

01;03;12

РЕЖИМ УМЕРЕННО СИЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ НУКЛЕАЦИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРА И ТЕМПЕРАТУРЫ В ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ КАМЕРЕ

© А.П.Гринин, П.С.Автономов

Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 23 февраля 1995 г.
В окончательной редакции 15 января 1996 г.)

Предложена процедура учета конденсации пара на зарождающихся каплях и выделения теплоты фазового перехода при описании стационарного процесса гомогенной конденсации в термодиффузионной камере для широкого диапазона режимов работы. Показано, что при типичных условиях наблюдения пренебрежение названными эффектами может приводить к заметным ошибкам в интерпретации эксперимента.

Введение

При описании процесса образования частиц новой фазы из пересыщенного пара в пространственно неоднородных системах весьма сложной задачей является учет взаимовлияния процессов зарождения, роста и пространственного перемещения частиц новой фазы и процессов переноса вещества и энергии, обусловленных неоднородностью системы. Принципиальное значение согласование указанных процессов имеет в теории термодиффузионной камеры, в которой пересыщение пара и создается благодаря пространственной неоднородности системы.

Впервые термодиффузионная камера (ТДК) была использована для изучения конденсации в 1956 г. Франком и Герцем [1]. Позднее благодаря работам Катца и Остермиера в 1967 г. [2] и Катца в 1970 г. [3] ТДК наряду с камерой Вильсона стала одним из основных инструментов изучения конденсации.

Главным отличием ТДК от других устройств является то, что конденсация протекает в ней стационарно при неизменных внешних условиях. Это позволяет проводить длительные измерения важнейших характеристик процесса конденсации, таких как скорость конденсации, распределение частиц новой фазы (капель) по размерам и т. д. Важным достоинством ТДК является простота ее конструкции, которая практически не изменилась со времен работ Катца в 1970 г.

Камера состоит из двух металлических горизонтально расположенных пластин — оснований, разделенных стеклянным кольцом. Отношение диаметра кольца к высоте камеры делается достаточно большим, что позволяет пренебречь влиянием стенок при рассмотрении процессов в центральной части камеры. Температуры оснований поддерживаются постоянными. Температура нижнего основания, покрытого рабочей жидкостью, более высокая. Кроме пара рабочей жидкости в объеме камеры присутствует пассивный газ.

Так как давление насыщенного пара резко меняется с температурой, а зависимость плотности пара в камере от высоты близка к линейной, то пар в камере находится в пересыщенном состоянии. Изменением температуры оснований можно воздействовать на величину пересыщения пара в камере, а значит, и на течение процесса зарождения и роста капель.

Как правило, камера используется для проверки предсказаний теории в области так называемого критического пересыщения, когда скорость нуклеации порядка одной капли в секунду в сантиметре кубическом. При такой скорости считается возможным пренебречь влиянием конденсации пара на зародившихся каплях на скорость зарождения новых капель.

В настоящее время эксперименты с ТДК стали существенной частью проверки различных теорий конденсации [4-6]. Развитие методологии применения ТДК связано в основном с работами группы Катца, продолжающей первоначальные эксперименты в области критического пересыщения. В качестве примера можно упомянуть работу по исследованию конденсации паров цезия [7], конденсации на ионах [8], конденсации n -нована [9].

В работах [10,11] обсуждаются возможности качественного учета влияния конденсации на распределение пара и температуры в камере, однако дальнейшего развития эти работы не получили.

В настоящей работе мы опишем процедуру количественного учета эффектов конденсации пара на каплях и выделения теплоты конденсации при вычислении таких характеристик процесса гомогенной конденсации в ТДК, как функция распределения капель по размерам и скорость нуклеации. Мы будем рассматривать такой (достаточно широкий) диапазон режимов работы камеры, когда влияние конденсации можно охарактеризовать как умеренно сильное. В этом диапазоне относительно небольшие искажения полей пересыщения и температуры в камере приводят к заметному уменьшению предсказываемых теорией значений скорости нуклеации в камере.

Зарождение частиц новой фазы в ТДК

Согласно экспериментальным данным, основная масса капель зарождается в узкой по сравнению с высотой камеры H окрестности высоты z_m , максимума интенсивности зарождения капель [10,11] (высота z отсчитывается от нижнего основания). Размер этой окрестности, которую для краткости назовем областью зарождения, обозначим через $2h$. Количественное определение величины h сформулируем ниже. Ввиду сказанного

$$h/H \ll 1. \quad (1)$$

Капли будем характеризовать безразмерным радиусом ρ , равным корню кубическому из числа молекул в капле. Благодаря наличию в достаточном количестве пассивного газа при типичных экспериментальных условиях можно считать, что абсолютная температура капли равна абсолютной температуре $T(z)$ в камере на высоте z , на которой капли находятся в данный момент.

Через $n(z)$ и $n_\infty(z)$ обозначим плотность числа молекул пара в камере на высоте z и плотность числа молекул пара, насыщенного при температуре $T(z)$ над плоской поверхностью жидкой фазы, соответственно. Очевидно,

$$n_\infty(z) = n_\infty(T(z)). \quad (2)$$

Согласно

$$\zeta(z) = \frac{n(z) - n_\infty(z)}{n_\infty(z)}, \quad (3)$$

определим пересыщение $\zeta(z)$ в камере на высоте z . Функцией от z будет и радиус ρ_c критической капли

$$\rho_c(z) = \frac{2a(z)}{3 \ln(1 + \zeta(z))}. \quad (4)$$

Здесь

$$a = \frac{4\pi\sigma}{k_B T} \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

v_m — молекулярный объем в жидкой фазе, σ — поверхностное натяжение, k_B — постоянная Больцмана.

Радиус $\rho_c(z)$ достигает минимального значения в области зарождения, где составляет обычно несколько единиц, и возрастает по мере приближения к основаниям камеры.

Будем предполагать, что в области зарождения (а значит, и на всех других высотах) выполнены условия применимости макроскопического описания гомогенной конденсации

$$a^{-1/2} \rho_c^{-1} \ll 1, \quad a^{-1/2} \rho_c^{-2} \ll 1. \quad (6)$$

В пространственно однородной системе при пресыщении пара ζ для капель с $\rho \leq \rho_s = (2-3)\rho_c$ через некоторое время t_s устанавливается стационарное распределение капель по размерам g^s . Для t_s справедлива оценка [12]

$$t_s \leq 2^{-2/3} a^{-1/2} (1 + \zeta) \tau \rho_s^3, \quad (7)$$

где

$$\tau = \left[\alpha_k V_T n_\infty (\pi v_m^2 / 48)^{1/3} \right]^{-1}. \quad (8)$$

Здесь α_k — коэффициент конденсации, V_T — средняя тепловая скорость молекул пара. Размер ρ_s уже достаточно велик, чтобы при $\rho \geq \rho_s$ можно было пренебречь диффузией капель в пространстве их размеров и использовать для g^s простое выражение

$$g^s = I / \dot{\rho}, \quad (9)$$

в котором I — стационарная скорость зарождения капель в единице объема системы (скорость нуклеации), определяемая как

$$I = (a/\pi)^{1/2} \tau^{-1} (1 + \zeta)^2 n_\infty \exp(-F), \quad (10)$$

F — работа образования критической капли в единицах $k_B T$, $\dot{\rho}$ — скорость изменения радиуса ρ .

В то же время ρ_s еще достаточно мал, чтобы при соблюдении (6) мы могли пренебречь числом молекул в каплях с $\rho \leq \rho_s$ в общем балансе конденсирующегося вещества и использовать для $\dot{\rho}$ при $\rho \sim \rho_s$ простой закон

$$\dot{\rho} = \zeta/\tau. \quad (11)$$

Очевидно, что на каждой высоте z в стандартных условиях ТДК искомое распределение капель по размерам $g(\rho, z)$ при $\rho \leq \rho_s$ будет таким же, как и в пространственно однородной системе с пересыщением пара $\zeta(z)$ при температуре $T(z)$ по истечении времени t_s , если за это время зародившиеся капли не успевают сколько-нибудь заметно изменить свое пространственное положение. Поскольку пространственное перемещение капель с $\rho \leq \rho_s$ реально осуществляется благодаря диффузии, скорость которой не превосходит скорость диффузии молекул пара, то последнее будет иметь место при соблюдении неравенства

$$(D_V t_s)^{1/2} \ll h. \quad (12)$$

Для характерных значений величин t_s , h и коэффициента диффузии молекул пара D_V неравенство (12) выполняется с большим запасом. Поэтому для функции распределения капель по размерам $g(\rho, z)$ имеем

$$g(\rho, z) \Big|_{\rho=\rho_s} = g^s(z). \quad (13)$$

Отметим, что, согласно (11), распределение $g^s(z)$ не зависит от $\rho_s(z)$. Зависимость $g^s(z)$ от z осуществляется согласно (9)–(11) через $\zeta(z)$ и $T(z)$.

Соблюдение (12) позволяет использовать (10) при вычислении $I(z)$ по значениям $\zeta(z)$ и $T(z)$. Так как наибольшей чувствительностью к изменениям плотности пара и температуры обладает входящий в (10) фактор $\exp(-F)$, то высота z_m максимума скорости нуклеации в камере практически совпадает с высотой минимума работы образования критической капли. Учитывая это, будем далее определять z_m из условия

$$\left. \frac{dF(z)}{dz} \right|_{z=z_m} = 0 \quad (14)$$

и соответственно оценивать размер h согласно

$$\frac{1}{2} h^2 \left| \frac{d^2 F(z)}{dz^2} \right|_{z=z_m} = 1. \quad (15)$$

Движение и рост размера капли в ТДК

Характер взаимодействия капли с окружающей ее парогазовой средой зависит от соотношения между ее размерным радиусом и длиной свободного пробега молекул парогазовой смеси. Возможность изменения указанного соотношения из-за роста размера капли по мере оседания под действием силы тяжести учтем, приняв для скорости $\dot{\rho}$ изменение радиуса ρ капли интерполяционную формулу [13] и соответствующую интерполяционную формулу [14] для скорости \dot{z} оседания капли под действием силы тяжести. Имеем

$$\dot{\rho}(\rho, z) = \frac{\zeta(z)}{\tau(z)} \frac{\rho_L}{\rho - \rho_L}, \quad (16)$$

$$\dot{z}(\rho, z) = -\gamma\rho(\rho + \alpha_k\rho_L). \quad (17)$$

Характерный масштаб ρ_L и коэффициент γ в (16) и (17) при выполнении оценок будем считать соответственно равными

$$\rho_L = \left(\frac{4\pi}{3v_m} \right)^{1/3} \frac{3D_V}{\alpha_k V_T}, \quad (18)$$

$$\gamma = \left(\frac{4\pi}{3v_m} \right)^{1/3} \frac{v_m \rho_{жg}}{6\pi\eta}, \quad (19)$$

где $\rho_{ж}$ — плотность конденсирующейся жидкости, g — ускорение свободного падения, η — динамическая вязкость парогазовой смеси.

Знак “минус” в правой части (17) отражает выбор направления отсчета z от нижнего основания камеры.

При необходимости в рассмотрение нетрудно ввести и более точные формулы. Существенную роль играет в дальнейшем только возможность разделения зависимостей по ρ и z в правых частях (16) и (17). Подчеркнем, что законы (16) и (17) начинают действовать при $\rho \sim \rho_s$, однако только капли с $\rho > \rho_s$ и играют заметную роль в балансе конденсирующегося вещества при соблюдении (6).

Переходя к выяснению роли пространственной диффузии капель, проследим за эволюцией пространственного распределения какой-либо из них без учета оседания под действием силы тяжести. Причем сначала сделаем это на промежутке времени, пока размерный радиус капли R остается много меньше длины свободного пробега молекул пара l . На этом промежутке в силу (18) и $\alpha_k < 1$ будет

$$\rho \ll \rho_L. \quad (20)$$

Для коэффициента диффузии капель D_k возьмем приближенное выражение

$$D_k = D_V \rho^{-2}. \quad (21)$$

К моменту времени, когда радиус рассматриваемой капли в результате ее развития станет равным ρ_s (этот момент примем за начало

отсчета времени t при обсуждении последующей эволюции капли), характерный масштаб ее пространственного распределения Δ_D можно оценить сверху значением $(D_V t_s)^{1/2}$. При $\rho \geq \rho_s$ вступает в силу закон (16), причем ввиду (20) в простой форме

$$\dot{\rho} = \zeta/\tau. \quad (22)$$

Предположим, что характерный масштаб Δ_D много меньше характерных масштабов изменения пересыщения пара и температуры в камере. Тогда из (21), (22) при учете $\rho|_{t=0} = \rho_s$ получим

$$D_k = D_V \left(\rho_s + \frac{\zeta}{\tau} t \right)^{-2}. \quad (23)$$

Из решения уравнения диффузии с коэффициентом диффузии, изменяющимся со временем согласно (23), найдем, что характерный масштаб Δ_D в момент времени t удовлетворяет неравенству

$$\Delta_D < \left(D_V t_s + D_V \frac{\tau}{\zeta \rho_s} \frac{t}{t + \rho_s \tau / \zeta} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

где знак неравенства связан с использованием для начального значения Δ_D оценки $(D_V t_s)^{1/2}$.

Правая часть (24) растет с ростом t и при

$$t \gg \rho_s \frac{\tau}{\zeta} \quad (25)$$

достигает своего максимального значения $\Delta_{D,\max}$, равного

$$\Delta_{D,\max} = \left[D_V t_s \left(1 + \frac{\tau}{\zeta \rho_s t_s} \right) \right]^{1/2}. \quad (26)$$

Отношение $t_s \zeta / \tau \rho_s$ в области зарождения ($\zeta \geq 1$), где роль пространственной диффузии наиболее существенна, порядка единицы и $\rho_s \gg 1$. Поэтому наряду с (12) справедливо также

$$\Delta_{D,\max} \ll h. \quad (27)$$

Таким образом, характерный масштаб Δ_D пространственного распределения капли не превосходит характерных масштабов изменения пересыщения пара и температуры в камере и оказывается столь малым, что пространственной диффузией капель с $R \ll l$ при изучении их распределения в камере можно пренебречь.

Для капель с $R \geq l$ с увеличением ρ замедляется убывание коэффициента диффузии D_k по сравнению с законом (21) и уменьшается скорость $\dot{\rho}$ увеличения радиуса ρ по сравнению с законом (22). В результате характерный масштаб пространственного распределения рассматриваемой капли вследствие диффузии снова начинает увеличиваться. Однако, как легко убедиться прямой проверкой, уже при $R \sim l/3$

(при характерных условиях в камере) даже без учета роста размера капли это увеличение масштаба Δ_D происходит много медленнее оседания капли под действием силы тяжести. Действительно, для капли с $R = l/3$ время t_D достижения масштабом Δ_D значения h , приблизительно равное $t_D \simeq (h\alpha_k\rho_L/3)^2 D_V^{-1}$, составляет несколько минут, тогда как время пребывания капли в камере не превышает 10 с. Таким образом, пространственной диффузией капель с $R \geq l$ можно также пренебречь.

Распределение капель в ТДК

С учетом сказанного запишем уравнение для нахождения функции распределения $g(\rho, z)$ капель по размерам на высоте z в единице объема как

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \dot{\rho}(\rho, z), g(\rho, z) \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \dot{z}(\rho, z), g(\rho, z) \right\} = 0, \quad (28)$$

где $\dot{\rho}(\rho, z)$ и $\dot{z}(\rho, z)$ даются соответственно формулами (16) и (17).

На основании (13) имеем граничное условие к уравнению (28), которое для упрощения записи отнесем формально к $\rho = 0$

$$g(\rho, z) \Big|_{\rho=0} = g^s(z), \quad (29)$$

где стационарное распределение в области малых размеров $g^s(z)$ дается (9)–(11).

Также с целью упрощения записи распространим формально вплоть до $\rho = 0$ действие законов (28) и (29).

Предположим, что известно $n(z)$ и $T(z)$, а ввиду (3), (8), (18), (19) и $\zeta(z)$, $\tau(z)$, $\rho_L(z)$ и $\gamma(z)$. Привлекая соотношение

$$\frac{d\rho}{dz} = \frac{d\rho}{dt} / \frac{dz}{dt}, \quad (30)$$

при учете (16) и (17) составим уравнение

$$\frac{\rho^4}{4\rho_L} + \frac{\rho^3}{3}(1 + \alpha_k) + \frac{\rho^2}{2}\alpha_k\rho_L = \int_z^{\bar{z}} \frac{\zeta(z')}{\tau(z')} \frac{dz'}{\gamma(z')} \quad (31)$$

для определения высоты $\bar{z} \equiv \bar{z}(\rho, z)$, на которой зародилась капля, имеющая на высоте z радиус ρ . С помощью $\bar{z}(\rho, z)$, решение уравнения (28), удовлетворяющее граничному условию (29), представим в виде

$$g(\rho, z) = \frac{\rho + \rho_L}{\rho_L} \frac{\gamma(\bar{z})}{\gamma(z)} g^s(\bar{z}). \quad (32)$$

Решение (32) вместе с (31) связывает функцию распределения капли по размерам на высоте z с распределением пара и температуры в камере.

Как ясно из (31), высота $\bar{z}(\rho, z)$ больше z и $\bar{z}(\rho, z)$ возрастает с увеличением ρ . Из факта существования резкого максимума распределения $g^s(z)$ на высоте z_m заключаем, что 1) распределение $g(\rho, z)$ как функция ρ при $z \geq z_m$ имеет максимум в области малых ρ ; 2) при $z \leq z_m$ максимум распределения $g(\rho, z)$ приходится на радиус $\rho_m = \rho_m(z)$ капли, зародившейся на высоте z_m . По аналогии с (31) ρ_m определяется соотношением

$$\frac{\rho_m^4}{4\rho_L} + \frac{\rho_m^3}{3}(1 + \alpha_k) + \frac{\rho_m^2}{2}\alpha_k\rho_L = \int_z^{z_m} \frac{\zeta(z')}{\tau(z')} \frac{dz'}{\gamma(z')} \quad (z < z_m). \quad (33)$$

Поскольку отношение $\zeta(z)/\tau(z)$ и коэффициент $\gamma(z)$ являются более гладкими функциями z , чем $g^s(z)$, то при $\bar{z} \sim z$ для распределения $g(\rho, z)$ из (32) и (31) следует приближенное представление

$$g(\rho, z) = \frac{\rho + \rho_L}{\rho_L} g^s \left(z + \frac{\tau(z)\gamma(z)}{\zeta(z)} \left(\frac{\rho^4}{4\rho_L} + \frac{\rho^3}{3}(1 + \alpha_k) + \frac{\rho^2}{2}\alpha_k\rho_L \right) \right). \quad (34)$$

В силу (1) представление (34) должно обладать хорошей точностью в интервале значений ρ , определенном из условия

$$\bar{z}(\rho, z) - z \leq h. \quad (35)$$

Очевидно, что при $z \geq z_m$ в этот интервал попадает вся существенная часть спектра размеров капель. При $z \leq z_m - h$ распределение $g(\rho, z)$ как функцию ρ охарактеризуем эффективной шириной $2\Delta\rho(z)$. Для капель с радиусом ρ из интервала

$$|\rho_m(z) - \rho| \leq \Delta\rho(z) \quad (36)$$

будет

$$|\bar{z}(\rho, z) - z_m| \leq h. \quad (37)$$

Из (31)–(33), (36), (37), пренебрегая в силу (1) зависимостью отношения $\zeta(z)/\tau(z)\gamma(z)$ от z при $|z - z_m| \leq h$, предполагая отношение $\Delta\rho(z)/\rho_m(z)$ малым, найдем

$$\frac{\Delta\rho(z)}{\rho_m(z)} = h \frac{\zeta(z_m)}{\tau(z_m)\gamma(z_m)} \left[\frac{\rho_m^4(z)}{\rho_L} + \rho_m^3(z)(1 + \alpha_k) + \rho^2(z)\alpha_k\rho_L \right]. \quad (38)$$

Как следует из (38) с учетом (1), (33), уже при $z \leq z_m - (2-3)h$ отношение $\Delta\rho(z)/\rho_m(z)$ действительно становится малым по сравнению с единицей $\Delta\rho(z)/\rho_m(z) \leq 1/(4-6)$.

Таким образом, при $z \leq z_m - (2-3)h$, т. е. в большей части заполненного каплями объема камеры распределение $g(\rho, z)$ с хорошей точностью можно считать монодисперсионным и аппроксимировать выражением

$$g(\rho, z) = N(z)\delta(\rho - \rho_m(z)), \quad (z \leq z_m - (2-3)h), \quad (39)$$

в котором $N(z)$ есть число капель в единице объема на высоте z .

Выражая стационарное распределение $g^s(z)$ через скорость нуклеации $I(z)$, согласно (9), найдем для $N(z)$ ввиду (32)

$$N(z) = \frac{J}{\dot{z}(\rho_m(z), z)} \quad (z \leq z_m - (2-3)h), \quad (40)$$

где

$$J = \int_0^H I(z) dz \quad (41)$$

есть число капель, зарождающихся за единицу времени в столбе единичного сечения; у скорости \dot{z} в (40) указана ее зависимость от радиуса капли и высоты.

Отметим, что величина J является важнейшей характеристикой процесса конденсации в ТДК. Именно она наблюдается в ходе эксперимента. Вычисляя интеграл в правой части (41) методом перевала, при учете (10) и (15) с высокой относительной точностью найдем

$$J = \sqrt{\pi} I(z_m) h. \quad (42)$$

Влияние конденсации на распределение пара и температуры в камере

Обозначим через $\tilde{n}(z)$ и $\tilde{T}(z)$ соответственно плотность числа молекул пара и температуру в камере, которые имели бы место в отсутствие конденсации пара на каплях и в дальнейшем будут считаться известными. Процедура нахождения $\tilde{n}(z)$ и $\tilde{T}(z)$ для каждой конкретной камеры и конкретных экспериментальных условий в ней хорошо разработана в [3]. Она учитывает возможные перекрестные эффекты и тонкие детали пространственной зависимости коэффициентов в уравнениях тепло и массопереноса. С помощью соотношения

$$\Delta X = X - \tilde{X} \quad (43)$$

введем в рассмотрение отклонение истинного значения характеристики X от ее значения \tilde{X} , найденного по $\tilde{n}(z)$ и $\tilde{T}(z)$. Согласно (43), под $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$ будем понимать

$$\Delta n(z) = n(z) - \tilde{n}(z), \quad (44)$$

$$\Delta T(z) = T(z) - \tilde{T}(z). \quad (45)$$

Составим уравнения для нахождения отклонений $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$, учитывая, что благодаря конструкции камеры имеют место граничные условия

$$\Delta n(z) \Big|_{z=0, z=H} = 0, \quad (46)$$

$$\Delta T(z) \Big|_{z=0, z=H} = 0. \quad (47)$$

Предположим, что функция распределения капель по размерам $g(\rho, z)$ известна. С помощью соотношения

$$j(z) = \int_0^{\infty} d\rho 3\rho^2 \dot{\rho}(\rho, z) g(\rho, z) \quad (48)$$

определим интенсивность объемного стока молекул пара в камере, обусловленного конденсацией пара на каплях. В рассматриваемых стационарных условиях для $j(z)$ ввиду (28) также справедливо

$$j(z) = -\frac{d}{dz} i(z), \quad (49)$$

где

$$i(z) = \int_0^{\infty} d\rho \rho^3 \dot{z}(\rho, z) g(\rho, z) \quad (50)$$

есть число молекул конденсирующегося вещества, перенесенного с капель через площадку единичного сечения на высоте z .

Объемному стоку молекул пара отвечает объемный источник выделяющегося при конденсации тепла с интенсивностью $Q(z)$, равной

$$Q(z) = q(z)\gamma(z), \quad (51)$$

где $q(z) \equiv q(T(z))$ — теплота фазового перехода в расчете на одну молекулу.

Будем предполагать, что отклонения $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$ относительно невелики, так что

$$\frac{|\Delta n(z)|}{\bar{n}(z)} \ll 1, \quad (52)$$

$$\tilde{\beta}(z) \frac{|\Delta T(z)|}{\bar{T}(z)} \ll 1, \quad (53)$$

где

$$\tilde{\beta}(z) = \frac{\tilde{q}(z)}{k_B \bar{T}(z)}. \quad (54)$$

На этом основании при нахождении отклонений $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$ пренебрежем для простоты перекрестными эффектами. В то же время сильную пространственную неоднородность условий в камере примем во внимание, считая коэффициент диффузии пара D_V и коэффициент теплопроводности парогазовой смеси в камере κ функциями высоты z . С учетом (49) и (51) запишем

$$\frac{d}{dz} D_V(z) \frac{d}{dz} \Delta n(z) = -\frac{d}{dz} i(z), \quad (55)$$

$$\frac{d}{dz} \kappa(z) \frac{d}{dz} \Delta T(z) = q(z) \frac{d}{dz} i(z). \quad (56)$$

Поскольку наряду с (1) выполняется и $h/z_m \ll 1$, то без заметной потери точности величину $i(z)$ в правых частях (55) и (56) можно определить, используя в (50) для распределения $g(\rho, z)$ вплоть до $z = z_m$

формулы монодисперсного приближения (39), (40). При этом, полагая для удобства записи размер $\rho_m(z)$ определенным, и при $z > z_m$, но так, что $\rho_m(z)|_{z>z_m} = 0$, из (55) и (56) при учете граничных условий (46), (47) найдем

$$\Delta n(z) = -JA(z), \quad (57)$$

$$\Delta T(z) = -JB(z), \quad (58)$$

где

$$A(z) = \int_0^z \left\{ \rho_m^3(z_1) - \int_0^{z_m} \frac{\rho_m^3(z_2)}{D_V(z_2)} dz_2 \left[\int_0^H \frac{dz_3}{D_V(z_3)} \right]^{-1} \right\} \frac{dz_1}{D_V(z_1)}, \quad (59)$$

$$B(z) = \int_0^z \left\{ q(z_1)\rho_m^3(z_1) - \int_0^{z_1} q'(z_2)\rho_m^3(z_2) dz_2 - \right. \\ \left. - \int_0^{z_m} \left[q(z_3)\rho_m^3(z_3) - \int_0^{z_3} q'(z_4)\rho_m^3(z_4) dz_4 \right] \frac{dz_3}{\kappa(z_3)} \times \left[\int_0^H \frac{dz_5}{\kappa(z_5)} \right]^{-1} \right\} \frac{dz_1}{\kappa(z_1)}, \\ q'(z) \equiv \frac{d}{dz} q(z). \quad (60)$$

Соотношения (59), (60), будучи эквивалентными уравнениям (55), (56) с граничными условиями (46), (47), удобнее как для оценки влияния конденсации пара на распределение пара и температуры в камере (если величины J и z_m известны из опыта), так и для нахождения до опыта с учетом этого влияния величины J и других характеристик самого процесса конденсации в объеме камеры.

Входящие в (57) и (58) функции $A(z)$ и $B(z)$, как ясно из (33), (59), (60), слабо меняются при относительно небольших изменениях плотности пара и температуры в камере. Поэтому если при замене в (57), (58) функций $A(z)$ и $B(z)$ на $\tilde{A}(z)$ и $\tilde{B}(z)$ соответственно и подстановке в (57) и (58) наблюдаемого значения J отклонения $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$ удовлетворяют ограничениям (52), (53), то так определенные отклонения дают решение задачи о влиянии конденсации на распределение пара и температуры в камере.

Основные характеристики процесса конденсации в ТДК

Ограничения (52), (53) на рассматриваемые в теории отклонения $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$ не означают, что обусловленные этими отклонениями эффекты должны быть всегда относительно слабыми. Оценим влияние отклонений $\Delta n(z)$ и $\Delta T(z)$ на величину J .

Уточним силу неравенств (52), (53) таким образом, чтобы при их соблюдении, во-первых, с высокой абсолютной точностью выполнялось равенство

$$\Delta F(z) = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{n}} \Delta n + \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{T}} \Delta T, \quad (61)$$

где коэффициенты $\partial \tilde{F}/\partial \tilde{n}$ и $\partial \tilde{F}/\partial \tilde{T}$ считаются известными функциями z , и, во-вторых, отношение $\Delta z_m/\tilde{h}$ удовлетворяло неравенству

$$\Delta z_m/\tilde{h} \ll 1. \quad (62)$$

Соблюдение последнего при учете определения высот z_m и \tilde{z}_m позволяет найти Δz_m

$$\Delta z_m/\tilde{h} = -\frac{\tilde{h}}{2} \left. \frac{d\Delta F}{dz} \right|_{z=\tilde{z}_m}. \quad (63)$$

На основании (63), отбрасывая вклады порядка $(\Delta z_m/\tilde{h})^2$ и выше, запишем¹

$$F(z_m) = \tilde{F}(\tilde{z}_m) + \Delta F(\tilde{z}_m). \quad (64)$$

Привлекая снова ограничения (10), (42) и (64), убеждаемся, что с высокой относительной точностью справедливо

$$J = \tilde{J} \exp[-\Delta F(\tilde{z}_m)]. \quad (65)$$

Для нахождения отклонения $\Delta F(\tilde{z}_m)$ ввиду (61), (65), (57), (58) имеем трансцендентное уравнение

$$\Delta F(\tilde{z}_m) = C \exp(-\Delta F(\tilde{z}_m)), \quad (66)$$

где

$$C = \tilde{J} \left\{ \left. \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{n}} \right|_{z=\tilde{z}_m} \tilde{A}(\tilde{z}_m) + \left. \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{T}} \right|_{z=\tilde{z}_m} \tilde{B}(\tilde{z}_m) \right\}. \quad (67)$$

Функции A и B заменены в (67) на \tilde{A} и \tilde{B} соответственно. Величина C находится по (67) с привлечением (59) и (60) численно. Наряду с (66), согласно (65), имеем

$$J = \tilde{J} \exp[-SJ], \quad (68)$$

$$S = \left. \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{n}} \right|_{z=\tilde{z}_m} \tilde{A}(\tilde{z}_m) + \left. \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{T}} \right|_{z=\tilde{z}_m} \tilde{B}(\tilde{z}_m). \quad (69)$$

Таким образом, величина S определяет различие между наблюдаемым значением J и значением \tilde{J} , которое имело бы место в отсутствие потребления пара и выделения теплоты конденсации в процессе роста капли в камере.

Формулы (68), (69) позволяют рассчитать главную характеристику процесса конденсации в ТДК — величину J . Если она известна из опыта, то отношение J/\tilde{J} нетрудно определить из (68), воспользовавшись для нахождения S соотношениями (57) и (58). В любом случае, как показывают оценки, даже при значениях J порядка нескольких единиц,

¹ Абсолютная погрешность (64) переходит далее в относительную погрешность определения величины J .

когда ограничения (52), (53), (62) выполняются с большим запасом, различие между J и \tilde{J} может быть уже заметным.

Проанализируем уравнение (66) более подробно. В случае, когда конденсация пара на каплях не сказывается на величине скорости нуклеации в камере, имеем, согласно (65),

$$\Delta F(\tilde{z}_m) \ll 1. \quad (70)$$

При этом знания профилей $\tilde{n}(z)$ и $\tilde{T}(z)$ достаточно для вычисления всех характеристик процесса конденсации в ТДК. В частности, $J = \tilde{J}$. В противном случае вместо (70) имеем

$$\Delta F(\tilde{z}_m) > 1. \quad (71)$$

Очевидно, что при выполнении (71) величина C удовлетворяет не только неравенству

$$C \ll 1, \quad (72)$$

но и более сильному неравенству

$$C \ll \Delta F(\tilde{z}_m). \quad (73)$$

Решение (66) находится итерациями и хорошая точность достигается уже на втором шаге итерационной процедуры

$$\Delta F(\tilde{z}_m) = \ln C - \ln(\ln C). \quad (74)$$

Можно показать, что при соблюдении (71) относительная погрешность приближения (74) не превосходит 17%.

Для вычисления J можно подставить соотношение (74) для $\Delta F(\tilde{z}_m)$ и (65), однако в этом случае абсолютная погрешность (74) перейдет в относительную погрешность вычисления J . Для более точного вычисления J воспользуемся формулой

$$JS = \Delta F(\tilde{z}_m), \quad (75)$$

которая следует из (56), (57), (61) и (69). Согласно (74), (75), имеем

$$J = (\ln C - \ln(\ln C))S^{-1}. \quad (76)$$

При этом относительная погрешность такого значения J равна относительной погрешности (74).

Соотношение (76) показывает, что при соблюдении (71) значение J слабо зависит от деталей вычисления величины \tilde{J} . Но, поскольку различные варианты теории нуклеации дают значения \tilde{J} , различающиеся на несколько порядков, то аккуратное вычисление \tilde{J} существенно для нахождения J .

В таблице для нескольких экспериментальных ситуаций из работы [10], отличающихся температурами T_0 и T_1 нижнего и верхнего оснований камеры соответственно (нейтральный газ — гелий, исследуемое вещество — пропанол-2, изопропиловый спирт), приведены наблюдаемое значение J , обозначенное как J_{exp} ; теоретическое значение J (определенное согласно (69)), обозначенное как J_T ; значение $J_{T,\text{ap}}$, вычисленное по (76) (когда $\Delta F(\bar{z}_m) > 1$); значение \bar{J} , а также значения отношений \bar{h}/H , $\Delta n/\bar{n}$, $\bar{\beta}\Delta T/\bar{T}$ и отклонения $\Delta\zeta$. Значения последних трех функций высоты указаны при $z = \bar{z}_m$.

В расчетах использовалось простейшее выражение для работы образования критической капли

$$F = \frac{4}{27} \frac{a^3}{\ln^2(1 + \zeta)} \quad (77)$$

и реальные значения параметров камеры, конденсирующегося вещества и пассивного газа из [1]. Данные таблицы свидетельствуют о существенном влиянии рассмотренных здесь эффектов на предсказания теории. Согласие значений J_{exp} и J_T можно классифицировать как удовлетворительное. Сказанное относится и к разнице значений J_T и $J_{T,\text{ap}}$.

Отметим, что если нормировать значения столбцов, показывающих $\Delta n/\bar{n}$, $\bar{\beta}\Delta T/\bar{T}$ и $\Delta\zeta$, на соответствующие значения J_{exp} или J_T , то полученные значения будут, согласно (57)–(60), слабо зависеть от параметров камеры.

Укажем на возможные причины наблюдаемого расхождения между значениями J_T и J_{exp} .

Закон (16) изменения радиуса ρ при $\rho \geq \rho_L$ (такое соотношение выполняется в большей части камеры) предполагает, что вблизи капли устанавливается некоторое стационарное распределение плотности пара, отвечающее определенным граничным условиям на поверхности капли и на расстоянии от нее. Время формирования этого распределения оценивается как время диффузионного распространения

Результаты расчетов

$\frac{T_1(K)}{T_0(K)}$	J_{exp}	J_T , см ⁻³ · с ⁻¹	$J_{T,\text{ap}}$, см ⁻³ · с ⁻¹	\bar{J}	$\frac{\Delta n}{\bar{n}} \cdot 10^{-2}$	$\frac{\bar{\beta}\Delta T}{\bar{T}} \cdot 10^{-2}$	$\Delta\zeta \cdot 10^{-2}$	$\frac{\bar{h}}{H}$
$\frac{280.6}{327.1}$	3.4	4	—	6.4	-0.14	0.27	-0.9	0.4
$\frac{263.4}{310.0}$	6.5	26	23	240	-1.2	1.10	-6.5	0.05
$\frac{263.0}{309.8}$	8.0	34	296	480	-1.6	1.40	-9.0	0.05
$\frac{262.6}{310.9}$	15	99	95.5	$7 \cdot 10^4$	-4.5	4.10	-26	0.054
$\frac{263.3}{309.2}$	3.4	8	—	16.4	-0.4	0.30	-2	0.05

локального возмущения в паре на расстоянии, в два-три раза превышающее радиус капли. Использование закона (16) для капли, движущейся со скоростью \dot{z} , возможно при этом, если соблюдается неравенство

$$(2-3) \frac{R\dot{z}}{D_V} \ll 1. \quad (78)$$

Для ТДК из [11] неравенство (78) выполняется, но без большого запаса. Ясно, что нарушение закона (16) из-за движения растущей капли идет в сторону увеличения скорости роста ее размера, так как при каждом значении высоты z движущаяся капля будет иметь у своей поверхности более плотный пар, чем это предполагается законом (16).

Отметим, что ограничение законов (16) и (18), связанное с тем, что температура капли предполагается равной температуре окружающей ее среды, не играет существенной роли в теории конденсации ТДК.

Другая возможная причина расхождений предсказаний теории с экспериментальными данными заключается в способе учета поглощения пара растущими каплями с помощью интегрального представления (48). Согласно (48), каждая капля потребляет пар равномерно из всего приходящегося на нее объема, характерный линейный размер которого можно оценивать как $(N(z))^{-1/3}$. Это, очевидно, соответствует действительности, если время диффузионного сглаживания пространственного распределения пара на ливейном масштабе порядка $(N(z))^{-1/3}$ много меньше времени, за которое капля проходит расстояние $(N(z))^{-1/3}$. Построенная теория предполагает, таким образом, выполнение неравенства

$$\frac{(N(z))^{-1/3}\dot{z}}{D_N} \ll 1, \quad (79)$$

требующего, чтобы в единице объема камеры находилось достаточно много капель. В большинстве случаев это неравенство оказывается более сильным, чем (78). При недостаточной силе (79) должно, очевидно, наблюдаться замедление роста размера капель. Связанное же с этим снижение потребления пара приводит, естественно, к увеличению скорости нуклеации в камере.

Список литературы

- [1] Frank J.P., Hertz N.G. // Z. Phys. 1956. Vol. 143. P. 559.
- [2] Katz J.L., Ostermier B.J. // J.Chem. Phys. 1976. Vol. 47. P. 478-487.
- [3] Katz J.L. // J.Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 4733.
- [4] Zeng X.C., Ostoby D.W. // J.Chem. Phys. 1991. Vol. 94. P. 4472-4478.
- [5] Weakliem C.L., Reiss H. // J.Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 5374-5383.
- [6] Weakliem C.L., Reiss H. // J.Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 2398-2406.
- [7] Cha G.-S., Vchdmann H., Fisk J.A., Katz J.L. // J.Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 459-467.
- [8] Katz J.L., Fisk J.A., Chakarov V.M. // J.Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 2309.
- [9] Hung C.-H., Krasnopoler M.J., Katz J.L. // J.Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 1856.
- [10] Heist R.H., Kacker A., Brito J. // Chem. Eng. Commun. 1984. Vol. 28. P. 117-123.
- [11] Kacker A., Heist R.H. // J.Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 2734-2744.
- [12] Кунц Ф.М., Гринин А.П. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 23-28.
- [13] Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 91 с.
- [14] Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 358 с.