

УДК 551.574:541.182:541.183

О КОЭФФИЦИЕНТЕ ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ДВУХФАЗНЫХ СРЕД

Р. Р. Летфуллин, С. П. Санников

Получено простое аналитическое выражение для коэффициента гомогенной конденсации газа на кластерах произвольного размера, учитывающее феноменологические свойства контактирующих фаз: поверхностные и объемные свойства кластера, радиус кривизны его поверхности, массу и кинетическую энергию молекул (или атомов) конденсирующегося газа.

Конденсационные процессы являются определяющими в механизме образования большинства многофазных сред, широко представленных в различных природных процессах и областях человеческой деятельности. Кинетика конденсационного роста кластеров при разных внешних условиях определяется коэффициентом конденсации α , показывающим, какая доля молекул (или атомов) пара, попадающая на поверхность кластера, адсорбируется им (остальная доля $1 - \alpha$ зеркально отражается). Коэффициент конденсации α зависит от свойств контактирующих фаз.

В литературе [1 – 3] имеются противоречивые сведения о величине коэффициента конденсации, причем разброс в данных разных авторов для одних и тех же условий довольно велик. Не изучена также зависимость коэффициента α от свойств и условий конденсирующихся сред. В связи с этим, для количественного описания процесса конденсации авторы либо абстрагируются от свойств контактирующих фаз, полагая α постоянной величиной, равной 1 [3, 4], либо используют экспериментальные значения α [5, 6], полученные для каждого конкретного случая.

В настоящей работе развит молекулярно-кинетический подход в описании коэффициента гомогенной конденсации газа на кластерах произвольного размера при различных внешних условиях. Такой подход основан на сохранении баланса между потоками молекул (атомов) газа с поверхности кластера и их осаждения на межфазной границе.

Рассмотрим процесс конденсационного роста кластера в насыщенном паре как результат баланса между потоком молекул (атомов) пара на поверхность капли I_1 , часть которого αI_1 конденсируется, и обратным потоком с поверхности межфазной границы I_2 :

$$I_1 - \alpha I_1 = I_2, \quad (1)$$

где α – коэффициент конденсации пара. Если длина свободного пробега молекул l значительно больше размера кластера, то для обратного потока молекул с поверхности кластера можно использовать формулу Кнудсена–Ленгмюра:

$$I_2 = \frac{4\pi r^2 \alpha N_A}{\sqrt{2\pi \mu R T_s}} [P_s(T_{cl}) - P_g], \quad (2)$$

где r – радиус кластера ($r \ll l$); R – газовая постоянная; T_s и P_s – температура и давление насыщенных паров, соответственно; T_{cl} – температура поверхности кластера; P_g и μ – парциальное давление и молекулярная масса газа, соответственно; N_A – число Авогадро. В континуальной области, когда перенос молекул обусловлен диффузией, следует использовать формулу Максвелла:

$$I_2 = \frac{4\pi r^2 N_A D [P_s(T_{cl}) - P_g]}{\mu R T_g r}, \quad (3)$$

где $D = (1/3)\langle v \rangle l$ – коэффициент диффузии молекул (атомов) конденсирующегося газа; $\langle v \rangle = \sqrt{8RT_g/\pi\mu}$ – их средняя скорость; T_g – температура газа. Здесь поток молекул с поверхности кластера I_2 выражен в [молекул/сек]. Зависимость давления насыщенного пара над поверхностью испаряющегося кластера радиуса r от его температуры можно выразить через параметры кластера следующим образом:

$$P_s(T_{cl}) = P_g \exp\left(\frac{2\mu\sigma}{\rho_{liq} R T_{cl} r}\right), \quad (4)$$

где σ и ρ_{liq} – коэффициент поверхностного натяжения и плотность жидкого кластера, соответственно. Усредненный поток молекул (или атомов) пара на кластер площадью поверхности S определим как

$$I_1 = \frac{n\langle v \rangle}{4} S, \quad (5)$$

где $n = P_g/kT_g$ – концентрация молекул (атомов) конденсирующегося газа; k – постоянная Больцмана. Тогда, подставляя уравнения (2), (4), (5) в уравнение баланса потоков

молекул (атомов) пара (1), получим выражение для коэффициента гомогенной конденсации газа на кластерах, размер которых удовлетворяет условию $Kn \geq 1$ (здесь, $Kn = \frac{2l}{r}$ – число Кнудсена; $l = \frac{\sqrt{2}}{n\Sigma}$; Σ – сечение молекулы или атома):

$$\alpha_1 = \exp\left(-\frac{2\sigma\mu}{r\rho_{liq}R_0T}\right), \quad (6)$$

где $R_0 = R/\mu$ – универсальная газовая постоянная. Совместное решение уравнения баланса потоков (1) с уравнением Максвелла (3) позволяет получить другое выражение для α , справедливое для больших кластеров ($Kn < 1$) и в континуальной области:

$$\alpha_2 = 1 - \frac{2}{3}Kn \left[\exp\left(\frac{\mu\sigma Kn \Sigma P_g}{\rho_{liq} R_0 k T^2}\right) - 1 \right]. \quad (7)$$

При выводе формул (6) и (7) полагалось, что система газ – кластер находится в состоянии термодинамического равновесия фаз с результирующей температурой $T = T_{cl} = T_s = T_g$.

Таким образом, из условия сохранения баланса между потоками молекул (атомов) газа с поверхности кластера и их осаждения на межфазной границе получены аналитические выражения для коэффициента гомогенной конденсации газа на кластерах произвольного размера, учитывающие феноменологические свойства контактирующих фаз: поверхностные и объемные свойства кластера, радиус кривизны его поверхности, массу и кинетическую энергию молекул (или атомов) конденсирующегося газа.

Исследуем полученные зависимости (6) и (7) для коэффициента конденсации газа на кластерах от их размеров. Сначала рассмотрим два предельных случая конденсации газа на больших ($Kn \rightarrow 0$) и малых ($Kn \rightarrow \infty$) кластерах.

Для больших кластеров, переходящих при $r \rightarrow \infty$ в континуальную область, имеем

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [\alpha_1] = \lim_{r \rightarrow \infty} \left[\exp\left(-\frac{2\sigma\mu}{r\rho_{liq}RT}\right) \right] = 1.$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [\alpha_2] = \lim_{Kn \rightarrow 0} \left[1 - \frac{2}{3}Kn \left[\exp\left(\frac{\mu\sigma Kn \Sigma P_g}{\rho_{liq} R k T^2}\right) - 1 \right] \right] = 1.$$

В этой области обе формулы для коэффициента конденсации дают предельное его значение, равное 1, т.е. весь поток молекул (атомов) насыщенного пара конденсируется на больших кластерах или сплошной поверхности. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [2, 5, 6], которые на примере воды показали, что для кластеров размером $r \geq 1 \text{ мкм}$ коэффициент конденсации $\alpha = 1$.

Для малых кластеров, состоящих из 3 – 4 атомов, формула (6) в пределе $r \rightarrow 0$ дает нулевое значение для коэффициента конденсации:

$$\lim_{r \rightarrow 0} [\alpha_1] = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\exp \left(-\frac{2\sigma\mu}{r\rho_{liq}RT} \right) \right] = 0.$$

Это означает, что при столь малых размерах нет устойчивого роста кластера из-за его распада при столкновениях с молекулой, кинетическая энергия которой может превышать энергию поверхностного натяжения кластера. В результате в рассматриваемой системе будет происходить непрерывное образование и гибель новой фазы в форме кластеров, устойчивый рост которых наблюдается только после достижения ими некоторых критических размеров r_{cr} , соответствующих максимальному значению термодинамического потенциала системы пересыщенный пар – жидкая капля [7]: $r_{cr} = \frac{2\sigma V_a}{kT \ln(P_s/P_g)}$, где V_a – объем одной молекулы (атома) пара.

С практической точки зрения интересен случай конденсации газа на зародышах конденсации и их дальнейший конденсационный рост до размеров континуальной области, где коэффициент конденсации достигает своего предельного единичного значения. На рис. 1 представлены зависимости α_1 от r для воды, этилового спирта, паров металла: ртути и алюминия. Физические свойства исследуемых веществ приведены в табл. 1. Видно, что кривые $\alpha_1(r)$ имеют два изгиба. Первый соответствует критическому размеру кластера r_{cr} , с которого начинается устойчивый конденсационный рост кластера. При этом размер критического зародыша конденсации для паров воды и этилового спирта значительно меньше радиуса ядра конденсации для паров металлов. Это можно объяснить значительным превышением кинетической энергии у атомов паров металлов, чем у молекулы воды и спирта. В результате, вероятность распада малых кластеров выше при "бомбардировке" их молекулами (атомами) с большей кинетической энергией.

Т а б л и ц а 1

Физические свойства некоторых веществ в жидком состоянии

Вещество	$\rho \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{ Н/м}$	$\mu \cdot 10^{-3}, \text{ кг/моль}$	$T, \text{ К}$
H_2O	1.0	58.9	18	373
C_2H_5OH	0.8	20.1	46	353
Hg	13.54	452.0	80	373
Al	2.83	914.0	27	933

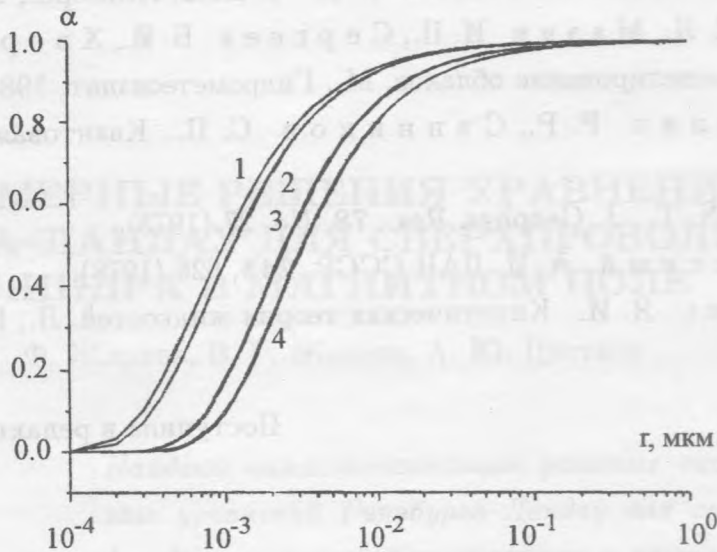


Рис. 1. Зависимости коэффициента гомогенной конденсации α_1 от радиуса кластера r для различных веществ. 1 – H_2O ; 2 – C_2H_5OH ; 3 – Hg ; 4 – Al .

На втором изгибе зависимости $\alpha_1(r)$ выходят на насыщение со значением $\alpha_1 = 1$ (континуальная область), при размерах кластера $r \approx 1$ мкм, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами [2, 5, 6]. Следует отметить, что выход в континуальный режим конденсации ($\alpha_1 = 1$) происходит на кластерах, размер которых не превышает длину свободного пробега молекул газа. Это обстоятельство, а также хорошее совпадение расчетных значений α_1 с экспериментальными данными, позволяет нам использовать формулу (6) для расчета коэффициента конденсации практически для произвольного размера кластера.

Таким образом, на основе сохранения баланса между потоками молекул (атомов) газа с поверхности кластера и их осаждения на межфазной границе получено простое аналитическое выражение для коэффициента гомогенной конденсации газа на кластерах произвольного размера, учитывающее феноменологические свойства контактирующих фаз: поверхностные и объемные свойства кластера, радиус кривизны его поверхности, массу и кинетическую энергию молекул (или атомов) конденсирующегося газа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неизвестный А. И. Обзор. Результаты экспериментального определения коэффициента конденсации воды. Обнинск, 1976.

- [2] Vietti M. A. and Fastook J. K. J. Rech. Atmosph., **9**, 181 (1975).
- [3] Коган Е. Л., Мазин И. П., Сергеев Б. И., Хворостьянов В. И. Численное моделирование облаков, М., Гидрометеиздат, 1984.
- [4] Летфуллин Р. Р., Санников С. П. Квантовая электроника, **26**, 43 (1999).
- [5] Levine N. T. J. Geophys. Res., **78**, No. 27 (1973).
- [6] Неизвестный А. И. ДАН СССР, **243**, 626 (1978).
- [7] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука, 1975.

Поступила в редакцию 1 ноября 2001 г.