

УДК 536.423.4+531.528

## СТЕПЕННЫЕ ЗАКОНЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БИНАРНОГО РАСТВОРА В КАПЛЕ ПРИ ЕЕ РОСТЕ В ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЕ

© 2009 г. Ф. М. Куни, А. А. Лезова

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 24.06.2008 г.

Найдены кинетические законы установления стационарной концентрации раствора в капле при диффузионном и свободно-молекулярном режимах ее роста в парогазовой среде из двух конденсирующихся паров и пассивного газа. Установлена связь параметров этих законов с термодинамическими и кинетическими характеристиками конденсирующихся веществ.

В настоящем сообщении обсуждаются законы установления стационарной концентрации раствора в капле при диффузионном и свободно-молекулярном режимах ее роста в парогазовой среде из двух конденсирующихся паров и пассивного газа. Ранее был рассмотрен диффузионный режим роста капли [1]. Приведенные ниже результаты показывают, как параметры степенных законов зависят от природы конденсирующихся веществ и являются обобщением данных работы [1].

Следуя [1], понимаем под  $x_1$  и  $x_2$  числа молекул компонентов 1 и 2 в жидком растворе внутри капли, а под  $v_1$  и  $v_2$  – парциальные объемы этих молекул в растворе. Концентрации  $c_1$  и  $c_2$  компонентов 1 и 2 в растворе определяем по формулам

$$c_1 = x_1/(x_1 + x_2), \quad c_2 = 1 - c_1 \equiv x_2/(x_1 + x_2). \quad (1)$$

Получив из (1) равенство  $(1 - c_1)x_1 = c_1x_2$  и дифференцируя его по времени  $t$ , имеем

$$(x_1 + x_2) \frac{dc_1}{dt} = (1 - c_1) \frac{dx_1}{dt} - c_1 \frac{dx_2}{dt}. \quad (2)$$

Это соотношение будет ключевым для дальнейшего рассмотрения.

Поскольку объем раствора в капле является однородной функцией первого порядка относительно  $x_1$  и  $x_2$ , то

$$v_1x_1 + v_2x_2 = 4\pi R^3/3, \quad (3)$$

где  $R$  – радиус капли. Из (1) и (3) следует

$$x_1 + x_2 = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{1}{c_1v_1 + (1 - c_1)v_2}. \quad (4)$$

Как и в [1], понимаем под  $n_1$  и  $n_2$  плотности числа молекул компонентов 1 и 2 в двухкомпонентной смеси паров на бесконечном удалении от капли, а под  $n_{1\infty}(c_1)$  и  $n_{2\infty}(c_2)$  – равновесные значения этих плотностей вблизи поверхности капли (зависимо-

стью данных значений от радиуса капли пренебрегаем при большом  $R$ ). Считаем смесь паров пересыщенной по отношению к каждому ее компоненту:

$$n_1 > n_{1\infty}(c_1), \quad n_2 > n_{2\infty}(c_2). \quad (5)$$

Предполагаем, что относительное количество пассивного газа в парогазовой среде велико. Капля будет расти в диффузионном режиме, если  $R/\lambda \gg 1$ , где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул паров в пассивном газе. При этом справедливы формулы [2]:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= 4\pi D_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_1)] R, \\ \frac{dx_2}{dt} &= 4\pi D_2 [n_2 - n_{2\infty}(c_2)] R, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии молекул паров в пассивном газе.

Пусть  $c_{1s}$  – стационарная концентрация компонента 1 раствора в капле. Учитывая  $dc_{1s}/dt = 0$ , используя (2) и (6), получим

$$\frac{D_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})]}{D_2 [n_2 - n_{2\infty}(1 - c_{1s})]} = \frac{c_{1s}}{1 - c_{1s}}. \quad (7)$$

В силу условий устойчивости растворов [3] и условий (5), уравнение (7) однозначно определяет  $c_{1s}$  и обеспечивает  $0 < c_{1s} < 1$ .

Продифференцируем (3) по  $t$  при  $c_1 = c_{1s}$ , когда  $v_1$  и  $v_2$  постоянны вместе с  $c_{1s}$ . Используя (6), получим

$$dR^2/dt = \beta^2, \quad (8)$$

$$\beta^2 \equiv 2D_1v_1[n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})] + 2D_2v_2[n_2 - n_{2\infty}(1 - c_{1s})]. \quad (9)$$

Положительность параметра  $\beta^2$ , вытекающая из (9) и (5), отвечает росту капли.

Отсчитываем время  $t$  от момента зарождения капли. Пусть  $t_0$  и  $R_0$  задают значения  $t$  и  $R$ , начиная с которых диффузионный режим роста капли, пред-

ставляемый уравнениями (6) и (8), уже с запасом соблюдается, так что  $R_0/\lambda \sim 10-20$ . Тогда условие  $R/\lambda \gg 1$  диффузионного режима будет справедливо уже задолго до момента времени  $t_0$ , и интегрированием уравнения (8) по времени получаем с высокой точностью

$$R = \beta t^{1/2}. \quad (10)$$

К временам  $t \geq t_0$  и радиусам  $R \geq R_0$  и будут относиться уравнение (10) и последующий анализ.

Используя уравнение (2), применим метод итераций для нахождения отклонения концентрации  $c_1$  от стационарной концентрации  $c_{1s}$ . Из (4) при  $c_1 = c_{1s}$  и из (10) и (9) с учетом (7) имеем

$$x_1 + x_2 = \frac{8\pi}{3} \beta t^{3/2} \frac{D_1}{c_{1s}} [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})]. \quad (11)$$

Далее, из (6) и (10) с учетом (7) находим

$$\begin{aligned} (1 - c_1) \frac{dx_1}{dt} - c_1 \frac{dx_2}{dt} = \\ = -4\pi(c_1 - c_{1s}) \beta t^{1/2} \frac{D_1}{c_{1s}} [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})] - \\ - 4\pi(c_1 - c_{1s}) \beta t^{1/2} [(1 - c_1) D_1 \tilde{n}_{1\infty} + c_1 D_2 \tilde{n}_{2\infty}], \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\tilde{n}_{1\infty} = n_{1\infty}(c_1)/c_1$  и  $\tilde{n}_{2\infty} = n_{2\infty}(c_2)/c_2$  – плотности числа молекул насыщенных паров чистых жидкостей из компонентов 1 и 2, вводимые формулами идеальных растворов. То обстоятельство, что выражение (12) содержит общий множитель  $c_1 - c_{1s}$ , и является главным для метода итераций по отклонению  $c_1 - c_{1s}$ . Подставляя (11) и (12) в (2) и сокращая общие множители, получаем релаксационное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{3(c_1 - c_{1s})}{2t} - \\ - \frac{3(c_1 - c_{1s}) c_{1s} [(1 - c_1) D_1 \tilde{n}_{1\infty} + c_1 D_2 \tilde{n}_{2\infty}]}{2t D_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})]}. \end{aligned} \quad (13)$$

При близости  $c_1$  к  $c_{1s}$  можем заменить  $c_1$  на  $c_{1s}$  в множителе при  $c_1 - c_{1s}$  во втором слагаемом правой части уравнения (13). Решая уравнение (13) при начальном условии  $c_1|_{t=t_0} = c_{10}$ , находим

$$c_1 - c_{1s} = (c_{10} - c_{1s}) \left(\frac{t_0}{t}\right)^{3(1+\eta)/2}, \quad (14)$$

$$\eta \equiv \frac{c_{1s} [(1 - c_{1s}) D_1 \tilde{n}_{1\infty} + c_{1s} D_2 \tilde{n}_{2\infty}]}{D_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})]}. \quad (15)$$

С помощью (7) можно записать (15) и в виде, показывающем симметрию параметра  $\eta$  относительно термодинамических и кинетических характеристик компонентов 1 и 2. Из (15) и (5) следует  $\eta > 0$ . Малость параметра  $\eta$  по сравнению с 1 не требуется.

Формула (14) выражает степенной по времени закон установления стационарной концентрации бинарного раствора в растущей капле. В пренебрежении параметром  $\eta$  формула (14) переходит в формулу (1.18) в [1]. Из (14) и  $\eta > 0$  видно, что стационарная концентрация устанавливается во времени даже и весьма быстро по сравнению с относительно медленным ростом радиуса капли, происходящим по степенному закону (10). Действительно, показатель степени при  $1/t$  в (14) больше в  $3(1 + \eta)$  раз показатель степени при  $t$  в (10).

Из (10) при  $t = t_0$  следует  $t_0 = R_0^2/\beta^2$ . Величина  $t_0$  представляет время, спустя которое после зарождения капли вступают в силу степенной закон роста радиуса капли (10), релаксационное уравнение (13) и его решение (14). При  $R_0/\lambda \sim 10-20$  и  $\lambda \sim 3 \times 10^{-5}$  см из  $t_0 = R_0^2/\beta^2$  и (9) имеем  $t_0 \sim (10^{-3}-10^{-2})$  с.

Рассмотрим теперь случай свободно-молекулярного режима роста капли, условием которого является  $R/\lambda \ll 1$ . Предполагаем, что капля находится достаточно глубоко в закритической области, т.е. справедливо соотношение  $R \geq (3-4)R_c$ , где  $R_c$  – радиус критической капли, удовлетворяющий весьма сильному неравенству  $R_c \ll \lambda$ . Вместо формул (6) имеем при этом

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} = \pi \alpha_1 w_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_1)] R^2, \\ \frac{dx_2}{dt} = \pi \alpha_2 w_2 [n_2 - n_{2\infty}(c_2)] R^2, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  ( $\alpha_1 \leq 1$ ,  $\alpha_2 \leq 1$ ) – коэффициенты конденсации молекул компонентов 1 и 2 смеси паров,  $w_1$  и  $w_2$  – средние тепловые скорости этих молекул. Независимость  $n_{1\infty}(c_1)$  и  $n_{2\infty}(c_2)$  в (16) от  $R$  при  $R \geq (3-4)R_c$  есть следствие соотношения Гиббса–Кельвина.

Вместо (7) имеем из (16) и (2) уравнение

$$\frac{\alpha_1 w_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})]}{\alpha_2 w_2 [n_2 - n_{2\infty}(1 - c_{1s})]} = \frac{c_{1s}}{1 - c_{1s}}, \quad (17)$$

а вместо (10) получаем из (16) и (3):

$$R = \gamma t, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \gamma \equiv \frac{1}{4} \alpha_1 w_1 v_1 [n_1 - n_{1\infty}(c_{1s})] + \\ + \frac{1}{4} \alpha_2 w_2 v_2 [n_2 - n_{2\infty}(1 - c_{1s})]. \end{aligned} \quad (19)$$

Обычно  $R_c \sim 10^{-7}$  см и  $\lambda \sim 3 \times 10^{-5}$  см. Тогда линейный по времени закон (18) справедлив с высокой точностью при  $t_0 \leq t \leq 3t_0$ , где  $t_0 = 30R_c/\gamma$ . Действительно, тогда по (18) имеем  $30R_c \leq R \leq 90R_c$ , так что капля уже задолго была заметно закритической, но еще продолжает удовлетворять условию  $R/\lambda \ll 1$  сво-

бодно-молекулярного режима роста. К временам  $\tau_0 \leq t \leq 3\tau_0$  и будет относиться следующее.

При начальном условии  $c_1|_{t=\tau_0} = c_{10}$  из уравнений (2), (4), (16)–(19) получаем вместо (14) степенной закон

$$c_1 - c_{1s} = (c_{10} - c_{1s}) \left( \frac{\tau_0}{t} \right)^{3(1+\chi)}, \quad (20)$$

где параметр  $\chi$  определяется равенством (15) при замене в нем  $D_1$  и  $D_2$  на  $\alpha_1 w_1$  и  $\alpha_2 w_2$ . Согласно (5), тогда  $\chi > 0$ , и показатель степени при  $1/t$  в (20) больше в  $3(1 + \chi)$  раз показателя степени при  $t$  в (18). Малость параметра  $\chi$  по сравнению с 1 не требуется.

Оценивая  $\gamma$  с помощью (19), а, затем, оценивая  $\tau_0$  с помощью  $\tau_0 = 30R_c/\gamma$  и полагая  $R_c \sim 10^{-7}$  см, имеем  $\tau_0 \sim 10^{-5}$  с, так что  $\tau_0 \ll t_0$ .

Авторы выражают благодарность проф. А.К. Щекину и к.ф.-м.н. Д.В. Татьяненко за обсуждение работы и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Федерального агентства по образованию "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)" (проект РНП.2.1.1.1712).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куни Ф.М., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 3. С. 330.
2. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд. АН СССР, 1958.
3. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.