Санкт-Петербургский государственный университет

Физический факультет

Кафедра статистической физики

«Особенности эволюции частиц новой фазы в диффузионном режиме»

Бакалаврская работа студента

дневного отделения

Булгакова Михаила Юрьевича

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф. Кучма А.Е.

Рецензент:

д. ф.-м. н., проф. Шабаев В.М.

Оглавление

Введение

Настоящая работа посвящена рассмотрению процесса формирования ансамбля газовых пузырьков в пересыщенном жидком растворе.

Формирование газовых пузырьков в пересыщенном растворе – чрезвычайно распространённое как в природе, так и в технологических процессах явление. Для практического использования это явление может быть как желательным, так и нежелательным, и поэтому важными являются прогнозирование и управление его протеканием. К примеру, контроль интенсивности генерации и роста газовых пузырьков нужен при создании пористых материалов и полимерных пен, при литье и старении металлов, при производстве стёкол. Кинетическая теория образования и роста пузырьков водяного пара, растворённого в расплавленной магме, позволит описать процесс, приводящий к вулканическим извержениям взрывного характера.

В рамках традиционного подхода к описанию стадии нуклеации (стадии зарождения устойчиво растущих пузырьков, на которой происходит формирование полного числа пузырьков в растворе) предполагается, что в процессе нуклеации происходит синхронное и однородное по всему объему раствора понижение пересыщения раствора (приближение среднего поля пересыщения). Соответственно этому и интенсивность образования новых пузырьков понижается однородно по всему раствору. В приближении среднего поля пересыщения полагается также, что процесс диффузии частиц растворенного газа к растущему пузырьку является стационарным.

Прежде всего, заметим, что используемое в приближении среднего поля пересыщения предположение о равномерном по всему объему снижении концентрации растворенного газа заведомо не выполняется на начальном этапе стадии нуклеации, когда из-за малого количества зародышей их диффузионные облака не перекрываются. Кроме того, использование предположения о стационарности процесса диффузии растворенного газа в растворе является весьма ограничительным, поскольку этот процесс в зависимости от степени пересыщения раствора может быть сильно нестационарным [1], что существенным образом влияет как на динамику роста каждого отдельного пузырька, так и пространственное распределение частиц газа в растворе.

Для учета влияния неоднородности раствора и нестационарности процесса диффузии растворенного газа ранее был предложен подход, основанный на идее исключенного из процесса нуклеации объема [2]. В подходе исключенного объема учитывается, что в неоднородном диффузионном слое, окружающем пузырек, рождение новых зародышей сильно подавлено вследствие понижения концентрации раствора. Иными словами, из процесса нуклеации исключается объем некоторого шарового слоя вокруг пузырька, в то время как в остальной части раствора интенсивность генерации закритических пузырьков остается на начальном уровне. Аналогичная ситуация имеет место и при нуклеации капель в пересыщенном паре, когда в окрестности растущей капли нуклеация новых закритических зародышей оказывается сильно подавленной [3]. В рамках такого подхода ранее были рассмотрены процессы нуклеации пузырьков в сильно пересыщенном растворе в предположении о том, что исключенные объемы отдельных пузырьков в растворе, которые в случае сильного пересыщения представляют собой тонкие шаровые слои [4], не перекрываются. Было также построено основанное на подходе исключенного объема описание неизотермической нуклеации капель в пересыщенном паре, в том числе - с учетом возможности перекрытия диффузионных облаков отдельных капель, возникающего на заключительном этапе стадии нуклеации [5,6]. Следует отметить, что в случае конденсации пара процесс диффузии пара близок к стационарному, что является следствием сильного различия плотностей парогазовой среды и капли.

Задачей данной работы является развитие подхода исключенного объема для описания изотермической нуклеации пересыщенного раствора газа в жидкости, применимого при любой степени пересыщения и, соответственно, при любой степени нестационарности процесса диффузии. В рассматриваемом случае, в отличие от конденсационного роста капель в пересыщенном паре, нестационарность может проявляться весьма существенно. Это может приводить, в частности, к значительному распуханию раствора - увеличению суммарного объема раствора (объем жидкости вместе с объемом образующихся пузырьков).

Описание стадии нуклеации в приближении среднего поля пересыщения

В данном разделе, следуя материалу статьи [3], мы изложим кратко основные положения теории нуклеации в традиционно используемом приближении среднего поля пересыщения. В этом подходе к описанию кинетики распада раствора на жидкую и газообразную фазы предполагается, что на стадии нуклеации (стадия зарождения закритических, т. е. устойчиво растущих пузырьков, на которой происходит формирование полного числа пузырьков в растворе), поглощение молекул газа из раствора пузырьками приводит к синхронному и однородному по объему раствора понижению пересыщения. Такое предположение означает, что для каждого пузырька окружающий раствор (жидкость вместе с содержащимися в ней остальными пузырьками) рассматривается как эффективная однородная среда, в которой избыток растворённого газа уменьшается со временем в соответствии с условием сохранения полного числа частиц газа. При этом происходит и соответствующее однородное в пространстве понижение интенсивности образования новых жизнеспособных закритических пузырьков вплоть до полного прекращения этого образования.

Выражение для скорости нуклеации (число закритических пузырьков, зарождающихся в единицу времени в единице объема раствора) может быть записано в виде

$$I(\zeta) = A(\zeta)e^{-\Delta F(\zeta)} \;, \tag{1.1}$$

где $\zeta(t) = \dfrac{n(t) - n_\infty}{n_\infty}$ - пересыщение раствора в момент времени t, $n(t)$ - концентрация молекул раствора в момент времени t, n_∞ - плотность числа молекул растворённого газа в насыщенном растворе, ΔF - работа образования частицы новой фазы. Множитель $A(\zeta)$ в этом выражении меняется при изменении пересыщения ζ значительно медленнее экспоненты.

Если величина относительного падения пересыщения φ, задаваемая соотношением

$$\varphi(t) = \frac{\zeta_0 - \zeta(t)}{\zeta_0}, \tag{1.2}$$

является малой, так что выполняется сильное неравенство

$$\varphi \ll 1, \tag{1.3}$$

то выражение для скорости нуклеации (1.1) может быть представлено в виде

$$I(\zeta) = I_0 e^{-\Gamma\varphi} \;. \tag{1.4}$$

В этом выражении $I_0 = I(\zeta_0)$, где $\zeta_0 = \dfrac{n(t=0) - n_\infty}{n_\infty} \equiv \dfrac{n_0 - n_\infty}{n_\infty}$ - начальное значение пересыщения. Параметр Γ определен как

$$\Gamma \equiv -\zeta_0 \left(\frac{d\Delta F(\zeta)}{d\zeta} \right)_{\zeta=\zeta_0} \tag{1.5}$$

и в реальной ситуации удовлетворяет условию $\Gamma >> 1$. Полагается, что процесс нуклеации заканчивается к моменту времени t_1, определяемому из условия $\Gamma\varphi(t_1) = 1$ (к окончанию стадии нуклеации скорость генерации новых зародышей уменьшается в e раз), так что на всем протяжении стадии нуклеации имеем $\varphi(t) \le 1/\Gamma << 1$ и справедливо неравенство (1.3).

В рассматриваемом подходе процесс диффузии частиц растворенного газа считается стационарным. Условия баланса вещества на границе пузырька имеет в этом приближении вид

$$4\pi n_g R^2 \dot{R} = D \frac{n(t) - n_\infty}{R} 4\pi R^2 \tag{1.6}$$

где D - коэффициент диффузии частиц растворенного газа, n_g - концентрация частиц в пузырьке. Соответственно, для скорости изменения размера пузырька со временем находим

$$\frac{dR^2}{dt} = 2D \frac{n_\infty}{n_g} \zeta(t) \,. \tag{1.7}$$

Функция распределения пузырьков по размерам (на единицу объема растворителя), как функция квадрата радиуса и времени дается выражением

$$f(R^2, t) = \int_0^t d\tau I(\zeta(\tau)) \delta(R^2 - R^2(t,\tau)) \,, \tag{1.8}$$

где $\delta(x)$ - дельта функция Дирака, $R(t,\tau)$ - радиус в момент времени t пузырька, зародившегося в момент времени τ :

$$R^2(t,\tau) = \int_\tau^t \frac{dR^2}{d\tilde{t}} d\tilde{t} = 2D \frac{n_\infty}{n_g} \int_\tau^t \zeta(\tilde{t}) d\tilde{t} \quad . \tag{1.9}$$

Используя определение (1.2), а также вводя параметр

$$a = \frac{n_0 - n_\infty}{n_g} \tag{1.10}$$

преобразуем выражение (1.9) к виду

$$R^2(t,\tau) = 2Da \int_\tau^t (1 - \varphi(\tilde{t})) d\tilde{t} \tag{1.11}$$

откуда, с учетом неравенства (1.3), получаем

$$R^2(t,\tau) = 2Da(t - \tau) \,. \tag{1.12}$$

Подставляя полученное выражение для величины $R^2(t,\tau)$ в уравнение (1.8) и интегрируя по τ , получаем функцию распределения в виде

$$f(R^2, t) = \frac{I_0}{2Da} e^{-\Gamma\varphi\left(t - \frac{R^2}{2Da}\right)} \tag{1.13}$$

Величина $\varphi(t)$ связана с функцией распределения уравнением баланса растворенного вещества, которое можно записать в виде

$$(n_0 - n_\infty)\varphi(t) = \frac{4\pi}{3} n_g \int_0^{R^2(t)} R^3 f(R^2, t) dR^2 \tag{1.14}$$

где $R^2(t) \equiv R^2(t,0) = 2Dat$.

Подставляя выражение (1.13) в уравнение (1.14) и делая замену переменной интегрирования $z \equiv t - \dfrac{R^2}{2Da}$, получаем следующее уравнение для функции $\varphi(t)$:

$$\varphi(t)=\frac{8\pi I_0 D^{3/2}(2a)^{1/2}}{3}\int_0^t e^{-\Gamma\varphi(z)}(t-z)^{3/2}dz \qquad (1.15)$$

Решение уравнения (1.15) может быть найдено методом итераций. Для малых значений $\varphi(t)$ можно ограничиться только первой итерацией. В этом приближении, полагая в правой части (1.15) $\varphi=0$, получаем:

$$\varphi(t)=2^{2/5}\frac{4\pi a^{1/2}}{15}I_0 D^{3/2}t^{5/2}. \qquad (1.16)$$

Теперь, подставляя выражение (1.16) для φ в уравнение (1.13), получаем явное выражение для функции распределения в виде

$$f(R^2,t)=\frac{I_0}{2Da}\exp\left\{-2^{5/2}\frac{4\pi a^{1/2}}{15}\Gamma I_0 D^{3/2}\left(t-\frac{R^2}{2Da}\right)^{5/2}\right\}. \qquad (1.17)$$

Продолжительность t_1 стадии нуклеации определяется при этом условием

$$\Gamma\varphi(t_1)=2^{2/5}\frac{4\pi a^{1/2}}{15}I_0 D^{3/2}t_1^{5/2}=1. \qquad (1.18)$$

Знание функции распределения позволяет найти все существенные характеристики системы на стадии нуклеации - полное число образующихся пузырьков и их суммарный объем, среднее значения размера пузырька и др.

Рост одиночного пузырька в пересыщенном растворе газа в жидкости

Стандартный подход (приближение среднего поля пересыщения) применим в случае стационарности процесса диффузии частиц газа в растворе. Тот факт, что при росте пузырьков в пересыщенном растворе этот процесс может быть существенно нестационарным, приводит к необходимости соответствующего рассмотрения.

Задача о росте одиночного пузырька газа в пересыщенном жидком растворе с учетом нестационарности диффузии подробно рассмотрена в статье [1], в данном разделе приводятся основные положения и результаты этой работы.

Обозначим через $n(r,t)$ концентрацию молекул растворенного газа на расстоянии r от центра пузырька в момент времени t. При диффузионном режиме роста пузырька справедливо уравнение:

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = D\Delta n(r,t) - div\left[n(r,t)\vec{u}(r,t)\right] . \tag{2.1}$$

Первый член в правой части уравнения учитывает диффузию молекул газа, а второй – конвективное движение жидкого растворителя со скоростью $\vec{u}(r,t)$, вызываемое перемещением поверхности пузырька.

В предположении несжимаемости раствора, когда $div\vec{u}(r,t) = 0$, выражение в правой части уравнения (2.1) можно переписать в виде:

$$D\Delta n(r,t) - div\left[n(r,t)\vec{u}(r,t)\right] = D\Delta n(r,t) - \vec{u}(r,t)grad(n(r,t)) . \tag{2.2}$$

Входящая в уравнение скорость движения растворителя $\vec{u}(r,t)$ в сферической системе координат с началом в центре пузырька имеет лишь радиальную составляющую $u_r(r,t)$, для которой справедливо выражение

$$u_r = \frac{R^2(t)}{r^2}\frac{dR(t)}{dt} . \tag{2.3}$$

С помощью выражений (2.3) и (2.2), а также известной формулы

$$\Delta f \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) \tag{2.4}$$

уравнение (2.1) приводится к виду

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial n(r,t)}{\partial r}\right] - \frac{R^2(t)}{r^2}\frac{dR(t)}{dt}\frac{\partial n(r,t)}{\partial r} . \tag{2.5}$$

При всех $r \ge 0$ в начальный момент времени поле концентрации растворенного газа считаем однородным:

$$n(r, t = t_0) = n_0 . \tag{2.6}$$

При диффузионном режиме роста пузырька имеем следующее граничное условие для концентрации растворенного газа у поверхности пузырька:

$$n(r = R(t), t) = n_\infty . \tag{2.7}$$

Концентрация на бесконечном удалении от пузырька остается первоначальной:

$$n(r=\infty,t)=n_0 \ . \tag{2.8}$$

Поверхность пузырька радиуса R перемещается в каждой своей точке со скоростью движения несжимаемого жидкого растворителя, поэтому:

$$n_g\frac{dR}{dt}=D\left.\frac{\partial n(r,t)}{\partial r}\right|_{r=R} \ . \tag{2.9}$$

Это равенство описывает диффузионный поток молекул растворенного газа через подвижную поверхность радиуса R. Диффузионный поток идет на изменение числа молекул газа в пузырьке (газ в пузырьке имеет постоянную плотность n_g).

Далее ищем автомодельное решение уравнения (2.5). Введем автомодельную переменную ρ, положив

$$\rho=\frac{r}{R(t)},(\rho\geq 1) \ . \tag{2.10}$$

Ищется решение $n(r,t)$ уравнения (2.5) в виде функции $n(\rho)$ одной переменной ρ:

$$n(r,t)=n(\rho) \ . \tag{2.11}$$

Используя определения (2.10) и (2.11), получаем

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t}=-\frac{r}{R^2(t)}\frac{dR(t)}{dt}\frac{dn(\rho)}{d\rho} \tag{2.12}$$

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial r}=\frac{1}{R(t)}\frac{dn(\rho)}{d\rho} \ . \tag{2.13}$$

Из уравнений (2.9) и (2.13) имеем

$$\frac{dR(t)}{dt}=\frac{D}{R(t)n_g}\left.\frac{dn(\rho)}{d\rho}\right|_{\rho=1} \ . \tag{2.14}$$

Запишем уравнение (2.14) в виде:

$$\frac{dR(t)}{dt}=\frac{Db}{R(t)}, \tag{2.15}$$

где введен безразмерный параметр b с помощью соотношения:

$$b\equiv\frac{1}{n_g}\left.\frac{dn(\rho)}{d\rho}\right|_{\rho=1}. \tag{2.16}$$

Уравнение (2.15) можно переписать в виде:

$$\frac{dR^2}{dt}=2Db \ , \tag{2.17}$$

откуда видно, что производная $\dfrac{dR^2}{dt}$ не зависит от времени, то есть по оси переменной R^2 пузырек «движется» со скоростью, которая не зависит от времени и от размера самого пузырька.

Уравнение (2.5) с учетом выражений (2.12)-(2.15) и (2.17) принимает вид:

$$\frac{d^2n(\rho)}{d\rho^2}+\left[\frac{2}{\rho}+b\left(\rho-\frac{1}{\rho^2}\right)\right]\frac{dn(\rho)}{d\rho}=0\ . \tag{2.18}$$

Интегрируем уравнение (2.18), определяя постоянную первого интегрирования с помощью равенства (2.16), а постоянную второго интегрирования находим, используя граничное условие (2.7), которое в переменной ρ имеет вид $n(\rho)\big|_{\rho=1}=n_\infty$. В результате получаем

$$n(\rho)=n_\infty+n_g b e^{\frac{3b}{2}}\int_1^\rho \frac{dx}{x^2}e^{-\frac{bx^2}{2}-\frac{b}{x}}. \tag{2.19}$$

Для нахождения параметра b получаем при помощи решения (2.19) и граничного условия (2.8), записанного в переменной ρ как $n(\rho)\big|_{\rho=\infty}=n_0$, трансцендентное уравнение

$$a=b\int_1^\infty \frac{dx}{x^2}e^{-\frac{bx^2}{2}-\frac{b}{x}+\frac{3b}{2}}\ , \tag{2.20}$$

в котором безразмерный параметр a определен соотношением (1.10).

Таким образом, найден профиль концентрации частиц газа в растворе (2.19) при нестационарной диффузии на поверхность одиночного пузырька.

В предельном случае, когда $a^{1/2}\ll 1$, из (2.20) следует $b\approx a$, и уравнение роста пузырька (2.17) сводится к уравнению (1.12), отвечающему предельному случаю стационарной диффузии. В случае сильной нестационарности, когда $a>>1$ (соответственно, и $b>>1$), в уравнении (2.20) можно положить

$$\frac{1}{x^2}e^{-\frac{bx^2}{2}-\frac{b}{x}+\frac{3b}{2}}\approx e^{-\frac{3b}{2}(x-1)^2}\ , \tag{2.21}$$

что приводит к результату

$$b\approx\frac{6}{\pi}a^2, a>>1\ . \tag{2.22}$$

Подход исключенного объема для описания стадии нуклеации

В данном разделе мы рассмотрим основные сведения о подходе исключенного объема к описанию процесса нуклеации, подробно изложенные в статье [3] и построим аналогичную теорию для описания роста пузырьков в пересыщенном жидком растворе. Также, основываясь на подходе, предложенном в статье [6], учтем перекрытие диффузионных слоев отдельных зародышей новой фазы применительно к рассматриваемому случаю роста газовых пузырьков.

В подходе исключенного объема полагается, что внутри диффузионных слоев, окружающих уже растущие пузырьки, рождение новых закритических зародышей подавлено, в то время как в остальной части раствора оно остается на начальном уровне. В статье [4] показано, что в случае сильной нестационарности ($a \gg 1$), существенное понижение концентрации газа в растворе наблюдается в тонком сферическом слое вокруг пузырька. Толщина такого слоя для пузырька радиуса R, согласно оценкам, полученным в [4], составляет величину порядка $\sim \dfrac{R}{a}$ и при $a \gg 1$ является малой по сравнению с размером самого пузырька.

Исключенный объем $V_{ex}(t)$ в общем случае может быть определен интегральным условием

$$\int\limits_{V_{раст}} I(\zeta(\vec{r},t))dV = I_0(V_{раст} - V_{ex}(\mathrm{t})) \ , \qquad (3.1)$$

где $V_{раст}$ - объем всего жидкого раствора, а текущее локальное значение пересыщения $\zeta(\vec{r},\mathrm{t})$ определено через локальное значение концентрации $n(\vec{r},t)$ соотношением

$$\zeta(\vec{r},t) = \frac{n(\vec{r},t) - n_\infty}{n_\infty} \ . \qquad (3.2)$$

В рассматриваемом сферически симметричном случае роста одиночного пузырька уравнение (3.1) приводит к выражению

$$V_{ex}(t) = 4\pi \int\limits_{R(t)}^{\infty} \frac{I_0 - I(\zeta(r,t))}{I_0} r^2 dr \ . \qquad (3.3)$$

Считая, что рост пузырька происходит в автомодельном режиме, перейдем к автомодельной переменной ρ, определенной соотношением (2.10), и перепишем выражение (3.3) для исключенного объема в виде:

$$V_{ex}(t) = 4\pi R^3(t) \int\limits_{1}^{\infty} \frac{I_0 - I(\zeta(\rho))}{I_0} \rho^2 d\rho \ . \qquad (3.4)$$

Это выражение можно связать с объемом пузырька, вокруг которого рассматривается исключенный объем:

$$V_{ex}(t) = qV_R(t) \ , \qquad (3.5)$$

где $V_R(t)=\frac{4}{3}\pi R^3(t)$ - объем пузырька, а q - безразмерный параметр, определяемый соотношением

$$q \equiv 3\int_1^{\infty}\left(1-\frac{I(\zeta(\rho))}{I_0}\right)\rho^2 d\rho \ . \qquad (3.6)$$

Заметим, что q не зависит ни от размера пузырька, ни от времени. Это обусловлено автомодельностью решения для профиля концентрации (2.19), рассмотренного в предыдущем параграфе.

С высокой степенью точности выражение (3.6) может быть переписано с учетом равенства (1.4) в виде

$$q = 3\int_1^{\infty} d\rho\rho^2\left(1-e^{-\Gamma\varphi(\rho)}\right) \qquad (3.7)$$

В простейшем приближении можно полагать [6], что области исключенного из процесса нуклеации объема, соответствующие разным зародышам, не перекрываются. В этом случае имеем

$$V_{ex}^{tot}(t) = qV_g(t) \ , \qquad (3.8)$$

где V_{ex}^{tot} - суммарный исключенный из процесса нуклеации объем к моменту времени t, а V_g - суммарный объем пузырьков к этому же моменту.

Для объема V_1, в котором сохраняется начальная скорость нуклеации, находим

$$V_1 = V_{pacm} - V_{ex}^{tot} \ , \qquad (3.9)$$

а суммарный объем пузырьков V_g, сформировавшихся ко времени t, может быть представлен выражением

$$V_g(t) = I_0\int_0^t d\tau V_R(t-\tau)V_1(\tau) \ , \qquad (3.10)$$

где

$$V_R(t-\tau)=\frac{4}{3}\pi R^3(t-\tau)=\frac{4}{3}\pi(2Db(t-\tau))^{3/2} \ . \qquad (3.11)$$

Из выражений (3.8) - (3.10) получаем интегральное уравнение для $V_1(t)$:

$$V_1(t) = V_{pacm} - qI_0\int_0^t d\tau V_R(t-\tau)V_1(\tau) \ . \qquad (3.12)$$

Решение этого уравнения и сравнение с результатами приближения среднего поля подробно изложены в статье [2].
Следует отметить, однако, что на финальном этапе стадии нуклеации возможно явление перекрывания диффузионных оболочек. Вследствие этого связь между суммарным исключенным объемом и суммарным объемом пузырьков не будет иметь простого вида

(3.8). Чтобы учесть перекрытие диффузионных оболочек, предполагается, что оно имеет случайный характер. В таком приближении связь малого приращения суммарного объема пузырьков и приращения суммарного исключенного объема имеет вид [6]

$$dV_{ex}^{tot}(t) = qdV_g(t)\left(1 - \frac{V_{ex}^{tot}}{V_{раст}}\right), \tag{3.13}$$

где множитель $\left(1 - \frac{V_{ex}^{tot}}{V_{раст}}\right)$ есть вероятность того, что приращение исключенного объема не попадает в уже исключенную из процесса нуклеации область.

Интегрирование уравнения (3.13) дает:

$$-\ln(V_{раст} - V_{ex}^{tot}(t)) = q\frac{V_g(t)}{V_{раст}} + const \tag{3.14}$$

Пользуясь естественными начальными условиями $V_{ex}^{tot}(0) = 0$ и $V_g(0) = 0$, а также определениями (3.9) и (3.10), приводим уравнение (3.14) к интегральному уравнению для $V_1(t)$ с учетом возможного перекрытия диффузионных слоев:

$$V_1(t) = V_{раст}\exp\left(-qI_0\int_0^t d\tau V_R(t-\tau)\frac{V_1(t)}{V_{раст}}\right) \tag{3.15}$$

Следует отметить, что в начале стадии нуклеации, когда показатель экспоненты в (3.15) мал, ее можно разложить в ряд:

$$\exp\left(-qI_0\int_0^t d\tau V_R(t-\tau)\frac{V_1(t)}{V_{раст}}\right) \approx 1 - qI_0\int_0^t d\tau V_R(t-\tau)\frac{V_1(t)}{V_{раст}}, \tag{3.16}$$

и уравнение (3.15) переходит в уравнение (3.12), в котором не учитываются перекрытия. Это вполне естественно, поскольку на начальном этапе зародыши находятся на больших расстояниях друг от друга, и перекрытий просто нет.

Напомним, что в приближении среднего поля уравнение для относительного падения пересыщения $\varphi(t)$ записывается в виде (1.15)

$$\varphi(t) = \frac{8\pi I_0 D^{3/2}(2a)^{1/2}}{3}\int_0^t e^{-\Gamma\varphi(z)}(t-z)^{3/2}dz, \tag{3.17}$$

где

$$\Gamma \equiv -\zeta_0\left(\frac{d\Delta F(\zeta)}{d\zeta}\right)_{\zeta=\zeta_0}. \tag{3.18}$$

Вместо отношения объемов $\frac{V_1}{V_{раст}}$, удобно ввести в уравнении (3.15) величину $\tilde{\varphi}$(t) определенную как

$$\tilde{\varphi}(t) \equiv -\frac{1}{\Gamma}\ln\frac{V_1(t)}{V_{раст}}. \tag{3.19}$$

Величина $\tilde{\varphi}$ имеет смысл относительного падения однородного по всей системе пересыщения, при котором уменьшение скорости генерации новых зародышей по всей системе совпадает с уменьшением скорости генерации в результате исключения из нуклеационного процесса объема $V_{ex}^{tot}(t)$.

Используя выражения (3.11) и (3.19), переписываем уравнение (3.15) как

$$\tilde{\varphi}(t) = \frac{4\pi}{3}\frac{qI_0 b^{3/2}}{\Gamma}\int_0^t d\tau (2D(t-\tau))^{3/2}\exp(-\Gamma\tilde{\varphi}(\tau)) \ . \qquad (3.20)$$

Это уравнение отличается от уравнения (3.17) только множителем перед интегралом. Решая это уравнение итерированием, получаем для первой итерации:

$$\tilde{\varphi}_1(t) = \frac{8\pi}{15}\frac{qI_0\left(2Db\right)^{3/2}}{\Gamma}t^{5/2} \ . \qquad (3.21)$$

Используя определения (3.11) и (3.9), запишем выражение для числа пузырьков в объеме раствора $V_{раст}$ к моменту времени t в расчете на единичный интервал квадрата радиуса R^2 в виде

$$f(R^2,t)V_{раст} = I_0\int_0^t d\tau V_1(\tau)\delta(R^2 - 2Db(t-\tau)) \ , \qquad (3.22)$$

где $f(R^2,t)$ - функция распределения пузырьков по размерам.

Используя свойства дельта-функции и определение (3.19), из (3.22) находим

$$f(R^2,t) = \frac{I_0}{2DbV_{раст}}V_1\left(t - \frac{R^2}{2Db}\right) = \frac{I_0}{2Db}\exp\left(-\Gamma\tilde{\varphi}\left(t - \frac{R^2}{2Db}\right)\right). \qquad (3.23)$$

Подставляя в (3.23) выражение (3.21) для величины $\tilde{\varphi}(t)$, получаем функцию распределения закритических зародышей по размерам в виде:

$$f(R^2,t) = \frac{I_0}{2Db}\exp\left(-\frac{8\pi}{15}(2Db)^{3/2}qI_0\left(t - \frac{R^2}{2Db}\right)^{5/2}\right) \qquad (3.24)$$

Как уже отмечалось, знание функции распределения позволяет найти все существенные характеристики системы на стадии нуклеации. Подчеркнем, что функция распределения (3.24) относится к единице объема раствора.

Оценка распухания раствора в процессе нуклеации

Настоящий раздел посвящен оценкам распухания раствора вследствие увеличения суммарного объема газовых пузырьков в процессе нуклеации.

Распухание раствора в приближении среднего поля пересыщения.

Запишем условие баланса вещества при переходе из раствора в пузырьки:

$$V_g(t)n_g = (n_0 - n_\infty)\varphi(t)V_{раст} \tag{4.1}$$

$$V_g\left(t\right) = V_{раст}\frac{n_0 - n_\infty}{n_g}\varphi(t) = a\varphi(t)V_{раст} \ . \tag{4.2}$$

В приближении среднего поля стадия нуклеации завершается, когда относительное падение пересыщения становится равным $\dfrac{1}{\Gamma}$, поэтому на стадии нуклеации имеем

$$\varphi(t) \le \frac{1}{\Gamma} \ . \tag{4.3}$$

Условие стационарности диффузии требует выполнения неравенства

$$a^{1/2} \ll 1 \ , \tag{4.4}$$

следовательно

$$\frac{a}{\Gamma} \ll 1 \ . \tag{4.5}$$

Таким образом, объем пузырьков к концу стадии нуклеации в приближении среднего поля оценивается выражением

$$V_g\left(t_1\right) = \frac{a}{\Gamma}V_{раст} \ . \tag{4.6}$$

Учитывая (4.5), имеем

$$V_g\left(t_1\right) \ll V_{раст} \ . \tag{4.7}$$

Суммарный объем к концу стадии нуклеации $V^{total}\left(t_1\right)$ практически не отличается при этом от начального объема раствора:

$$V^{total}\left(t_1\right) = V_{раст} + V_g\left(t_1\right) \approx V_{раст} \ . \tag{4.8}$$

Следовательно, никакого заметного распухания раствора в области применимости теории среднего поля пересыщения не происходит.

Распухание в подходе с исключенным объемом.

Если мы не учитываем перекрытие диффузионных облаков, то:

$$V_{ex}^{tot}(t) = qV_g(t) \ . \tag{4.9}$$

К окончанию стадии нуклеации исключенный объем накроет весь объем раствора, тогда можно записать выражение для суммарного объема пузырьков в конце стадии нуклеации:

$$V_g\left(t_1\right)=\frac{V_{раст}}{q} \quad . \tag{4.10}$$

В случае, когда мы учитываем перекрывание диффузионных оболочек, действуем, используя функцию распределения.

Функция распределения в подходе с исключенным объемом имеет в первом приближении вид (для единицы объема раствора) (3.24):

$$f(R^2,t)=\frac{I_0}{2Db}\exp\left\{-\frac{8\pi(2Db)^{3/2}}{15}qI_0\left(t-\frac{R^2}{2Db}\right)^{5/2}\right\} \quad . \tag{4.11}$$

Суммарный объем пузырьков в конце стадии нуклеации выражается через функцию распределения следующим образом:

$$V_g\left(t_1\right)=V_{раст}\int_0^{R^2_{\max}} f(R^2,t_1)\frac{4}{3}\pi R^3 dR^2 \quad , \tag{4.12}$$

где t_1 - длительность стадии нуклеации, а $R^2_{\max}$ - квадрат максимального радиуса пузырька к окончанию стадии нуклеации:

$$R^2_{\max}=R^2(t_1)=2Dbt_1 \quad . \tag{4.13}$$

Время t_1 находится из условия

$$\tilde{\varphi}_1\left(t_1\right)\mathit{\Gamma}=1 \quad , \tag{4.14}$$

где $\tilde{\varphi}_1$ - решение уравнения (3.20).

Пользуясь выражением (3.21) для $\tilde{\varphi}_1$

$$\tilde{\varphi}_1\left(t\right)=\frac{8\pi}{15}(2Db)^{3/2}q\frac{I_0}{\mathit{\Gamma}}t^{5/2}, \tag{4.15}$$

полученным в предыдущем разделе, и условием (4.14), получаем:

$$\tilde{\varphi}_1\left(t_1\right)\Gamma=\frac{8\pi}{15}(2Db)^{3/2}qI_0t_1^{5/2}=1 \quad . \tag{4.16}$$

Отсюда находим время окончания стадии нуклеации:

$$t_1=\frac{1}{2}\left(\frac{15}{4\pi q}\right)^{2/5}\left(\frac{1}{b}\right)^{3/5}D^{-3/5}I_0^{-2/5} \quad . \tag{4.17}$$

С использованием выражения (3.24) перепишем выражение для суммарного объема пузырьков в конце стадии нуклеации (4.12):

$$V_g\left(t_1\right)=V_{раст}\frac{4\pi}{3}\frac{I_0}{2Db}\int_0^{2Dbt_1}R^3\exp\left\{-\frac{8\pi(2Db)^{3/2}}{15}qI_0t_1^{5/2}\left(1-\frac{R^2}{2Dbt_1}\right)^{5/2}\right\}dR^2 \quad . \tag{4.18}$$

Делая в (4.18) замену переменной интегрирования:

$$R^2=2Dbt_1x\,, \tag{4.19}$$

$$R^3 = \left(2Dbt_1x\right)^{3/2} , \tag{4.20}$$

получаем

$$V_g\left(t_1\right) = V_{раст}\frac{4\pi}{3}\frac{I_0}{2Db}\left(2Dbt_1\right)^{5/2}\int_0^1 x^{3/2}\exp\left(-\left(1-x\right)^{5/2}\right)dx . \tag{4.21}$$

С использованием выражения (4.17) для t_1 отсюда находим

$$V_g\left(t_1\right) = V_{раст}\frac{5}{2q}\int_0^1 \left(1-x\right)^{3/2}\exp\left(-x^{5/2}\right)dx \;. \tag{4.22}$$

Численным интегрированием находим значение интеграла в уравнении (4.22):

$$\frac{5}{2}\int_0^1 \left(1-x\right)^{3/2}\exp\left(-x^{5/2}\right)dx \approx 0,92 \;. \tag{4.23}$$

Чтобы количественно оценить степень распухания раствора, то есть отношение объемов $\frac{V_g\left(t_1\right)}{V_{раст}}$, необходимо подробнее рассмотреть параметр q.

Запишем выражение для q, используя формулу (3.7):

$$q = 3\int_1^\infty d\rho\rho^2\left[1-\exp\left(-\Gamma\omega\left(\rho\right)\right)\right] \tag{4.24}$$

$$\omega\left(\rho\right) = \frac{\int_\rho^\infty \frac{dx}{x^2}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(x^2+\frac{2}{x}-3\right)\right)}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(x^2+\frac{2}{x}-3\right)\right)} \;. \tag{4.25}$$

Записанное в таком виде выражение для q удобно преобразовать, интегрируя по частям:

$$q = e^{-\Gamma} - 1 + \frac{\Gamma b}{a}\int_1^\infty d\rho\rho\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right) - \frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty \frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right) . \tag{4.26}$$

В случае предельно малых b, таких, что $\Gamma b^{\frac{1}{2}} << 1$, отсюда имеем известное аналитическое выражение для q [5]:

$$q \approx \frac{\Gamma}{b} \approx \frac{\Gamma}{a} \;. \tag{4.27}$$

В этом пределе функция распределения, полученная в подходе исключенного объема, совпадает с функцией распределения в приближении среднего поля. При этом, согласно выражениям (4.21) и (4.22), распухание раствора пренебрежимо мало.

Для рассмотрения предельного случая сильной нестационарности, когда $b >> 1$, удобно преобразовать выражение для q (4.26) следующим образом.

Прежде всего, используя легко проверяемое равенство

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial\rho}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)=\\&=b\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\left(-\rho+\frac{1}{\rho^2}\right),\end{aligned}\tag{4.28}$$

получаем

$$\begin{aligned}&\rho\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)=-\frac{1}{b}\frac{\partial}{\partial\rho}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)+\\&+\frac{1}{\rho^2}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right).\end{aligned}\tag{4.29}$$

Тогда выражение для q (4.26) переписывается следующим образом:

$$\begin{aligned}&q=e^{-\Gamma}-1+\frac{\Gamma b}{a}\int_1^\infty d\rho\left(-\frac{1}{b}\frac{\partial}{\partial\rho}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)+\frac{1}{\rho^2}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\right)\times\\&\times\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right).\end{aligned}\tag{4.30}$$

Можно заметить, что

$$\frac{\Gamma b}{a}\int_1^\infty d\rho\frac{\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)}{\rho^2}\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right)=1-e^{-\Gamma}\ ,\tag{4.31}$$

Тогда, соответственно,

$$q=-\frac{\Gamma}{a}\int_1^\infty d\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\times\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right)\ .\tag{4.32}$$

Преобразовываем это выражение дальше:

$$\begin{aligned}&-\int_1^\infty d\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\times\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right)=\\&=-\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right)\Bigg|_1^\infty+\\&+\int_1^\infty\exp\left(-\frac{b}{2}\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\times d\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right)=\\&=e^{-\Gamma}+\frac{\Gamma b}{a}\int_1^\infty\frac{d\rho}{\rho^2}\exp\left(-b\left(\rho^2+\frac{2}{\rho}-3\right)\right)\exp\left(-\frac{\Gamma b}{a}\int_\rho^\infty\frac{dz}{z^2}e^{-\frac{b}{2}\left(z^2+\frac{2}{z}-3\right)}\right).\end{aligned}\tag{4.33}$$

Таким образом, выражение для q можно записать в виде:

$$
\begin{aligned}
q &= \frac{\Gamma}{a} e^{-\Gamma} + \frac{\Gamma^2 b}{a^2} \int_1^\infty \frac{d\rho}{\rho^2} \exp\left(-b\left(\rho^2 + \frac{2}{\rho} - 3\right)\right) \exp\left(-\frac{\Gamma b}{a} \int_\rho^\infty \frac{dz}{z^2} e^{-\frac{b}{2}\left(z^2 + \frac{2}{z} - 3\right)}\right) \approx \\
&\approx \frac{\Gamma^2 b}{a^2} \int_1^\infty \frac{d\rho}{\rho^2} \exp\left(-b\left(\rho^2 + \frac{2}{\rho} - 3\right)\right) \exp\left(-\frac{\Gamma b}{a} \int_\rho^\infty \frac{dz}{z^2} e^{-\frac{b}{2}\left(z^2 + \frac{2}{z} - 3\right)}\right).
\end{aligned}
\tag{4.34}
$$

В случае $b \gg 1$ выражение (4.34) с использованием приближения (2.21) принимает вид

$$
\begin{aligned}
q &\approx \frac{\Gamma^2 b}{a^2} \int_1^\infty d\rho \exp\left(-3b(\rho-1)^2\right) \exp\left(-\frac{\Gamma b}{a} \int_\rho^\infty dz e^{-\frac{3b}{2}(z-1)^2}\right) = \\
&= \frac{\Gamma^2 b}{a^2} \int_0^\infty dx \exp\left(-3bx^2\right) \exp\left(-\frac{\Gamma b}{a} \int_x^\infty dy e^{-\frac{3b}{2}y^2}\right).
\end{aligned}
\tag{4.35}
$$

Теперь, учитывая (2.22) и делая замены: $\frac{3b}{2} y^2 = z^2$, $dy = \left(\frac{2}{3b}\right)^{1/2} dz$ $\quad \frac{3b}{2} x^2 = s^2$, $dx = \left(\frac{2}{3b}\right)^{1/2} ds$, приводим выражение для q в случае $a >> 1$ к виду:

$$
q \approx \frac{1}{a} \frac{2\Gamma^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty ds \exp\left[-2\left(s^2 + \frac{\Gamma}{\sqrt{\pi}} \int_s^\infty dz e^{-z^2}\right)\right] \equiv \frac{\lambda(\Gamma)}{a} . \tag{4.36}
$$

Величину параметра λ в зависимости от Γ можно найти численным счетом. Численное интегрирование (использовался пакет Maple17) показывает, что при изменении значения Γ от 50 до 150 параметр λ меняется примерно от 3.1 до 3.6 (Таблица 1).

Таблица 1

Γ	λ
150	3,61
120	3,51
100	3,44
90	3,39
70	3,29
50	3,15

Если, например, параметр $a \approx 10$, то, согласно формулам (4.21) и (4.22) имеем $\frac{V_g(t_1)}{V_{раст}} \approx 3$, откуда для полного объема следует

$$
V^{total}(t_1) = V_{раст} + V_g(t_1) \approx 4V_{раст} .
$$

Как видим, в случае сильной нестационарности процесса диффузии распухание раствора уже на стадии нуклеации является весьма значительным.

Заключение

Таким образом, в работе построено описание процесса образования и роста газовых пузырьков в пересыщенном жидком растворе в подходе, основанном на идее исключенного из процесса нуклеации объема, применимое при любой степени пересыщения раствора. Возможность перекрывания диффузионных облаков, окружающих отдельные пузырьки, учтена в приближении, предложенном ранее для описания нуклеации капель в пересыщенном паре.

Показано, что в случае предельно малых концентраций частиц газа в растворе по сравнению с их концентрацией в растущих пузырьках полученные уравнения тождественно переходят в соответствующие уравнения теории, основанной на приближении среднего поля пересыщения. В случае высокой концентрации частиц газа в растворе существенную роль в рассматриваемом процессе играет нестационарность их диффузии. В отличие от нуклеации капель в пересыщенном паре, где влияние нестационарности является весьма слабым, в рассматриваемом случае этот эффект отчетливо проявляется. В частности, проведенные аналитические оценки показывают, что суммарный объем раствора в процессе нуклеации при сильной нестационарности может в разы увеличиваться по сравнению с его начальным значением. В области применимости приближения среднего поля подобный эффект распухания раствора в процессе нуклеации является, как показано, пренебрежимо малым.

Список литературы:

[1] А.П. Гринин, Ф.М. Куни, Г.Ю. Гор «Теория нестационарного диффузионного роста пузырька газа в пересыщенном растворе газа в жидкости». Коллоидный журнал, 2008, том 70, №6, с.1-9.

[2] A.E. Kuchma, F.M. Kuni, A.K. Shchekin. Nucleation stage with nonsteady growth of supercritical gas bubbles in a strongly supersaturated 1liquid solution and the effect of excluded volume // Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2009. — Vol. 80, — № 6. — P. 061125_1-7

[3] Anatoly Kuchma, Maxim Markov, Alexander Shchekin. «Nucleation stage in supersaturated vapor with inhomogeneities due to nonstationary diffusion onto growing droplets.» Physica A 402 (2014) 255–265

[4] Ф.М. Куни, А.Е. Кучма, Л.Ц. Аджемян. «Узость области неоднородности сильно пересыщенного газом жидкого раствора вокруг растущего в нем пузырька газа», Коллоидный журнал, 2009, Том71, № 3, Стр. 363–367

[5] А.Е. Кучма, А.К. Щекин, М.Н. Марков, «Стадия неизотермической нуклеации закритических частиц новой фазы при нестационарности их диффузионного роста и теплопередачи в среду», Коллоидный журнал, 2014, том 76, № 6, с. 1–11.

[6] Anatoly E. Kuchma, Alexander K. Shchekin, Maxim N. Markov. «The stage of nucleation of supercritical droplets with thermal effects in the regime of nonstationary diffusion and heat transfer». Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 483 (2015) 307–315