

03

©1992 г.

КИНЕТИКА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ НА ЭТАПЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНОЙ МАССЫ ЖИДКОЙ ФАЗЫ. МЕТОД ИТЕРАЦИЙ КУНИ-ГРИНИНА

Ю.Ш. Джикаев

Задача построения кинетики двухкомпонентной конденсации на этапе образования основной массы жидкой фазы сведена к аналогичной задаче однокомпонентной конденсации и решена с помощью метода итераций Куни-Гринина. Дано количественное определение понятий „первой и второй стадий двухкомпонентной конденсации“. Оценена погрешность теории.

Первая стадия двухкомпонентной конденсации (процесса зарождения и роста капель жидкого раствора двух веществ в метастабильной смеси паров этих веществ) — двухкомпонентная нуклеация получила в последнее время достаточно полное и надежное теоретическое описание [1–5]. Наряду с этим вторая стадия двухкомпонентной конденсации (на которой зарождение новых капель уже не происходит, а только продолжается рост уже существующих закритических капель и основная масса метастабильной фазы переходит в стабильное состояние) до настоящего времени не исследована ни теоретически, ни экспериментально. Лишь в работе [1] было получено трансцендентное уравнение для определения концентрации раствора в существенно закритической капле. При этом, однако, не учитывалось потребление растущими каплями молекул смеси паров и недостаточно обоснованно предполагалось, что концентрация раствора в капле во всей существенно закритической области размеров имеет постоянное значение.

В работе [6] получено трансцендентное уравнение для определения концентрации раствора в существенно закритической капле с учетом истощения смеси паров. В [6], кроме того, задача нахождения спектра размеров двухкомпонентных капель с учетом истощения смеси паров (существенного на второй стадии) сведена к аналогичной задаче однокомпонентной конденсации, исследованной в [7].

В представляемой работе с помощью метода итераций Куни-Гринина [7] продолжается начатое в [6] построение кинетики второй стадии двухкомпонентной конденсации. Как и в [6], предполагаем, что гетерогенные

центры конденсации в смеси паров отсутствуют, конденсация протекает в изотермическом режиме.

Обозначим через ν_1 и ν_2 числа молекул первого и второго компонентов в капле. В качестве независимых переменных возьмем переменные ρ и χ , определяемые согласно

$$\rho = (\nu_1 + \nu_2)^{1/3}, \quad (1)$$

$$\chi = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}, \quad (2)$$

Двумерное распределение капель по переменным ρ , χ в момент времени t обозначим через $g(\rho, \chi, t)$. В работе [6] показано, что двумерное распределение $g(\rho, \chi, t)$ имеет вид [6, соотношение(15)]

$$n(\rho, \chi, t) = [2\pi(\Delta\chi)^2]^{-1/2} g(\rho, t) \exp \left[-\frac{(\chi - \chi_0)^2}{2(\Delta\chi)^2} \right], \quad (3)$$

где $\Delta\chi$ — равновесная среднеквадратичная флуктуация концентрации раствора в капле; χ_0 — среднее значение концентрации раствора в капле; функция $g(\rho, t)$ представляет одномерное распределение капель по переменной ρ в момент времени t .

Величина χ_0 определяется как решение трансцендентного уравнения [6, выражение(14)]

$$\alpha_{k1} v_{T1} n_{1\infty}^{(1)} (1 - \chi) [\zeta_1(t) - \chi f_1(\chi)] = \alpha_{k2} v_{T2} n_{2\infty}^{(2)} \chi [\zeta_2(t) - (1 - \chi) f_2(\chi)], \quad (4)$$

где α_{ki} и v_{Ti} ($i = 1, 2$) — коэффициент конденсации и средняя тепловая скорость молекул i -го компонента смеси паров; $n_{i\infty}^{(i)}$ ($i = 1, 2$) — плотность числа молекул пара i -го компонента, насыщенного над плоской поверхностью своей жидкой фазы; $\zeta_i(t)$ ($i = 1, 2$) — пересыщение пара i -го компонента в момент времени t , определяемое как

$$\zeta_i(t) = \frac{n_i(t)}{n_{i\infty}^{(i)}} \quad (i = 1, 2), \quad (5)$$

$n_i(t)$ ($i = 1, 2$) — плотность числа молекул пара i -го компонента в момент времени t ; $f_1(\chi)$ и $f_2(\chi)$ — коэффициенты активности первого и второго компонентов в растворе с концентрацией χ .

Распределение $g(\rho, t)$ подчиняется одномерному кинетическому уравнению

$$\partial_t g(\rho, t) = -\partial_\rho \dot{\rho} g(\rho, t), \quad (6)$$

где

$$\dot{\rho} \equiv \frac{d\rho}{dt} = \frac{S_1(t)}{\tau_1} + \frac{S_2(t)}{\tau_2},$$

$$S_i(t) \equiv S_i(t, \chi_0) = \frac{n_i(t)}{n_{i\infty}^{(i)}} - 1 \quad (i = 1, 2),$$

$$n_{1\infty}(\chi_0) = n_{1\infty}^{(1)} \chi f_1(\chi), \quad n_{2\infty}(\chi_0) = n_{2\infty}^{(2)} (1 - \chi) f_2(\chi),$$

$$\tau_i \equiv \tau_i(\chi_0) = \left\{ \alpha_{ki} v_{Ti} n_{i\infty}(\chi_0) \left[\frac{\pi v^2}{48} \right]^{1/3} \right\}^{-1} \quad (i = 1, 2) \quad (7)$$

($v = v(\xi)$ — объем, приходящийся на одну молекулу в капле; предполагается, что он зависит только от χ), и удовлетворяет следующим граничному и начальному условиям:

$$g(\rho, t) \Big|_{\rho=0, t>0} = g_s(\zeta_1(t), \zeta_2(t)), \quad (8)$$

$$g(\rho, t) \Big|_{\rho>0, t=0} = 0. \quad (9)$$

Здесь $g_s(\zeta_1(t), \zeta_2(t))$ — одномерное стационарное распределение капель, сформировавшееся при текущих значениях пересыщений ζ_1 и ζ_2 . Как показано в [6], решением задачи (6)–(9) является

$$g(\rho, t) = \begin{cases} g_s(\zeta_1(\tilde{t}), \zeta_2(\tilde{t})) & (\rho < \rho(t)), \\ 0 & (\rho > \rho(t)), \end{cases} \quad (10)$$

где зависящий от ρ, t запаздывающий момент времени \tilde{t} и максимальная к моменту времени t характеристика капель $\rho(t)$ определяются из выражений

$$\rho = \int_{\tilde{t}}^t dt' \left[\frac{S_1(t')}{\tau_1} + \frac{S_2(t')}{\tau_2} \right], \quad (11)$$

$$\rho(t) = \int_0^t dt' \left[\frac{S_1(t')}{\tau_1} + \frac{S_2(t')}{\tau_2} \right]. \quad (12)$$

Очевидно, \tilde{t} определяет момент времени зарождения капли, имеющей в текущий момент времени t размер ρ .

Хотя структура стационарного распределения известна [3–5], для нахождения спектра размеров капель необходимо еще определить зависимость пересыщений ζ_1 и ζ_2 от времени t ввиду существенности истощения смеси паров на второй стадии двухкомпонентной конденсации. Привлекая для этого законы сохранения в системе чисел молекул первого и второго компонентов (отсутствие химических реакций подразумевается), в работе [6] была показана возможность сведения задачи построения кинетики второй стадии двухкомпонентной конденсации к аналогичной задаче однокомпонентной конденсации. При этом для масштабирования переменной ρ была использована величина, не имеющая четкого физического смысла. Этот недостаток, однако, несуществен, поскольку основные результаты [6] не изменятся и при введении другой величины для масштабирования переменной ρ .

Введем обозначения

$$z(t) = \frac{\rho(t)}{\rho_0}, \quad x(t) = \frac{\rho(t) - \rho}{\rho_0}, \quad (13)$$

$$\rho_0 = \left[\frac{4\zeta_1(0)n_{1\infty}^{(1)}}{\Lambda\chi_0 g_s(\zeta_1(0), \zeta_2(0))} \right]^{1/4}, \quad (14)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\frac{S_1(0)}{\tau_1} + \frac{S_2(0)}{\tau_2}}, \quad (15)$$

$$\lambda = \lambda_1 \zeta_1(0) n_{1\infty}^{(1)} \left[1 + \frac{\lambda_2 (1 - \chi_0)}{\lambda_1 \chi_0} \right], \quad (16)$$

$$\lambda_i = \alpha_{ki} u_{Ti} \left[\frac{\pi v^2}{48} \right]^{1/3} \quad (i = 1, 2) \quad (17)$$

(о физическом смысле величины ρ_0 будет сказано ниже). Очевидно, переменная $z(t)$ характеризует положение фронта спектра, а переменная x характеризует положение точки спектра относительно фронта спектра.

Определим функции $\varphi_i(z)$ ($i = 1, 2$) и $\varphi_i(x)$ ($i = 1, 2$) как относительные уменьшения пересыщения ζ_i ($i = 1, 2$) соответственно к текущему моменту времени $t = t(z)$ и к моменту времени $\tilde{t} = t(x)$ зарождения капель, характеризуемых координатой x ,

$$\varphi_i(z) = \frac{\zeta_i(0) - \zeta_i(t(z))}{\zeta_i(0)}, \quad \varphi_i(x) = \frac{\zeta_i(0) - \zeta_i(t(x))}{\zeta_i(0)}, \quad (i = 1, 2). \quad (18)$$

Как следует из (18), функция $\varphi_i(z)$ ($i = 1, 2$), равная нулю в начальный момент времени, возрастает со временем до своего значения в момент прекращения конденсации.

Как будет показано ниже, величина $1/\Lambda$ дает значение функции $\varphi_1(z)$ в момент прекращения конденсации, когда весь избыточный пар (обоих компонентов) переходит в капли. Поэтому из уравнений баланса по первому и второму компонентам

$$\zeta_1(t) = \zeta_1(0) - \frac{\chi_0}{n_{1\infty}^{(1)}} \int_0^{\rho(t)} d\rho \rho^3 g_s(\zeta_1(\tilde{t}), \zeta_2(\tilde{t})), \quad (19)$$

$$\zeta_2(t) = \zeta_2(0) - \frac{1 - \chi_0}{n_{2\infty}^{(2)}} \int_0^{\rho(t)} d\rho \rho^3 g_s(\zeta_1(\tilde{t}), \zeta_2(\tilde{t})), \quad (20)$$

из определения (14) следует, что ρ_0 — это предельное значение ρ , на котором нужно было бы обрезать стационарное распределение капель при постоянных пересыщениях $\zeta_1(0)$ и $\zeta_2(0)$, чтобы суммарная масса капель была равна массе избыточного пара (обоих компонентов).

Уравнение баланса (19), (20) с помощью определений (18), (13), (14) после несложных преобразований [6] сводятся к виду

$$\varphi_1(z) = 4 \frac{1}{\Lambda} \int_0^z dx (z - x)^3 \exp[-\Gamma \varphi_1(x)], \quad (21)$$

$$\varphi_2(z) = K\varphi_1(z), \quad (22)$$

где

$$\Gamma = \Gamma_1 + K\Gamma_2, \quad K = \frac{(1 - \chi_0)\zeta_1(0)n_{1\infty}^{(1)}}{\chi_0\zeta_2(0)n_{2\infty}^{(2)}}, \quad (23)$$

$$\Gamma_1 = -\zeta_1(0) \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta_1} \right) \zeta_2 \Big|_{\zeta_1=\zeta_1(0), \zeta_2=\zeta_2(0)}, \quad (24)$$

$$\Gamma_2 = -\zeta_2(0) \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta_2} \right) \zeta_1 \Big|_{\zeta_1=\zeta_1(0), \zeta_2=\zeta_2(0)}, \quad (25)$$

F — работа образования критического зародыша, выраженная в единицах тепловой энергии $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана, T — температура среды).

Отметим, что при получении (21), (22) предполагалось (в существенной для баланса вещества части спектра размеров капель) выполнение неравенств

$$\varphi_i(x) \ll 1, \quad \Gamma_i \varphi_i^2(x) \ll 1 \quad (i = 1, 2). \quad (26)$$

Поскольку $\varphi_1(z)$ и $\varphi_2(z)$ линейно зависимы, а между z и t существует взаимно однозначное соответствие (согласно (12), (13)), то задача определения зависимости пересыщений ζ_1 и ζ_2 от времени t сводится к аналогичной задаче одномерной теории, решенной в [7].

С помощью развитого в [7] метода итераций построим решение интегрального уравнения (21). За нулевое приближение возьмем $\varphi_1^{(0)}(z) = 0$ (верхний индекс указывает номер приближения). Последующие определим соотношением

$$\varphi_1^{(n)}(z) = 4 \frac{1}{\Lambda} \int_0^z dx (z-x)^3 \exp \left[-\Gamma \varphi_1^{(n-1)}(x) \right]. \quad (27)$$

В частности, $\varphi_1^{(1)}(z) = (1/\Lambda)z^4$. Из очевидного неравенства $\varphi_1(z) > \varphi_1^{(0)}(z)$ вытекают, согласно (21), важные свойства итераций

$$\varphi_1(z) < \varphi_1^{(1)}(z), \quad \varphi_1(z) > \varphi_1^{(2)}(z), \quad \varphi_1(z) < \varphi_1^{(3)}(z), \dots, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(2)}(z) &> \varphi_1^{(0)}(z), \quad \varphi_1^{(3)}(z) < \varphi_1^{(1)}(z), \\ \varphi_1^{(4)}(z) &> \varphi_1^{(2)}(z), \quad \varphi_1^{(5)}(z) < \varphi_1^{(3)}(z), \dots, \end{aligned} \quad (29)$$

Таким образом, заключаем, что 1) истинное решение (21) меньше любой нечетной итерации и больше любой четной итерации, 2) с ростом номера итерации все четные итерации возрастают, а все нечетные итерации уменьшаются.

Рассмотрим более общую, чем $\varphi_1(z)$, функцию

$$\varphi(z) = 4 \frac{1}{\Lambda} \int_0^z dx (z-x)^m \exp[-\Gamma \varphi_1(x)], \quad (30)$$

совпадающую с $\varphi_1(z)$ при $m = 3$. Покажем, что при всех $z > 0$ и $m \geq 0$ значения $\varphi(z)$ находятся с высокой относительной точностью интегрированием в (30) по конечному интервалу изменения x с использованием вместо $\varphi_1(x)$ первого приближения $\varphi_1^{(1)}(x) = (1/\Lambda)x^4$.

Пусть $\varepsilon(x)$ есть относительная погрешность, с которой $\exp[-\Gamma \varphi_1(x)]$ аппроксимируется функцией $\exp[-(\Gamma/\Lambda)x^4]$. По определению

$$\varepsilon(x) = \exp \left\{ \Gamma \left[\frac{1}{\Lambda} x^4 - \varphi_1(x) \right] \right\} - 1.$$

Воспользовавшись (28), найдем

$$\varepsilon(x) < \exp \left\{ \Gamma \left[\frac{1}{\Lambda} x^4 - \varphi_1^{(2)}(x) \right] \right\} - 1. \quad (31)$$

Введем для сокращения записи наряду с x переменную $\xi = (\Gamma/\Lambda)^{1/4}x$. Показатель экспоненты в (31) при учете определения $\varphi_1^{(2)}(x)$ можно представить тогда в виде

$$\Gamma \left[\frac{1}{\Lambda} x^4 - \varphi_1^{(2)}(x) \right] = 4 \int_0^{\xi} d\xi' (\xi - \xi')^3 [1 - \exp(-\xi'^4)]. \quad (32)$$

Правая часть (32) возрастает с увеличением ξ , но если $\xi \leq \xi_1 \sim 1.1$ (выбор значения ξ_1 станет понятным ниже), то она еще не превосходит 0.03. Следовательно, и $\varepsilon(x) \leq 0.03$ при $x \leq x_1 \equiv \xi_1 (\Gamma/\Lambda)^{-1/4}$. Представим теперь $\varphi(z)$ как $\varphi(z) = f(z)$ при $z \leq x_1$ и $\varphi(z) = f(z) + \Psi(z)$ при $x > x_1$, где

$$f(z) = 4 \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\min(z, x_1)} dx (z-x)^m \exp[-\Gamma \varphi_1(x)], \quad (33)$$

$$\Psi(z) = 4 \frac{1}{\Lambda} \int_{x_1}^z dx (z-x)^m \exp[-\Gamma \varphi_1(x)]. \quad (34)$$

Следуя идее итерационного решения, введем также функцию

$$f^{(2)}(z) = 4 \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\min(z, x_1)} dx (z-x)^m \exp \left[-\frac{\Gamma}{\Lambda} x^4 \right]. \quad (35)$$

Согласно (33), (35),

$$f(z) = f^{(2)}(z)[1 + o(0.03)], \quad (36)$$

где $o(y)$ обозначает положительную величину порядка $|y|$.

Убедимся, что $f^{(2)}(z) \gg \Psi(z)$ при всех $z > x_1$. С этой целью при $z > x_1$ оценим $f^{(2)}(z)$ снизу, а $\Psi(z)$ — сверху. Для $f^{(2)}(z)$ будем иметь

$$f^{(2)}(z) > 4(\Lambda^3\Gamma)^{-1/4}(z - x_1)^m \int_0^{\zeta_1} d\xi \exp(-\xi^4) > 3.2(\Lambda^3\Gamma)^{-1/4}(z - x_1)^m. \quad (37)$$

При нахождении оценки для $\Psi(z)$ учтем, что производная $\varphi_1'(x) \equiv \equiv d\varphi_1/dx$ растет с увеличением x и, как нетрудно показать,

$$\varphi_1'(x) \Big|_{x=x_1} \simeq \frac{4}{\Lambda} x_1^3.$$

В результате приходим к неравенству

$$\begin{aligned} \Psi(z) &< \frac{4}{\Lambda}(z - x_1)^m \exp(-\xi_1^4) \int_{x_1}^{\infty} dx \exp\left[-4\frac{\Gamma}{\Lambda}x_1^3(x - x_1)\right] < \\ &< 0.17(\Lambda^3\Gamma)^{-1/4}(z - x_1)^m. \end{aligned} \quad (38)$$

Сравнение найденных оценок дает

$$\Psi(z) < 0.054f^{(2)}(z). \quad (39)$$

Соотношения (36), (39) доказывают справедливость сделанного выше утверждения о функции $\varphi(z)$, которое теперь можно записать в виде равенства

$$\varphi(z) = f^{(2)}(z)[1 + o(0.084)], \quad (40)$$

содержащего в себе и решение уравнения (21). Согласно (40), (35), применимость представления (36) работы [6] (использованного при получении уравнений (21), (22)) необходима только на отрезке $0 \leq x \leq x_1$ изменения x . Но на данном отрезке ввиду $\varphi_1(x) < (1/\Lambda)x^4$ и принятого определения x_1 выполнены условия (26) применимости представления (36) работы [6] (характерные значения величин Λ , K и Γ для двухкомпонентной конденсации приведены в таблице на примере конденсации в системе метанол (первый компонент) — циклогексан (второй компонент) при температуре $T = 298.15K$ и при различных $\zeta_1(0)$ и $\zeta_2(0)$; коэффициенты активности компонентов в растворе и другие параметры компонентов взяты согласно [3,8]; алгоритм определения χ_c — концентрации раствора в критическом зародыше описан в [3,4]). С учетом погрешности в [6,выражение(36)], противоположной по знаку погрешности в (40), функция $\varphi(z)$, определенная по

Таблица.

$\zeta_1(0)$	$\zeta_2(0)$	χ_c	χ_0	Λ	K	Γ
1.5	1.25	0.9561	0.8289	0.7576	0.6622	48.74
	2.25	0.9146	0.5647	0.6664	0.4944	37.44
	5.0	0.0943	0.2336	0.7329	0.6576	11.28
2.0	1.25	0.9803	0.8685	0.8646	0.9708	18.95
	2.25	0.9635	0.7088	0.7772	0.5270	17.26
	5.0	0.9104	0.4006	0.7343	0.5998	13.62
3.5	1.25	0.9956	0.9152	0.9410	1.4863	5.093
	2.25	0.9920	0.8347	0.8959	0.6353	5.015
	5.0	0.9820	0.6326	0.8141	0.5821	4.813

(40), отвечает реальному распределению капель по размерам с относительной погрешностью

$$\delta \leq \max \left[0 \left(\frac{3.6}{\Gamma} \right); 0(0.084) \right].$$

Отметим, что соотношение (39) дает оценку $\Psi(z)$ и тогда, когда по мере увеличения x от значения x_1 реальное распределение капель перестает совпадать с $g_s(t(x))$. Принятое значение $x_1 = 1.1(\Lambda/\Gamma)^{1/4}$ обеспечивает совместную малость погрешности $\varepsilon(x)$ при $x \leq x_1$ и вклада $\Psi(z)$. Наконец, ввиду (39) естественно определить первую стадию двухкомпонентной конденсации как стадию формирования участка спектра размеров капель с $0 \leq x \leq x_1$. Максимальный размер капель к концу первой стадии будет равен $\rho_1 = \rho_0 x_1$.

Из выражения (7) и определения (13) вытекает соотношение

$$\frac{t}{t_0} = \int_0^z \frac{dz'}{1 - \Lambda \varphi_1(z')}, \quad (41)$$

где

$$t_0 = \frac{\rho_0}{\frac{S_1(0)}{\tau_1} + \frac{S_2(0)}{\tau_2}},$$

которое позволяет установить связь между переменной $z = z(t)$ и текущим временем $t(z) \equiv t$. Для этого в (41) заменим $\varphi_1(z)$ на $f^{(2)}(z)$ при $m = 3$. Функция $f^{(2)}(z)$ монотонно растет с ростом z от нулевого при $z = 0$ значения, и в некоторой точке z_m наступает равенство $f^{(2)}(z_m) = 1/\Lambda$, отвечающее формально переходу в капли всего избыточного вещества смеси паров (скорость $\dot{\rho}$ роста отдельной капли, согласно (41), становится при этом равной нулю). Так как $f^{(2)}(z) < (1/\Lambda) \cdot z^4$, то $z_m > 1$. Очевидно, что всегда $z(t) < z_m$, поскольку раньше, чем все избыточное вещество смеси паров перейдет в капли, наступит момент времени t_2 , такой что

$$\rho_s(\zeta_1(t_2), \zeta_2(t_2)) = \rho(t_2) - \rho_1, \quad (42)$$

где $\rho_s(\zeta_1, \zeta_2)$ — верхняя граница области размеров капель в которой за время $t_s \lesssim (5-7)t'_s$ (t'_s — время установления стационарного режима двухкомпонентной нуклеации в околоскритической области [3,5]) формируется начальный участок стационарного спектра размеров капель.

При $t > t_2$ происходит перестройка спектра и система выходит на стадию перекоонденсации, которая для двухкомпонентной конденсации не исследована вовсе, а для однокомпонентной конденсации исследована в известных работах И.М.Лифшица и В.В.Слезова [9]. Поскольку, как показано ниже, к моменту времени t_2 образуется основная масса жидкой фазы, то под второй стадией будем понимать этап фазового перехода, протекающий от t_1 до t_2 .

На первой стадии ($z(t) \leq x_1$) соотношение (41) ввиду $\Lambda f^{(2)}(z) \ll 1$ дает

$$z(t) = \frac{t}{t_0} \quad (t < t_1), \quad (43)$$

где $t_1 = t_0 x_1$ есть продолжительность первой стадии.

При $z(t) > x_1$ (вторая стадия) z как функция от t определяется из (41) в общем случае неявно. Здесь будем иметь

$$x_1 - \frac{1}{\beta} \ln \frac{z_m - z}{z_m - x_1} + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{a - b(z_m - z) + (z_m - z)^2}{a - b(z_m - x_1) + (z_m - x_1)^2} + \\ + \frac{b}{\beta(4a - b^2)^{1/2}} \left[\arctg \frac{b - 2(z_m - z)}{(4a - b^2)^{1/2}} - \arctg \frac{b - 2(z_m - x_1)}{(4a - b^2)^{1/2}} \right] = \frac{t}{t_0}, \quad (44)$$

где

$$a = \frac{\beta_1}{\beta_3}, \quad b = \frac{\beta_2}{\beta_3}; \quad \beta_j = \Lambda \frac{1}{j!} \frac{d^j}{dz^j} f^{(2)}(z) \Big|_{z=z_m} \quad (j = 1, 2, 3); \quad \beta \equiv \beta_1.$$

При $z(t) \simeq z_m$ соотношение (44) сводится к следующему:

$$z(t) = z_m - \exp \left(c - \frac{t}{t_r} \right), \quad (45)$$

где

$$t_r = \frac{t_0}{\beta},$$

$$c = \beta x_1 + \ln(z_m - x_1) + \frac{1}{2} \ln a - \frac{1}{2} \ln [a - b(z_m - x_1) + (z_m - x_1)^2] + \\ + \frac{b}{\beta(4a - b^2)^{1/2}} \left[\arctg \frac{b}{(4a - b^2)^{1/2}} - \arctg \frac{b - 2(z_m - x_1)}{(4a - b^2)^{1/2}} \right].$$

Как видим, близость $z(t)$ к z_m предполагает $t \gg t_r$.

Для определения времени t_2 окончания второй стадии на основании (18), (21), (22), (41), (43) и (45) получим уравнение

$$t_2 = t_r \left[c - \ln \left(z_m - x_1 - \frac{\rho_s(\zeta_1(t_2), \zeta_2(t_2))}{\rho_0} \right) \right], \quad (46)$$

$$\rho_s = (2 \div 3)(\nu_{1c} + \nu_{2c})^{1/3},$$

$$\zeta_1(t) = \zeta_1(0) \left\{ 1 - \frac{1}{\Lambda} \left[1 - \beta \exp \left(c - \frac{t}{t_r} \right) \right] \right\}, \quad (47)$$

$$\zeta_2(t) = \zeta_2(0) \left\{ 1 - \frac{K}{\Lambda} \left[1 - \beta \exp \left(c - \frac{t}{t_r} \right) \right] \right\}, \quad (48)$$

ν_{1c} и ν_{2c} — числа молекул первого и второго компонентов в критической капле. Алгоритм определения ν_{1c} и ν_{2c} при заданных значениях пересыщений ζ_1 и ζ_2 описан в [3,4]. Выражения (47), (48) дают, очевидно, временные асимптотики пересыщений ζ_1 и ζ_2 к концу второй стадии.

Финальное для второй стадии значение χ_{0f} концентрации раствора в капле определяется как

$$\chi_{0f} = \frac{n_1(0) - n_1(t_2)}{n_1(0) - n_1(t_2) + n_2(0) - n_2(t_2)}. \quad (49)$$

Выражение (49) ввиду (47), (48), (5), (23) сводится к равенству $\chi_{0f} = \chi_0$, из которого заключаем, что средняя концентрация раствора в каплях в течение всей второй стадии остается постоянной.

Список литературы

- [1] Stauffer D. // J. Aerosol Sci. 1976. Vol. 7. N 4. P. 319–333.
- [2] Wilemski G. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. N 10. P. 2492–2498.
- [3] Melikhov A.A., Kurasov V.B., Djikaev Yu.Sh., Kuni F.M. Preprint ITP-89-77E. Inst. Theor. Phys. Acad. Sci. Kiev, 1989. 45 p.
- [4] Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Кунь Ф.М. // Хим. физика. 1990. № 12. С. 1713–1722.
- [5] Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Кунь Ф.М. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 27–34.
- [6] Джикаев Ю.Ш. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 7. С. 72–80.
- [7] Кунь Ф.М., Гринин А.П. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 3. С. 460–465.
- [8] Ray A.K., Chalam M., Peters L.K. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. N 4. P. 2161–2168.
- [9] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 36. Вып. 2 (8). С. 479–491.

Северо-Осетинский университет им.К.Л.Хетагурова
Владикавказ

Поступило в Редакцию
25 декабря 1991 г.