

УДК 536.7:544.182

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, А. В. ПРОХОРОВ

О ВЛИЯНИИ ПОДВИЖНОСТИ МАЛЫХ КАПЕЛЬ НА ИХ РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА И РАБОТУ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

В работах (¹⁻⁵) на основе общих статистических методов было показано, что подвижность зародышевой капли уменьшает работу ее образования. Примененные методы расчета достаточно сложны и далеко не свободны от неясностей.

Дело в том, что при статистическом подходе учет подвижности зародыша требует рассмотрения сложной перестановочной симметрии системы, зависящей от размера зародыша и существенно влияющей на вид статистического интеграла системы даже в случае невзаимодействующих зародышей.

В упомянутых работах определение изменения вида статистического интеграла системы в процессе нуклеации (что, безусловно, составляет достаточно сложную задачу) заменяется вычислением стандартно записанного статистического интеграла при помощи различных макроскопических моделей зародыша, тем самым лишая статистический подход его строгости и последовательности. Поэтому неудивительно, что разные авторы приходят к различным конечным формулам.

Ввиду этого мы считаем не лишним предложить более прямой физический подход к проблеме влияния подвижности малых капель на работу их образования.

Рассмотрим, как влияет подвижность капли на условие ее равновесия с паром:

$$\alpha n = \nu, \quad (1)$$

где α — коэффициент конденсации, n — число молекул пара, ударяющихся о каплю в единицу времени, ν — число молекул, испаряющихся с капли в единицу времени.

Очевидно, что подвижность капли не влияет на ν , но увеличивает число n .

Для сохранения равновесия необходимо, чтобы концентрация пара, которая пропорциональна n , соответственно уменьшилась. Таким образом, можно вычислить уменьшение равновесной концентрации или давления пара, рассчитав зависимость n от подвижности капли. Здесь возможны три случая:

1) Движение зародыша не отличается по характеру от движения молекул пара (при $\lambda_a \gg R_a$, где λ_a — длина свободного пробега зародыша, R_a — его радиус, λ_g — длина пробега молекул пара).

2) Движение зародыша носит характер броуновского движения с подвижностью, определяемой формулой Эйнштейна (⁷) (при $\lambda_a \ll R_a$, $\lambda_g \gg R_a$).

3) Движение зародыша носит характер броуновского движения с подвижностью, определяемой формулой Стокса (при $\lambda_a \ll R_a$, $\lambda_g \ll R_a$).

Пусть пар достаточно разрежен и зародыш не слишком велик. Тогда можно принять, что $\lambda_a \gg R_a$. В этом случае движение зародыша можно уподобить движению молекулы компонента газовой смеси и рассчитывать число соударений по формулам кинетической теории газов.

Для покоящейся бинарной смеси в однородном стационарном состоянии число столкновений K на единицу объема и времени между па-

рами молекул с массами m_g и m_a равно ⁽⁵⁾

$$K = 2n_a n_g \dot{a}_{ga}^2 \left(\frac{2\pi\theta m_0}{m_g m_a} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где n_g , n_a — числа соответствующих молекул в единице объема, $\dot{a}_{ga} = 1/2(d_g + d_a)$, d_g и d_a — диаметры соответствующих молекул, $m_0 \equiv m_g + m_a$, θ — абсолютная температура в эргах.

Применим (2) для вычисления числа ударов молекул пара (компонент g) об один, свободно движущийся зародыш (компонент a). Тогда

$$m_a = i m_g, \quad m_0 = (i + 1) m_g, \quad \dot{a}_{ga} = (3V_a / 4\pi)^{1/2} (i^{1/3} + 1), \quad n_a = 1, \quad (3)$$

где i — число молекул в зародыше; V_a — молекулярный объем жидкости.

Число ударов молекул пара о движущийся зародыш за единицу времени в единице объема равно

$$K = 2n_g \left(\frac{3V_a}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi\theta}{m_g} \right)^{1/2} (i^{1/3} + 1)^2 \left(1 + \frac{1}{i} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

В случае покоящегося зародыша ⁽⁶⁾

$$K(0) = 2n_g \left(\frac{3V_a}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi\theta}{m_g} \right)^{1/2} (i^{1/3} + 1)^2. \quad (5)$$

Учитывая, что

$$p / p' = K / K(0), \quad (6)$$

где p , p' — равновесная упругость пара для покоящегося и движущегося зародыша соответственно, получим

$$p/p' \simeq 1 + 1/(2i). \quad (7)$$

Формула Кельвина, согласно (7), изменяется следующим образом:

$$\ln \frac{p'}{p_\infty} = \frac{2\sigma V_a}{\theta i^{1/3}} \left(\frac{4\pi}{3V_a} \right)^{1/2} - \frac{1}{2i}. \quad (8)$$

Здесь p_∞ — давление насыщенного пара.

В работе ⁽⁵⁾ обычное уравнение Кельвина модифицировано членом $-2/i$, в 4 раза превышающим наш результат. В работе ⁽²⁾ полученная поправка к равновесному распределению зародышей по их размерам при пересчете к виду, аналогичному (8), дает поправку

$$-\frac{V_g}{V_a} \frac{\ln \left(\frac{V_a i}{V_g} \right)}{i}. \quad (9)$$

При аналогичном пересчете результата работы ⁽⁴⁾ мы получим поправку к формуле Кельвина в виде

$$-\frac{V_g}{V_a} \frac{\ln(\beta i^{1/2})}{i},$$

где

$$\beta = \left(\frac{5}{3} \right)^{3/2} \frac{h^3}{(2\pi m \chi)^{3/2} \rho^{1/2} \theta^3},$$

m — масса зародыша, ρ — объемная концентрация пара, χ — изотермическая сжимаемость зародыша, h — постоянная Планка.

Записав условие равновесия (8) подвижного зародыша с окружающим его паром через химические потенциалы жидкости и пара

$$\mu_{\infty} - \mu_g = - \frac{2\sigma V_a}{i^{1/3}} \left(\frac{4\pi}{3V_a} \right)^{1/3} + \frac{\theta}{2i}, \quad (10)$$

где i — число молекул в движущемся зародыше, можно найти работу образования подвижного зародыша, вычислив изменение $\Delta\Phi$ термодинамического потенциала системы, отсчитываемого от термодинамического потенциала пересыщенного пара:

$$\Phi_0 = N\mu_g. \quad (11)$$

Тогда

$$U(i) = \Delta\Phi = \Phi(i) - \Phi_0 = - [\mu_g - \mu_{\infty}] i + 4\pi\sigma \left(\frac{3V_a}{4\pi} \right)^{2/3} i^{2/3}. \quad (12)$$

Подставляя (10) в (12), получим

$$U(i) = 4\pi\sigma \left(\frac{3V_a}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{3} - \frac{\theta}{2i} \right), \quad (13)$$

где в первом члене надо учесть уменьшение размеров критического зародыша за счет его подвижности.

Из (13) видно, что учет подвижности зародыша уменьшает работу его образования (для не слишком больших зародышей).

Отличие полученных результатов от результатов ^(2, 4, 5) объясняется, в частности, тем, что в указанных работах, кроме эффекта, связанного с подвижностью зародыша как целого, учитываются эффекты, связанные с изменением перестановочной симметрии системы при росте зародыша и ведущие к уменьшению работы его образования.

В следующей работе мы рассмотрим броуновское движение зародыша, реализуемое в более плотных парах, что потребует изменения способа расчета числа соударений зародыша с молекулами пара.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Lothe, G. M. Pound, J. Chem. Phys., 36, 2080 (1962); 48, № 4, 1849 (1968).
² H. Reiss, J. L. Katz, J. Chem. Phys., 46, № 7, 2496 (1967). ³ H. Reiss, J. L. Katz, E. R. Cohen, J. Chem. Phys., 48, № 12, 5553 (1968). ⁴ Ф. М. Кунн, А. И. Русанов, Журн. теоретич. и матем. физики, 2, № 2, 265 (1970). ⁵ М. Э. Клейнман, В сборн. Вопросы физики формообразования и фазовых превращений, в. 2, Тула, 1971. ⁶ С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960. ⁷ P. S. Epstein, Phys. Rev., 23, 710 (1924).