

УДК 536.423.4+531.528

## НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ ВОКРУГ РАСТУЩЕЙ КАПЛИ БИНАРНОГО РАСТВОРА

© 2008 г. **А. П. Гринин**, **Ф. М. Куни**, **А. А. Лезова**

*Санкт-Петербургский государственный университет  
Научно-исследовательский институт физики  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1  
Поступила в редакцию 30.03.2007 г.*

С привлечением идей подобия найдены нестационарные поля концентрации паров вблизи капли бинарного раствора, растущей в парогазовой смеси. Найденные поля получены при точном учете движения поверхности капли и относятся к временам, на которых капля достигает размеров, обеспечивающих диффузионный режим роста капли. Для получения автомодельного решения задачи о бинарной конденсации необходимо постоянство во времени концентрации бинарного раствора в растущей капле. С учетом уравнения, обеспечивающего это условие, найдены скорости роста чисел молекул и радиуса двухкомпонентной капли со временем. Выявлены условия перехода автомодельного решения задачи для конденсации двухкомпонентной смеси в решение, полученное ранее для случая конденсации одного компонента.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возник интерес к нахождению нестационарных полей концентрации паров вблизи растущей в парогазовой среде капли [1, 2]. В работе [3] было получено точное автомодельное решение задачи о диффузии однокомпонентного пара к зародившейся и растущей затем в диффузионном режиме капле. Решение было получено с учетом движения поверхности капли. Найденное нестационарное поле концентрации удовлетворяет уравнению диффузии, равновесному граничному условию на поверхности растущей капли и однородному начальному условию.

В настоящей статье будет построено точное автомодельное решение задачи о нахождении нестационарных полей концентрации паров вблизи капли бинарного раствора, растущей в парогазовой смеси. Решение относится к временам, на которых капля достигает размеров, обеспечивающих диффузионный режим роста капли. Автомодельное решение существует при выполнении определенного уравнения для концентрации бинарного раствора в капле. Это уравнение требует постоянства во времени концентрации раствора в капле и, как будет показано в статье, однозначно определяет ее значение. При постоянной во времени концентрации раствора в капле построенное автомодельное решение справедливо неограниченное время. Внешней “подкачки” паров, компенсирующей их поглощение каплей, при этом не требуется. Поэтому постоянную во времени концентрацию раствора в растущей капле можно назвать стационарной концентрацией. Выход концентрации на стационарное значение в

данной статье не рассматривается. Эта задача будет рассмотрена в отдельном сообщении.

С учетом полученного уравнения, определяющего стационарное значение концентрации раствора в капле, будут найдены скорости роста чисел молекул и радиуса капли со временем. Будут выявлены условия, при которых построенное автомодельное решение задачи о конденсации двух компонентов переходит в аналогичное автомодельное решение [3] для однокомпонентной капли. При достаточно высоких пересыщениях паров, при которых в капле интенсивно конденсируются оба компонента из смеси паров, будет получено решение уравнения для стационарной концентрации раствора в капле. Стационарная концентрация раствора в капле определяется коэффициентами диффузии молекул паров в пассивном газе парогазовой смеси и начальными числовыми плотностями молекул паров в парогазовой смеси. Предположение об идеальности раствора в капле не является необходимым.

### 2. ПОСТРОЕНИЕ АВТОМОДЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О КОНДЕНСАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Рассмотрим парогазовую смесь, которая первоначально была однородной и содержала в единице объема  $n_0^{(i)}$  ( $i = 1, 2$ ) молекул пара первого и второго компонентов, соответственно. Концентрации  $n_0^{(i)}$  таковы, что смесь паров метастабильна по отношению к каждому из ее компонентов. Пусть в парогазовой смеси зарождается капля за-

критических размеров и начинает расти за счет поглощения молекул обоих компонентов. Полагаем, что пассивного газа в парогазовой смеси достаточно много, чтобы эффектом выделения теплоты фазового перехода можно было пренебречь. При высоком содержании пассивного газа можно также пренебречь стефановским течением парогазовой смеси и взаимным влиянием диффузионных потоков разных компонентов. Автомодельное решение будет физически справедливо на тех временах  $t$ , на которых радиус капли  $R(t)$  уже превышает значение, с которого вступает в силу диффузионный режим роста капли. Как и в [3], формально будем считать, что капля растет в этом режиме с момента своего зарождения при  $t = 0$  и ее начальный радиус  $R(0)$  равен нулю. Способ решения задачи, позволяющий избежать этого формального предположения, описан в Приложении.

Плотность числа молекул пара  $n^{(i)}(r, t)$  компонента  $i$  на расстоянии  $r$  от центра капли в момент времени  $t$  (об  $n^{(i)}(r, t)$  будем говорить как о концентрации компонента  $i$  пара) подчиняется уравнению диффузии

$$\frac{\partial n^{(i)}(r, t)}{\partial t} = \frac{D_i}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r n^{(i)}(r, t)) \quad (r > R(t)), \quad (1)$$

удовлетворяет начальному условию однородности поля концентрации пара

$$n^{(i)}(r, t)|_{t=0} = n_0^{(i)} \quad (2)$$

и равновесному граничному условию на поверхности капли

$$n^{(i)}(r, t)|_{r=R(t)} = n_\infty^{(i)}(c). \quad (3)$$

Здесь  $D_i$  – коэффициент диффузии молекул пара компонента  $i$  в пассивном газе,  $n_\infty^{(i)}(c)$  – плотность числа молекул насыщенного пара этого компонента над плоской поверхностью раствора с концентрацией, равной концентрации  $c$  раствора в капле. Концентрация  $c$  понимается как относительное количество одного из компонентов в капле. Ввиду достаточно больших размеров капли, в (3) не принимается во внимание зависимость концентраций равновесных с каплей паров каждого компонента от радиуса капли. Принимаем, что  $n_0^{(i)} > n_\infty^{(i)}(c)$ , то есть смесь паров метастабильна по отношению к каждому из ее компонентов. Однородность раствора внутри капли была доказана в [4].

При решении задачи о диффузии, сформулированной уравнениями (1)–(3), используем идеи, предложенные в [3]. Хотя, в отличие от [3], теперь имеется два естественных масштаба с размерностью длины (две диффузионные длины), оба масштаба одинаковым образом зависят от времени. Согласно теории подобия, лежащей в основе получения авто-

модельных решений, все величины с размерностью длины, в частности и радиус растущей капли, будут функциями диффузионных длин. Данное утверждение и кладется в основу автомодельного решения задач о диффузии паров к растущей капле бинарного раствора, строго учитывающего движение поверхности капли.

Автомодельное решение будем искать в предположении, что концентрация  $c$  раствора в капле не зависит от времени. Ниже увидим, что построение автомодельного решения возможно лишь при соблюдении условия, не только требующего постоянства во времени концентрации  $c$ , но и однозначно определяющего ее.

Уравнение для радиуса капли следует из соотношений баланса конденсирующихся веществ. В рассматриваемом случае бинарной капли таких соотношений два, для каждого из компонентов смеси:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} R^3(t) n_i^{(i)}(c) &= \\ &= \frac{4\pi}{3} R^3(t) n_0^{(i)} + 4\pi \int_{R(t)}^{\infty} dr r^2 [n_0^{(i)} - n^{(i)}(r, t)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $n_i^{(i)}(c)$  – плотность числа молекул компонента  $i$  в капле (число молекул компонента  $i$  в единице объема раствора с концентрацией  $c$ ). Учтены условие (2) и равенство  $R(0) = 0$ . Необходимость одновременного выполнения равенств (4) для  $i = 1, 2$  задает дополнительное условие, определяющее в конечном итоге постоянную во времени концентрацию раствора в капле. Дифференцируя равенства (4) по времени, учитывая постоянство концентрации  $c$  и привлекая при вычислении производной по времени от интеграла в правой части (4) уравнение (1), граничные условия (3) и граничные условия обращения в нуль потоков конденсирующихся паров через поверхность бесконечно большого радиуса  $r$ , получаем

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{D_i}{n_i^{(i)}(c) - n_\infty^{(i)}(c)} \frac{\partial n^{(i)}(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R(t)}. \quad (5)$$

Следуя [3], введем автомодельную переменную  $\rho$ , положив

$$\rho = \frac{r}{R(t)} \quad (\rho \geq 1). \quad (6)$$

Решение  $n^{(i)}(r, t)$  уравнения (1) будем искать в виде функции  $n^{(i)}(\rho)$  одной переменной  $\rho$ :

$$n^{(i)}(r, t) = n^{(i)}(\rho). \quad (7)$$

Согласно выражениям (6) и (7), для частных производных от  $n^{(i)}(r, t)$  имеем

$$\frac{\partial n^{(i)}(r, t)}{\partial t} = -\frac{r}{R^2(t)} \frac{dR(t)}{dt} \frac{dn^{(i)}(\rho)}{d\rho}, \quad (8)$$

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

Из уравнений (5) и второго соотношения в (8) следует

$$R(t) \frac{dR(t)}{dt} = \frac{D_i}{n_i^{(i)}(c) - n_\infty^{(i)}(c)} \frac{dn^{(i)}(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=1}. \quad (9)$$

Для решения рассматриваемой задачи удобно ввести три параметра. Соотношениями

$$\varepsilon_i \equiv \frac{n_0^{(i)} - n_\infty^{(i)}(c)}{n_i^{(i)}(c) - n_\infty^{(i)}(c)} \quad (10)$$

определим два одинаковых по смыслу параметра  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . В соответствии с принятыми условиями метастабильности смеси паров по отношению к каждому из ее компонентов,  $n_0^{(i)} > n_\infty^{(i)}(c)$ , имеем  $\varepsilon_i > 0$ . Определение третьего, единого для  $i = 1$  и  $i = 2$  параметра  $\beta$  связано с уравнением (9):

$$2 \frac{D_i}{n_i^{(i)}(c) - n_\infty^{(i)}(c)} \frac{dn^{(i)}(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=1} \equiv \beta^2. \quad (11)$$

Предполагаемое в (11) неравенство  $dn^{(i)}(\rho)/d\rho|_{\rho=1} > 0$  обеспечивается тем, что при  $n_0^{(i)} > n_\infty^{(i)}(c)$  диффузионные потоки паров направлены на каплю (а не от капли). Из соотношений (9) и (11) и условия  $R(0) = 0$  при постоянстве концентрации  $c$  следует, что радиус капли растет со временем по степенному закону

$$R(t) = \beta t^{1/2} \quad (12)$$

(см. Приложение).

Уравнение (1) при учете равенств (6)–(9) и (11) можно свести к обыкновенному дифференциальному уравнению для функции  $n^{(i)}(\rho)$ :

$$\frac{d^2 n^{(i)}(\rho)}{d\rho^2} + \left( \frac{2}{\rho} + b_i \rho \right) \frac{dn^{(i)}(\rho)}{d\rho} = 0, \quad (13)$$

где параметр  $b_i$  определяется соотношением

$$b_i \equiv \frac{\beta^2}{2D_i}. \quad (14)$$

Уравнение (13) можно легко проинтегрировать. Произвольная постоянная первого интегрирования с помощью соотношений (11) и (14) может быть выражена через параметры  $b_i$ . Произвольная постоянная второго интегрирования определяется

из граничного условия (3), которое в терминах безразмерной переменной  $\rho$  может быть записано как  $n^{(i)}(\rho)|_{\rho=1} = n_\infty^{(i)}(c)$ . В результате решение уравнения (13) принимает вид

$$n^{(i)}(\rho) = n_\infty^{(i)}(c) + b_i [n_i^{(i)}(c) - n_\infty^{(i)}(c)] \exp\left(\frac{b_i}{2}\right) \int_1^\rho \frac{dx}{x^2} \exp\left(-\frac{b_i}{2} x^2\right) \quad (\rho \geq 1). \quad (15)$$

Уравнения для параметров  $b_i$  получаются из условий  $n^{(i)}(\rho)|_{\rho=\infty} = n_0^{(i)}$ , следующих в силу соотношений (6), (7) и (12) для всех  $r > 0$  из начального условия (2), и при учете (10) и (15) имеют вид

$$\varepsilon_i = b_i \exp\left(\frac{b_i}{2}\right) \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp\left(-\frac{b_i}{2} x^2\right). \quad (16)$$

При выполнении равенства (16) решение (15) удовлетворяет начальному условию (2), а вместе с ним и условию  $n^{(i)}(\rho)|_{\rho=\infty} = n_0^{(i)}$ .

Согласно определению (14), параметры  $b_i$  связаны друг с другом линейной зависимостью

$$D_1 b_1 = D_2 b_2. \quad (17)$$

Система двух трансцендентных уравнений (16) совместно с определениями (10) и соотношениями (17) позволяет найти постоянную во времени концентрацию раствора  $c$  в растущей капле и параметры  $b_i$ . Эти параметры входят в выражения (15) и от них зависит, как видно из (14), параметр  $\beta$ , входящий в уравнение для радиуса капли (12).

В общем случае система уравнений (16) может быть решена только численно. На практике, как правило, концентрации паров  $n_\infty^{(i)}(c)$  и  $n_0^{(i)}$  много меньше концентрации  $n_i^{(i)}(c)$  соответствующих компонент в растущей капле. Поэтому определяемые соотношением (10) положительные параметры  $\varepsilon_i$  удовлетворяют сильным неравенствам

$$\varepsilon_i^{1/2} \ll 1. \quad (18)$$

При малых значениях величин  $\varepsilon_i^{1/2}$  из системы уравнений (16) следует, что малыми будут и значения  $b_i^{1/2}$ . Действительно, написав при  $b_i^{1/2} \ll 1$  асимптотическое разложение

$$\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp\left(-\frac{b_i}{2} x^2\right) = 1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} b_i^{1/2} + \frac{1}{2} b_i + \dots, \quad (19)$$

которое легко получить дифференцированием интеграла по  $b_i$ , представим уравнения (16) в следующем виде

$$\varepsilon_i = b_i \left( 1 + \frac{1}{2} b_i + \dots \right) \left( 1 - \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} b_i^{1/2} + \frac{1}{2} b_i + \dots \right). \quad (20)$$

Уравнения (20) допускают очевидное итерационное решение. С относительной погрешностью порядка  $\varepsilon_i^{1/2}$  из (20) находим

$$b_i = \varepsilon_i. \quad (21)$$

Это и показывает, что  $b_i^{1/2} \ll 1$  при соблюдении неравенства (18). При более высокой точности решения уравнения (20), с относительной погрешностью порядка  $\varepsilon_i$ , имеем

$$b_i = \varepsilon_i \left( 1 + \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \varepsilon_i^{1/2} \right). \quad (22)$$

Из соотношений (21) при учете равенств (10) и (17) получаем уравнение для нахождения не зависящей от времени концентрации раствора в растущей капле:

$$D_1 \frac{n_0^{(1)} - n_\infty^{(1)}(c)}{n_i^{(1)}(c) - n_\infty^{(1)}(c)} = D_2 \frac{n_0^{(2)} - n_\infty^{(2)}(c)}{n_i^{(2)}(c) - n_\infty^{(2)}(c)}. \quad (23)$$

Из соотношений же (22) при учете равенства (17) получаем уравнение

$$D_1 \varepsilon_1 \left( 1 + \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \varepsilon_1^{1/2} \right) = D_2 \varepsilon_2 \left( 1 + \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \varepsilon_2^{1/2} \right), \quad (24)$$

которое совместно с определениями (10) позволяет более точно, чем уравнение (23), найти постоянную во времени концентрацию раствора в растущей капле.

Итак, с помощью уравнения (23) (или с помощью соотношений (24) и (10)) находим концентрацию  $c$ , а с ней – и сами параметры  $\varepsilon_i$ . Затем с помощью равенства (21) (или (22)) находим и параметры  $b_i$ , входящие в распределения (15), а вместе с  $b_i$  находим из равенства (14) и параметр  $\beta$ , входящий уравнение (12). Формула (15) дает при этом искомого автомодельное решение задачи о нахождении нестационарных полей концентрации паров вблизи капли, растущей при конденсации паров бинарной смеси в пассивном газе. Соотношения (6), (7) и (12) показывают, что распределение (15) строго удовлетворяет уравнению диффузии (1), начальному условию (2) и граничному условию (3), а, кроме того, условию  $n^{(i)}(\rho) \Big|_{\rho=\infty} = n_0^{(i)}$ . Она строго учитывает уравнение баланса (4), а следовательно, и движение поверхности растущей капли. Условием существования автомодельного решения (15) является соблюдение уравнения (23), определяю-

щего постоянную во времени концентрацию бинарного раствора в растущей капле.

Рассмотрим значения переменной  $\rho$  из области

$$1 \leq \rho \ll \left( \frac{2}{b_i} \right)^{1/2} \quad (b_i^{1/2} \ll 1). \quad (25)$$

В этой области абсолютная величина показателя экспоненты в интеграле в (15) весьма мала, поскольку неравенство  $\rho^2 \ll 2/b_i$  намного сильнее неравенства  $\rho \ll (2/b_i)^{1/2}$  в (25). Разлагая эту экспоненту в ряд и вычисляя затем интеграл, имеем

$$\int_1^\rho \frac{dx}{x^2} \exp\left(-\frac{b_i}{2} x^2\right) = 1 - \frac{1}{\rho} - \frac{b_i}{2}(\rho - 1) + \dots \quad (26)$$

$$\left( \begin{array}{l} 1 \leq \rho \ll (2/b_i)^{1/2}, \\ b_i^{1/2} \ll 1 \end{array} \right).$$

Из равенств (15), (21) и (26) с учетом определений (10) и неравенств  $b_i \ll 1$ , намного более сильных, чем неравенства  $b_i^{1/2} \ll 1$ , получаем

$$n^{(i)}(\rho) = n_0^{(i)} - \frac{n_0^{(i)} - n_\infty^{(i)}(c)}{\rho} \quad (27)$$

$$\left( \begin{array}{l} 1 \leq \rho \ll (2/b_i)^{1/2}, \\ b_i^{1/2} \ll 1 \end{array} \right).$$

Возвращаясь в (27) с помощью соотношений (6) и (7) к исходным переменным  $r$  и  $t$ , получаем также выражения

$$n^{(i)}(r, t) = n_0^{(i)} - (n_0^{(i)} - n_\infty^{(i)}(c)) \frac{R(t)}{r} \quad (28)$$

$$\left( \begin{array}{l} R(t) \leq r \ll (2/b_i)^{1/2} R(t), \\ b_i^{1/2} \ll 1 \end{array} \right).$$

Формулы (27) и (28) представляют собой квазистационарные распределения концентрации паров вокруг растущей капли. В скобках указаны ограничения на  $\rho$  или, соответственно, на  $r$ , при котором эти распределения следуют из общей формулы (15) для нестационарного поля концентрации паров вблизи растущей капли. Неравенство  $r \ll (2/b_i)^{1/2} R(t)$  из (28) можно при соблюдении неравенства  $b_i^{1/2} \ll 1$  записать с помощью выражений (12) и (14) также в виде

$$r \ll 2\sqrt{D_i t} \quad (b_i^{1/2} \ll 1). \quad (29)$$

Таким образом, за время  $t$  квазистационарное распределение (28) концентрации паров, при соблюдении неравенства  $b_i^{1/2} \ll 1$ , устанавливается на

расстоянии от капли, много меньшем диффузионной длины  $2\sqrt{D_i t}$ .

При описании процесса зарождения новых капель в присутствии уже зародившейся и растущей капли [2] необходимо знать зависимость относительного увеличения плотности избыточного пара  $\varphi^{(i)}(\rho)$  от безразмерного расстояния  $\rho$  до центра растущей капли. По определению,

$$\varphi^{(i)}(\rho) \equiv \frac{n^{(i)}(\rho) - n_\infty^{(i)}(c)}{n_0^{(i)} - n_\infty^{(i)}(c)}. \quad (30)$$

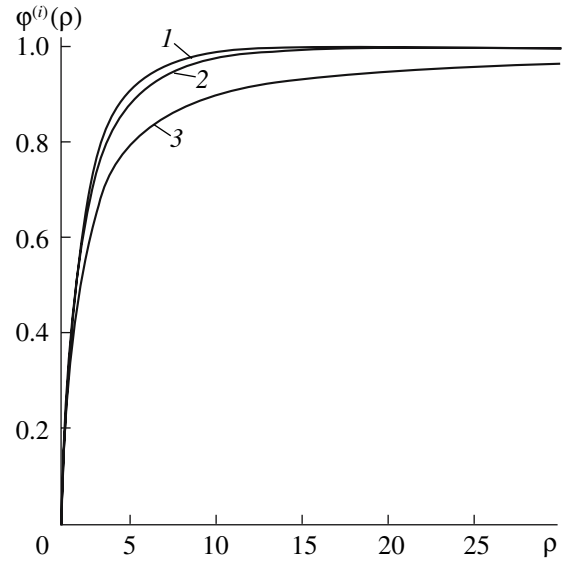
На основании равенств (10), (15) и (16) имеем для  $\varphi^{(i)}(\rho)$  выражение

$$\varphi^{(i)}(\rho) = \int_1^\rho \frac{dx}{x^2} \exp\left(-\frac{b_i}{2}x^2\right) \bigg/ \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} \exp\left(-\frac{b_i}{2}x^2\right). \quad (31)$$

Выражение (31) позволяет сделать важное для приложений количественное заключение о нестационарных полях концентрации паров вблизи растущей капли. При этом важную роль играет условие постоянства концентрации раствора в капле, которое в терминах параметров  $b_i$  выражается соотношением (17). Из этого условия при реалистичных предположениях о соотношении коэффициентов диффузии молекул паров в пассивном газе следует, что параметры  $b_i$  не должны слишком сильно различаться. Прямой расчет по формуле (31) для характерных значений параметров  $b_i$  и отношения  $D_1/D_2$  показывает высокую степень близости функций  $\varphi^{(1)}(\rho)$  и  $\varphi^{(2)}(\rho)$  при всех значениях переменной  $\rho$ . Сказанное иллюстрируют кривые, приведенные на рисунке. При их построении параметр  $b_i$  был принят равным большой для парогазовых сред величине 0.01 (отвечающей при комнатной температуре давлению избыточного пара порядка 1 атм), а коэффициенты диффузии считались существенно различными:  $D_1/D_2 = 0.5$ . На рисунке кривые 1 и 2 – графики функций  $\varphi^{(1)}(\rho)$  и  $\varphi^{(2)}(\rho)$ , соответственно, кривая 3 приведена для сравнения и соответствует квазистационарному распределению концентрации паров (27). При меньших значениях параметра  $b_i$  или более близких к единице значениях отношения  $D_1/D_2$  различие между графиками 1 и 2 становится еще менее заметным.

#### 4. ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РОСТА ЧИСЕЛ МОЛЕКУЛ И РАДИУСА КАПЛИ ОТ ВРЕМЕНИ

В разделе 1 мы показали, что соблюдение уравнения (23) и вытекающего из него постоянства во времени концентрации  $c$  раствора в растущей капле являются необходимым условием для существования автомодельного решения (15) задачи о кон-



Распределения плотности избыточного пара первого  $\varphi^{(1)}(\rho)$  (1) и второго  $\varphi^{(2)}(\rho)$  (2) компонентов вблизи капли. Кривая 3 отвечает квазистационарному распределению паров (27).

денсации бинарной смеси. Выясним, к каким важным следствиям приводит уравнение (23).

Будем понимать концентрацию  $c$  как отношение  $c_1$  числа молекул компонента 1 в капле к полному числу молекул компонентов 1 и 2 в капле. Тогда  $c \equiv c_1$ , и в соответствии с физическим смыслом величин  $n_i^{(i)}(c)$ , как плотностей числа молекул компонента  $i$  в капле, справедливо равенство

$$\frac{n_1^{(1)}(c)}{n_1^{(2)}(c)} = \frac{c_1}{1 - c_1}, \quad (32)$$

где  $0 < c_1 < 1$  и  $1 - c_1$  – концентрация компонента 2 в капле. Примем во внимание уже отмечавшиеся при обосновании (18) и (21) неравенства

$$n_\infty^{(i)}(c) \ll n_i^{(i)}(c). \quad (33)$$

Используя для краткости обозначения  $n_0^{(i)} \equiv n_i$ , учитывая соотношения (32) и (33), сведем уравнение (23) к равенству

$$\frac{D_1[n_1 - n_\infty^{(1)}(c_1)]}{D_2[n_2 - n_\infty^{(2)}(1 - c_1)]} = \frac{c_1}{1 - c_1}, \quad (34)$$

где концентрация  $n_\infty^{(2)}(1 - c_1)$  насыщенного пара компонента 2 представлена как функция от концентрации  $1 - c_1$  этого компонента в капле.

Покажем, что уравнение (34) однозначно определяет концентрацию  $c_1$ . Действительно, если концентрация  $c_1$  компонента 1 в капле увели-

чится, то  $n_{\infty}^{(1)}(c_1)$  тоже увеличится, а  $n_{\infty}^{(2)}(1 - c_1)$ , наоборот, уменьшится. Это приведет к уменьшению левой части уравнения (34). Но при увеличении концентрации  $c_1$  правая часть уравнения (34) увеличивается. В итоге уравнение (34) уже не будет выполняться. Отсюда и следует единственность решения уравнения (34).

Убедимся, что уравнение (34) обеспечивает соблюдение необходимого по физическому смыслу концентрации  $c_1$  ограничения  $0 < c_1 < 1$ . Учитывая неравенства  $n_1 > n_{\infty}^{(1)}(c_1)$  и  $n_2 > n_{\infty}^{(2)}(1 - c_1)$  (смесь паров метастабильна по отношению к каждому ее компоненту), легко заметить, что левая, а с ней и правая часть уравнения (34) положительна. Это, очевидно, возможно лишь при выполнении неравенств  $0 < c_1 < 1$ .

Выясним физический смысл уравнения (34). Согласно уравнению (34), отношение диффузионных потоков компонентов 1 и 2 смеси паров к капле равно отношению концентраций компонентов 1 и 2 в капле. Это показывает, что при постоянной во времени концентрации  $c_1$ , однозначно определяемой уравнением (34), отношение диффузионных потоков молекул компонентов 1 и 2 на каплю будет поддерживаться постоянным неограниченное время. Внешней "подпитки" паров, компенсирующей их истощение в процессе конденсации, при этом не требуется.

Итак, при постоянной во времени концентрации раствора в капле, однозначно определяемой уравнением (34), эквивалентным в силу (33) уравнению (23), построенное автомодельное решение (15), действительно, справедливо неограниченное время. Необходимую для существования автомодельного решения постоянную во времени концентрацию раствора в растущей капле можно поэтому назвать стационарной концентрацией. Выход на стационарное значение концентрации не может быть обоснован в рамках построения автомодельного решения. Это будет сделано в отдельном сообщении. При достаточно высоких пересыщениях паров, при которых в капле интенсивно конденсируются оба компонента (соблюдаются ограничения (51)), выход на стационарное значение концентрации раствора в капле был обоснован в предварительной публикации [5].

Продолжим рассмотрение следствий, к которым приводит возникающее при построении автомодельного решения уравнение (34). Как и в [4], будем понимать под  $v_i$  парциальный объем, занимаемый молекулой компонента  $i$  в растворе внутри капли, а под  $x_i$  – число молекул компонента  $i$  в капле в текущий момент времени. Объемы  $v_i$  могут зависеть от концентрации  $c_1$ . Имеем

$$v_1 x_1 + v_2 x_2 = V, \quad (35)$$

где  $V \equiv 4\pi R^3/3$  – объем капли в текущий момент времени. Имеем также следующее соотношение

$$x_i = n_i^{(i)}(c_1)V. \quad (36)$$

Из (32) и (36) получаем

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{1 - c_1}, \quad (37)$$

что непосредственно вытекает и из физического смысла величин  $x_1$  и  $x_2$ . Решая систему из двух уравнений (35) и (37) относительно  $x_1$  и  $x_2$ , получаем

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{V c_1}{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}, \\ x_2 &= \frac{V (1 - c_1)}{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}. \end{aligned} \quad (38)$$

Используя выражения (38), перепишем равенства (36) в виде

$$\begin{aligned} n_i^{(1)}(c_1) &= \frac{c_1}{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}, \\ n_i^{(2)}(c_1) &= \frac{1 - c_1}{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}. \end{aligned} \quad (39)$$

Из соотношений (10), (33) и (39) с учетом равенств  $c \equiv c_1$  и  $n_0^{(i)} \equiv n_i$  имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}{c_1} [n_1 - n_{\infty}^{(1)}(c_1)], \\ \varepsilon_2 &= \frac{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}{1 - c_1} [n_2 - n_{\infty}^{(2)}(1 - c_1)]. \end{aligned} \quad (40)$$

Согласно соотношениям (12), (14), (21) и (40) получаем в случае справедливости автомодельного решения уравнения

$$\frac{dR^2}{dt} = 2D_1 \frac{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}{c_1} [n_1 - n_{\infty}^{(1)}(c_1)], \quad (41)$$

$$\frac{dR^2}{dt} = 2D_2 \frac{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}{1 - c_1} [n_2 - n_{\infty}^{(2)}(1 - c_1)]. \quad (42)$$

Эквивалентность уравнений (41) и (42) обеспечивается равенством (34).

Используя соотношения (36), (39), (41) и равенство  $V \equiv 4\pi R^3/3$  и учитывая независимость концентрации  $c_1$  от времени, имеем в случае справедливости автомодельного решения

$$\frac{dx_1}{dt} = 4\pi D_1 [n_1 - n_{\infty}^{(1)}(c_1)]R, \quad (43)$$

а при использовании уравнения (42) вместо (41) аналогично находим

$$\frac{dx_2}{dt} = 4\pi D_2 [n_2 - n_\infty^{(2)}(1 - c_1)]R. \quad (44)$$

Формулы (43) и (44) определяют временные зависимости скоростей роста чисел молекул в капле. Уравнения (43) и (44) согласуются с формулами (4) из [4], где они считались справедливыми и при зависящей от времени концентрации  $c_1$ .

Объемы  $v_1$  и  $v_2$  могут зависеть от  $c_1$ , но для автомодельного решения они не зависят, как и  $c_1$ , от времени. Дифференцируя соотношение (35) по времени, учитывая равенства (43), (44) и связь  $V \equiv 4\pi R^3/3$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{dR^2}{dt} = & 2D_1 v_1 [n_1 - n_\infty^{(1)}(c_1)] + \\ & + 2D_2 v_2 [n_2 - n_\infty^{(2)}(1 - c_1)]. \end{aligned} \quad (45)$$

К уравнению (45) можно прийти и из уравнений (41), (42). Действительно, умножим уравнение (41) на коэффициент

$$\gamma_1 \equiv \frac{v_1 c_1}{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}, \quad (46)$$

а (42) – на

$$\gamma_2 \equiv \frac{v_2 (1 - c_1)}{v_1 c_1 + v_2 (1 - c_1)}, \quad (47)$$

а затем сложим результаты умножения. Учитывая равенство  $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$ , приходим к уравнению (45). Формула (45) определяет скорость роста радиуса капли со временем. В отличие от уравнений (41) и (42), эта формула имеет симметричный вид по отношению к компонентам 1 и 2.

При равенстве правых частей (41) и (42), вытекающем из уравнения (34), слагаемые в правой части (45) могут существенно различаться по величине. Отношение первого слагаемого ко второму равно, очевидно, отношению  $\gamma_1/\gamma_2$ , для которого согласно соотношениям (46) и (47) имеем

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{v_1 c_1}{v_2 (1 - c_1)}. \quad (48)$$

Равенство отношения первого слагаемого в правой части (45) ко второму величине  $v_1 c_1/v_2 (1 - c_1)$  следует непосредственно из уравнения (45), если принять во внимание уравнение (34).

При  $\gamma_1/\gamma_2 \gg 1$  уравнение (45) переходит в следующее

$$\frac{dR^2}{dt} = 2D_1 v_1 [n_1 - n_\infty^{(1)}(c_1)], \quad (49)$$

так что рост капли происходит практически в результате конденсации компонента 1 из смеси паров. При этом, как показывает отношение (48), концентрация  $c_1$  в капле близка к единице, и, соответственно, капля состоит практически из компонента 1. Если же  $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$ , то уравнение (45) сводится к следующему

$$\frac{dR^2}{dt} = 2D_2 v_2 [n_2 - n_\infty^{(2)}(1 - c_1)], \quad (50)$$

так что рост капли происходит практически в результате конденсации компонента 2 из смеси паров. При этом, как показывает (48), концентрация  $c_1$  в капле близка к нулю, и, соответственно, капля состоит практически из компонента 2.

Неравенства  $\gamma_1/\gamma_2 \gg 1$  или  $\gamma_1/\gamma_2 \ll 1$ , где  $\gamma_1/\gamma_2$  определяется соотношением (48), являются, таким образом, условиями перехода построенного автомодельного решения задачи о конденсации двух компонентов к аналогичному автомодельному решению [3] в случае конденсации одного компонента. Уравнения (49) и (50) были получены ранее [6] для однокомпонентной капли, растущей в диффузионном режиме.

В иллюстративных целях рассмотрим случай достаточно высоких пересыщений паров, когда в капле интенсивно конденсируются оба компонента. В этом случае предполагаем выполнение неравенств

$$n_1 \geq (4 - 5)n_\infty^{(1)}(c_1), \quad n_2 \geq (4 - 5)n_\infty^{(2)}(1 - c_1). \quad (51)$$

При выполнении неравенств (51) уравнение (34) сводится с достаточно высокой точностью к следующему

$$\frac{D_1 n_1}{D_2 n_2} = \frac{c_1}{1 - c_1}. \quad (52)$$

Чем больше значение числового коэффициента в (51), тем точнее будет выполняться уравнение (52). Решая уравнение (52) относительно  $c_1$ , имеем без привлечения модельных представлений о растворе в капле

$$c_1 = \frac{D_1 n_1}{D_1 n_1 + D_2 n_2}. \quad (53)$$

При  $D_1 n_1/D_2 n_2 \gg 1$  концентрация  $c_1$ , как видно из (53), близка к единице, а при  $D_1 n_1/D_2 n_2 \ll 1$  она будет близка к нулю. Таким образом, выражение (53) охватывает весь физически возможный диапазон значений концентрации  $c_1$ :  $0 < c_1 < 1$ .

Из уравнений (39) и (53) следуют равенства

$$\begin{aligned} n_i^{(1)}(c_1) &= \frac{D_1 n_1}{D_1 v_1 n_1 + D_2 v_2 n_2}, \\ n_i^{(2)}(c_1) &= \frac{D_2 n_2}{D_1 v_1 n_1 + D_2 v_2 n_2}, \end{aligned} \quad (54)$$

а из соотношений (40), (51) и (53) следуют с достаточно высокой точностью выражения

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= (D_1 v_1 n_1 + D_2 v_2 n_2)/D_1, \\ \varepsilon_2 &= (D_1 v_1 n_1 + D_2 v_2 n_2)/D_2. \end{aligned} \quad (55)$$

Формулы (54) и (55) совместно с соотношениями (21), (14) и равенством  $c \equiv c_1$ , позволяют выразить величины  $\beta$ ,  $n_i^{(i)}(c)$  и  $b_i$ , входящие в формулы (12) и (15), через исходные параметры задачи о конденсации бинарной смеси.

Исключая концентрацию  $c_1$  в формуле (48) с помощью соотношения (53), имеем

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{D_1 v_1 n_1}{D_2 v_2 n_2}. \quad (56)$$

Сформулированные выше условия перехода автомодельного решения задачи о конденсации бинарной смеси в аналогичное решение для конденсации одного компонента переформулировать с учетом равенства (56) более просто. Если  $D_1 v_1 n_1 / D_2 v_2 n_2 \gg 1$  (т.е.  $\gamma_1 / \gamma_2 \gg 1$ ), то рост капли происходит практически в результате конденсации компонента 1 из смеси паров. Если же  $D_1 v_1 n_1 / D_2 v_2 n_2 \ll 1$  (т.е.  $\gamma_1 / \gamma_2 \ll 1$ ), то рост капли происходит практически в результате конденсации компонента 2 из смеси паров.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ. ПОЯСНЕНИЯ К ОБОСНОВАНИЮ ЗАКОНА РОСТА КАПЛИ

Опишем предложенный в [5] способ обоснования закона роста капли, который может быть применен и к рассмотренной в [3] модели.

Пусть  $R_0$  есть такое значение радиуса капли  $R$ , что при

$$R \geq R_0 \quad (П.1)$$

капля растет уже в диффузионном режиме. Если  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул паров в пассивном газе, то, очевидно, имеем

$$R_0 \approx (3 - 4)\lambda. \quad (П.2)$$

Введем характерное время  $t_0$ , при котором имеет место начальное условие

$$R|_{t=t_0} = R_0. \quad (П.3)$$

В силу монотонного увеличения радиуса капли  $R$  со временем, при  $t \geq t_0$  капля растет уже в диффузионном режиме. Времена  $t \geq t_0$  и рассматриваются в настоящей статье и в [3]. На этих временах как раз и справедливы уравнения диффузии (1) и равновесное граничное условие на поверхности капли (3).

Исходное уравнение баланса (4) соблюдается при всех временах  $t \geq 0$  (время  $t$  отсчитывается от момента зарождения капли, которому соответствует  $t = 0$ ). Действительно, в уравнении баланса (4) используются лишь начальное условие однородности поля концентрации пара (2) и вытекающее из этого условия равенство  $R|_{t=0} = 0$ . Однако дифференцировать уравнение баланса (4) по времени  $t$  можно только при  $t \geq t_0$ , когда справедливы уравнения (1) и (3). Используя уравнения (1) и (3), а также равенство

$$r^2 \partial n^{(i)}(r, t) / \partial r|_{r=\infty} = 0, \quad (П.4)$$

приходим при  $t \geq t_0$  без каких-либо приближений к соотношениям (5)–(9) и (11), а с ними – и к уравнению

$$dR^2/dt = \beta^2 \quad (t \geq t_0). \quad (П.5)$$

Интегрируя уравнение (П.5) при начальном условии (П.3), имеем

$$R^2 = \beta^2(t - t_0) + R_0^2 \quad (t \geq t_0). \quad (П.6)$$

Определив характерное время  $t_0$  с помощью равенства

$$t_0 \equiv R_0^2 / \beta^2, \quad (П.7)$$

где  $R_0$  определяется соотношением (П.2), а  $\beta^2$  находится с помощью тождества (11), легко устанавливаем эквивалентность выражений (П.6) и (12), относящуюся к временам  $t \geq t_0$ . Равенства (П.2) и (П.7) позволяют при этом легко найти время  $t_0$ , за которое после зарождения капли устанавливается диффузионный режим роста капли и становится справедливой зависимость (12). Заметим, что  $R_0$  и  $t_0$  по порядку величины равны  $10^{-6}$  м и  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с, соответственно.

Распределение (15) для плотностей паров  $n^{(i)}(\rho)$  устанавливается лишь при  $t \geq t_0$ . Начальное условие (2) поэтому не относится к распределению (15). То есть использованное при выводе равенства (16) и следующих из него соотношений граничное условие

$$n^{(i)}(\rho)|_{\rho=\infty} = n_0^{(i)} \quad (П.8)$$

должно вытекать не из автомодельного решения, а непосредственно из начального условия (2) и граничного условия (П.4), указывающего на отсутствие внешнего источника паров.



Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)”; проект РНП.2.1.1.1712. Фундаментальные проблемы физики и химии ультрадисперсных систем и межфазных границ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куни Ф.М., Гринина Е.А., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 809.
2. Grinin A.P., Shchekin A.K., Kuni F.M. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 387.
3. Аджемян Л.Ц., Васильев А.Н., Гринин А.П., Казанский А.К. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 418.
4. Гринин А.П., Лезова А.А. // Коллоидн. журн. 2006. Т. 68. С. 759.
5. Куни Ф.М., Лезова А.А. // Доклады РАН. Т. 415. № 5. С. 639.
6. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд. АН СССР, 1958.