

УДК 536.7

ФИЗИКА

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

УТОЧНЕННАЯ ТЕОРИЯ ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ЕЕ СРАВНЕНИЕ С ОПЫТОМ

В статье одного из авторов ⁽¹⁾ на основе использования большого ансамбля Гиббса была выведена формула для вероятного числа капель, образующихся за единицу времени из умеренно пересыщенного пара, содержащего N молекул:

$$\nu = \frac{[ND^c]}{3\sqrt{\pi} N_2} \sqrt{\frac{\sigma s^c}{\theta}} \exp\left\{-\frac{U}{\theta}\right\}. \quad (1)$$

В случае не слишком плотных паров можно упростить расчет D^c , считая, что переход зародышей через критические размеры определяется только конденсацией мономерных молекул, т. е. ударами полимерных агрегатов пренебрегаем. При этом получается формула

$$\nu = \alpha \frac{\rho_1^2}{\rho_2} \sqrt{\frac{\sigma}{m^3}} \exp\left\{-\frac{U}{\theta}\right\}, \quad (2)$$

тождественная формуле Френкеля ⁽²⁾. Здесь ν — число капель, образующихся в единицу времени в единице объема, ρ_1 и ρ_2 — соответственно плотности пересыщенного пара и жидкости в г·см⁻³, σ — поверхностное натяжение последней, α — коэффициент конденсации, θ — абсолютная температура в эргах, U — работа образования критического зародыша.

Преимущество избранного в работе ⁽¹⁾ метода вычисления ν заключается в его более общей приложимости.

Наряду с проделанной работой по точному расчету предэкспоненциального множителя остается актуальной задача уточнения выражения для $U \sim 1/3s\sigma$. Что касается учета подвижности зародыша, то он трактуется в ряде работ ⁽³⁻⁵⁾. Поскольку вопрос о величине этой поправки остается недостаточно выясненным и она с ростом критического зародыша стремится к нулю, мы ее не вводим в расчеты. Наше уточнение заключается в учете зависимости поверхностного натяжения σ капли от ее радиуса R при помощи разложения σ в ряд по степеням кривизны зародыша $1/R$:

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{R} + \frac{b}{R^2} + \dots\right). \quad (3)$$

Здесь a , согласно ⁽⁴⁾, равно 2δ , где δ — расстояние между поверхностью натяжения Гиббса и эквимолекулярной поверхностью. Согласно Щербакову ⁽⁶⁾, проводившему расчеты по методу теории возмущений для различных газов, a приблизительно равно диаметру молекул. Для аргона $a = 3,45$ Å; согласно методу расчета ⁽⁷⁾, $\delta = 3$ Å.

Обычно считается, что учет второго члена в (3) существен при больших пересыщениях, когда критический зародыш мал. Но даже и в этом случае на член $\sim R^{-2}$ внимания не обращают.

Вызывают, однако, возражения два момента. Во-первых, поскольку U содержит сомножитель $s = 4\pi R^2$, с ростом R , хотя относительная величина поправки a/R и падает, но ее абсолютная величина растет. Так как U входит в экспоненту, то важно именно абсолютное значение поправки. Кроме того, становится ясно, что член b/R^2 на самом деле является константой, имеющей большое значение для непосредственного сравнения тео-

рии с экспериментом. С другой стороны, как было показано в работе (8), ряд (3) сходится только асимптотически при $R \rightarrow \infty$ и, следовательно, для малых R непригоден. Здесь нужны прямые статистические методы расчета молекулярных взаимодействий — задача крайне сложная. Это еще одно основание достраивать теорию конденсации при умеренных пересыщениях, прежде чем переходить к высоким.

Согласно (9), U выражается через s в общем случае следующим образом:

$$U = \frac{4\pi R^2 \sigma}{3} \left[1 - \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} \right]. \quad (4)$$

Далее с помощью уточненного уравнения Кельвина (10)

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{v}{\theta} \left[\frac{2\sigma}{R} + \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] \quad (5)$$

и разложения (3) находим значение критического радиуса зародыша, являющегося единственным положительным корнем уравнения (5):

$$R^c = \frac{2\sigma_\infty v}{\theta \ln(p/p_\infty)} - \frac{a}{2} + \dots \quad (6)$$

Подставляя (3) и (6) в (4), окончательно получим

$$U = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_\infty^3 v^2}{\theta^2 \ln^2(p/p_\infty)} - 8\pi a \frac{\sigma_\infty^2 v}{\theta \ln(p/p_\infty)} + \left(4\pi b + \frac{5}{3} \pi a^2 \right) \sigma_\infty. \quad (7)$$

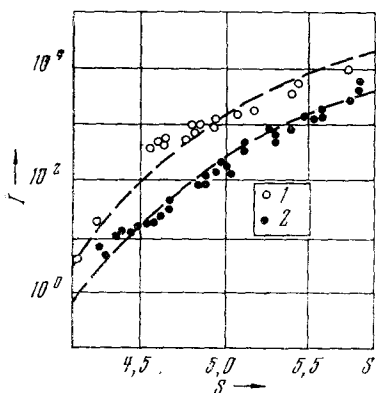


Рис. 1. Зависимость скорости конденсации I паров воды в атмосфере аргона (1) и гелия (2) от степени пересыщения S паров (пунктиром проведена теоретическая зависимость)

Для сравнения с экспериментом формулу (2) представим в виде, удобном для численных расчетов:

$$v = K e^{-A},$$

где

$$K = 10^{26} \frac{a}{\rho_2} \left(\frac{P}{T} \right)^2 (M\sigma)^{1/2},$$

$$A = \frac{17.6}{\ln^2 S} \left(\frac{M}{\rho_2} \right)^2 \left(\frac{\sigma_\infty}{T} \right)^3 - \frac{2.1 \cdot 10^9 a}{\ln S} \frac{M}{\rho_2} \left(\frac{\sigma_\infty}{T} \right)^2 + \frac{12.6 \cdot b + 5.2 \cdot a^2}{1.4 \cdot 10^{-16}} \frac{\sigma_\infty}{T},$$

T — абсолютная температура, °K, P — давление пересыщенного пара, мм рт. ст., S — пересыщение пара, M — молекулярный вес.

К сожалению, в большинстве экспериментальных исследований нуклеации капель из пересыщенного пара ограничиваются приведением только условного критического пересыщения, соответствующего началу «заметной» конденсации. В этом плане исключением является работа (11), авторы которой с помощью поточного ультрамикроскопа (12) производили счет числа капель, образующихся в пересыщенном потоке в единицу времени при различных пересыщениях. Однако почти все измерения относятся к большим пересыщениям, когда наши формулы становятся недостоверными.

Скорость нуклеации для паров воды при различных умеренных пересыщениях в камере Вильсона измерялась в работе (13).

Как видно из рис. 1, теоретические зависимости находятся в очень хорошем согласии с опытными данными. В соответствии с развитыми нами представлениями константа a не зависит от рода сопутствующего газа.

В обоих случаях $a = 2\delta = 2,3$ А. Зависимость b от рода газа ($b_{Ar} = 3,3$ А² для аргона $b_{He} = 4,9$ А² для гелия) можно объяснить, следуя ⁽¹³⁾, попаданием в критический зародыш молекулы стороннего газа, снижающего при этом работу образования критического зародыша на определенную величину. За этот счет b для аргона меньше, чем для гелия, т. е. либо атомы гелия не попадают в зародыши, либо снижают работу образования меньше.

Существование подобных молекулярных ядер конденсации более прямым методом было показано Я. И. Коганом ⁽¹⁴⁾.

В свете сказанного наибольшую ценность приобретают экспериментальные данные, относящиеся к малым пересыщениям. Они позволяют извлекать такие детальные сведения о свободной энергии малых капель, которые трудно получить другим способом.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, ДАН, 193, № 5, 1096 (1970); B. V. Derjaguin, J. Coll. Interf. Sci., 38, № 2 (1972). ² Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. ³ M. Blander, I. L. Katz, J. Stat. Phys., 4, № 1 (1972). ⁴ Ф. М. Куни, А. И. Русанов, Теоретич. и матем. физ., 2, № 2, 265 (1970). ⁵ М. Э. Клейнман, В сборн. Вопросы физики формообразования и фазовых превращений, в. 2, Тула, 1971. ⁶ Л. М. Щербаков, В сборн. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», 1964. ⁷ J. G. Kirkwood, F. P. Buff, J. Chem. Phys., 17, 338 (1949). ⁸ F. C. Goodrich, Trans. Farad. Soc., 64, № 552, 3403 (1968). ⁹ С. Оно, С. Кондо, Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях, М., 1963. ¹⁰ Л. М. Щербаков, В сборн. Исследования в области поверхностных сил, Изд. АН СССР, 1961. ¹¹ А. Г. Амелин, И. В. Вишнепольская, М. И. Беляков, Колл. журн., 33, № 5 (1971). ¹² Б. В. Дерягин и др., ДАН, 63, № 2, 155 (1948); B. V. Derjaguin et al., J. Coll. Sci., 17, 605 (1962). ¹³ L. B. Allen, I. L. Kassner, J. Coll. Interf. Sci., 30, № 1 (1969). ¹⁴ Я. И. Коган, ДАН, 161, № 2, 388 (1965).