качественно процесс конденсации в различных устройствах описать следующим образом. Введем критический размер $j_* = (\bar{b}(j) / \bar{v} n_s)^3$, где S - пересыщение, $\bar{b}(j) = (4\pi \bar{b}(j, T) / kT) (3\mu / 4\pi \rho_l N_A)^{2/3}$, \bar{b} - поверхностное натяжение, μ - молекулярный вес, ρ_l - плотность жидкости, N_A - число Авогадро, T - температура, k - постоянная Больцмана. Из решения следует, что в сечении, где $S = 1$, $j_* = \infty$, конденсация протекает медленно и практически не влияет на параметры потока. При адиабатическом уменьшении давления и температуры S растет, так что j_* уменьшается, а r возрастает, поскольку все более крупные кластеры оказываются в пределе низких давлений. В сечении, где $r = j_*$, происходит резкий скачок скорости конденсации. Распределение концентраций кластеров обнаруживает при этом характерный максимум в области размера r и качественно согласуется с экспериментально наблюдаемой картиной [6].

Опишем, как в рамках данной теории можно объяснить экспериментальные данные [1-3]. Поскольку неконденсирующийся газ участвует в процессах VT и RT релаксации кластеров, то роль параметра \bar{X}_j в этом случае будет играть параметр $\bar{X}_j = E_{j,j-1}^{MM} / (R_j^{MM-1} n_1 + R_{jH}^{MM-1} n_H)$, где $n_H = P_H / kT$. Ясно, что с ростом P_H номер r , определяемый условием $\bar{X}_j = 1$, уменьшается. Поскольку по определению $\bar{v} n_s = \bar{b} j_*^{-1/3}$, а в точке развитой конденсации (точке Вильсона) $j_* = r$, то критическое пересыщение в этой точке $S_* = \exp(\bar{b}/r^{1/3})$. Тогда $\partial S_* / \partial P_H = (\partial S_* / \partial r) (\partial r / \partial P_H) = (\bar{b} \lambda / 3 r^{4/3}) \exp(\bar{b}/r^{1/3})$, где $\lambda = -\partial r / \partial P_H > 0$. Таким образом, с ростом P_H S_* возрастает, что качественно согласуется с экспериментальными результатами [2].

Определяющим процессом скорости релаксации полной внутренней энергии кластера является RT обмен. Согласно имеющимся оценкам [7], его скорость слабо (приблизительно как $T^{1/2}$) падает с ростом T . Поскольку $E_{j,j-1}^{MM}$ не зависит от T , с уменьшением T значение r будет падать, а $\lambda/r^{4/3}$ — расти. Величина b слабо зависит от j при не слишком малых j , а зависимость от T обычно хорошо аппроксимируется линейной функцией $b = b_0(1 - T/T_c)$. Поэтому с уменьшением T b возрастает, вследствие чего возрастает и величина $\partial s_* / \partial P_H$, т.е. наклон изотерм $s_*(P)$ становится круче. Следовательно, и этот ранее экспериментально обнаруженный в [1-3] эффект находит свое объяснение в рамках мономолекулярной теории конденсации.

Проанализируем экспериментальные данные [3] для гомологического ряда спиртов. Исходя из современных представлений о скоростях процессов RT релаксации и диссоциации кластеров, нет оснований ожидать сильного различия их скоростей для метанола, n -пропанола и n -пентанола, поэтому примем, что величина r близка для указанных веществ. То же можно сказать и о плотности жидкой фазы ρ_l [3]. Однако величины b и μ меняются достаточно заметно. Так, $\mu_M = 32$ г/моль, $\mu_n = 88$ г/моль, а при $T=373$ К (условия эксперимента) $b_M = 14.5$ дин/см, $b_n = 18.7$ дин/см, что дает $b_M = 0.65$ и $b_n = 1.8$. Из результатов [1-3] следует, что s_* линейно возрастает с ростом P , т.е. $s_* = \alpha(T)P + \beta(T)$. Отсюда $(\partial s_* / \partial P_H)_n / (\partial s_* / \partial P_H)_M = (b s_*)_n / (b s_*)_M = \alpha_n / \alpha_M$ (индексы "n" и "M" относятся к n -пентанолу и метанолу). Подставляя сюда приведенные выше значения b и s_* из [3], находим, что $\alpha_n / \alpha_M \approx 8$, т.е. для одинаковых P и T значениям $\alpha_n \approx 1$ [3] соответствуют $\alpha_M \approx 1/8$. Ясно, что при таких малых α_M , анализируя зависимость $s_*(P_H)$ в узком интервале температур и давлений, трудно обнаружить эффект влияния неконденсирующегося газа на кинетику конденсации. По-видимому, это и имеет место в [3], где P и T менялись в пределах $0.4 \leq P_H \leq 2$ МПА, $290 \leq T \leq 370$ К. С увеличением порядкового номера в гомологическом ряду в силу возрастания параметра b величина $\partial s_* / \partial P_H$ растет, и для n -пентанола эффект становится заметным даже при небольших изменениях P_H .

Отметим, что с ростом P_H величина r уменьшается до тех пор, пока все кластеры не станут соответствовать пределу высоких давлений ($r < 2$). Начиная с этого момента следует ожидать, что дальнейшее увеличение P_H не приведет к росту s_* . Этот эффект допускает экспериментальную проверку, но косвенным его подтверждением являются аномально высокие переохлаждения паров воды, наблюдаемые при высоких давлениях [4].

Качественное согласие теории и эксперимента позволяет использовать опытные данные для определения явного вида зависимости от P номера r , который входит в теорию как параметр. Так из результатов [1-3] следует, что $s_* = \exp(b/r^{1/3}) = \alpha(T)P + \beta(T)$, поэтому $r = b^3(T) \ln^{-3}[\alpha(T)P + \beta(T)]$. Зависимости $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ можно в принципе получить из обработки экспериментальных

кривых $\mathcal{J}_x(P)$, однако сделать заключение об их универсальности для различных веществ пока не представляется возможным.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Чуканов В.Н., Кулигин А.П. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 1. С. 70-77.
- [2] Коробицын Б.А., Чуканов В.Н. // Труды IX Всес. конф. по динамике разр. газов. Свердловск, 1988. Т. 2. С. 111-117.
- [3] Коробицын Б.А., Чуканов В.Н. Там же. С. 118-123.
- [4] Иткин А.Л., Колесниченко Е.Г. // ДАН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1069-1072.
- [5] Колесниченко Е.Г. // ТВТ. 1973. Т. 11. № 1. С. 46-50.
- [6] Yamada I., Usui H., Takagi T. // Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters, 1986, N 3. P. 137-142.
- [7] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука. 1980. 512 с.

Московский авиационный
институт им. С. Орджоникидзе

Поступило в Редакцию
7 декабря 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 7
11

12 апреля 1989 г.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ (1010) РЕНИЯ НА ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ЕГО ОБЪЕМЕ

Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков,
А. Я. Тонтегоде

Процесс выделения на поверхности металла растворенных в его объеме примесных атомов включает как объемную диффузию, так и стадию перехода из объема на поверхность. По-видимому, изменяя состояние поверхности, скажем, адсорбцией чужеродных частиц, можно попытаться как подавить выделение, так и его ускорить. В [1] указывается на сильное замедление зернограничной сегрегации фосфора в железе в присутствии углерода и сурьмы в присутствии серы. Мы изучили влияние адсорбции кремния на поверхности грани (10 $\bar{1}$ 0) Re на выделение растворенного в объеме рения углерода.