

ВЛИЯНИЕ РАЗОГРЕВА ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЫ ТЕПЛОМ КОНДЕНСАЦИИ НА СТАДИЮ НУКЛЕАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАПЕЛЬ

© 2021 г. А. Е. Кучма¹, А. К. Щёкин^{1, *}, А. А. Михеев¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.shchekin@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 04.06.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Описано влияние тепла фазового перехода на температуру замкнутой многокомпонентной парогазовой метастабильной фазы, на растущие закритические капли и их распределение по размерам на стадии гомогенного образования и роста (стадии нуклеации) закритических капель. Предполагается, что между существенно закритическими каплями и парогазовой средой устанавливается стационарный диффузионный перенос молекул конденсирующихся паров и тепла, при котором как состав капли, так и ее температура остаются уже постоянными и одинаковыми для всех закритических капель. Получена система уравнений, определяющих состав и температуру существенно закритических капель, скорость их роста через начальную температуру и пересыщения паров. Построены выражение для отклонения температуры парогазовой среды от ее начального значения и выражение для функции распределения капель по размерам в зависимости от времени.

DOI: 10.31857/S0023291221050086

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию неизоэнтальной гомогенной нуклеации в пересыщенных парах посвящено довольно много работ. Обычно, когда идет речь о тепловых эффектах неизоэнтальной нуклеации, обсуждается роль нагревания однокомпонентных капель околоскритического размера и возникающее вследствие этого тепловое торможение скорости нуклеации [1, 2], нагревание, изменение состава и тепловое торможение скорости роста однокомпонентных и многокомпонентных закритических капелек в условиях стационарного и нестационарного обмена веществом и теплом с парогазовой средой [3–9], влияние тепла фазового перехода в замкнутой однокомпонентной парогазовой метастабильной фазе на растущие закритические капли и их распределение по размерам на стадии гомогенного образования и роста (стадии нуклеации) закритических капель [10–12].

В данной статье мы хотели бы включить описание тепловых эффектов неизоэнтальной конденсации в замкнутой парогазовой метастабильной фазе в теорию стадии нуклеации закритических капель в многокомпонентных парах, построенную недавно нами в работах [13, 14]. При этом мы не будем обсуждать эволюцию распределения многокомпонентных околоскритических

капель в условиях неизоэнтальной конденсации на инкубационной стадии формирования стационарной скорости нуклеации, рассматривая эту задачу как требующую отдельного исследования. Фактором, значительно упрощающим изучение стадии нуклеации закритических капель, будет установление стационарного состава и температуры существенно закритических капель вместе с установлением стационарной диффузии паров в растущие капли.

1. ИСХОДНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Пусть исходная система содержит k компонентов конденсирующихся паров и неконденсирующийся пассивный газ. Считаем заданными начальные концентрации паров $n_{i,0}$, концентрацию пассивного газа n_g и абсолютную начальную температуру парогазовой смеси T_0 .

По мере монотонного роста образующихся закритических капель концентрации паров $n_i(t)$ как функции времени t уменьшаются, а тепло, выделяющееся в результате конденсации, приводит к повышению температуры $T(t)$ парогазовой среды. При этом скорость генерации новых закритических капель постепенно снижается

вследствие уменьшения пересыщений конденсирующихся паров и повышения температуры метастабильной фазы. Для текущих значений пересыщений паров $\zeta_i(t)$ имеем

$$\zeta_i(t) = \frac{n_i(t) - \tilde{n}_i(T)}{\tilde{n}_i(T)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (1)$$

где $\tilde{n}_i(T)$ – зависящая от температуры концентрация насыщенных паров i -го компонента вблизи плоской поверхности чистой жидкости данного компонента. Соответственно для начальных значений пересыщений имеем

$$\zeta_{i,0} = \frac{n_{i,0} - \tilde{n}_i(T_0)}{\tilde{n}_i(T_0)}, \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (2)$$

Скорость нуклеации J многокомпонентных капель может быть записана в следующем виде [13–16]:

$$J = Ce^{-\Delta F_c}, \quad (3)$$

где ΔF_c – работа образования критической капли (значение работы образования капли в седловой точке при неустойчивом равновесии капли с многокомпонентной парогазовой средой), а C – предэкспоненциальный множитель, зависящий от пути перехода через седловую точку работы, от температуры околоскритических капель и пересыщений паров, но мало изменяющийся со временем на стадии нуклеации. Выражение для работы ΔF_c имеет вид [14]:

$$\Delta F_c(t) = \Delta F_c(\{\zeta\}, T) = \frac{16\pi\sigma^3(\{\zeta\}, T)v^2(\{\zeta\}, T)}{3(k_B T)^3}, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, σ – коэффициент поверхностного натяжения капли и параметр v зависят от состава критической капли, который определяется, в свою очередь, значениями пересыщений паров $\{\zeta\} = (\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k)$.

Как показано в [14], для нахождения мольных долей $\{x_c\} = (x_{1c}, x_{2c}, \dots, x_{kc})$ компонентов в критической капле и параметра v в зависимости от пересыщений можно получить систему нелинейных уравнений

$$x_{ic} = \frac{\zeta_i + 1}{\gamma_i(\{x_c\}, T)} \exp\left(-\frac{v_i(\{x_c\}, T)}{v}\right), \quad (5)$$

$i = 1, 2, \dots, k.$

$$\sum_{i=1}^k \frac{\zeta_i + 1}{\gamma_i(\{x_c\}, T)} \exp\left(-\frac{v_i(\{x_c\}, T)}{v}\right) = 1. \quad (6)$$

В этих уравнениях $v_i(\{x_c\}, T)$ – парциальный объем i -го компонента в капле, $\gamma_i(\{x_c\}, T)$ – соответствующий коэффициент активности.

Определим относительные изменения пересыщений паров на стадии нуклеации как

$$\varphi_i(t) \equiv \frac{\zeta_{i,0} - \zeta_i(t)}{\bar{\zeta}_0}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7)$$

где $\bar{\zeta}_0$ – полное пересыщение многокомпонентного пара [13, 14]:

$$\bar{\zeta}_0 \equiv \sum_{i=1}^k (\zeta_{i,0} + 1) - 1. \quad (8)$$

Имея в виду малость относительных изменений пересыщений $\varphi_i(t) \ll 1$ и температуры $\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0$ парогазовой среды на стадии нуклеации, можно положить

$$\Delta F_c(t) \approx \Delta F_{c,0} + \sum_i \Gamma_i \varphi_i(t) + \Gamma_T \frac{\Delta T(t)}{T_0}, \quad (9)$$

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\sum_i \Gamma_i \varphi_i(t) - \Gamma_T \frac{\Delta T(t)}{T_0}\right). \quad (10)$$

Здесь $J_0 = J|_{\{\zeta_0\}, T_0}$ – скорость нуклеации при начальных значениях пересыщений и в пренебрежении разогревом парогазовой среды, но с учетом нагрева околоскритических капель, $\Delta F_{c,0} \equiv \Delta F_c|_{\{\zeta_0\}, T_0}$,

$$\Gamma_i = -\bar{\zeta}_0 \left(\frac{\partial \Delta F_c}{\partial \zeta_i} \right)_{\{\zeta_0\}, T_0}, \quad (11)$$

$$\Gamma_T = \left(\frac{\partial \Delta F_c(\{\zeta_0\}, T_0)}{\partial \ln T_0} \right)_{\{\zeta_0\}, T_0}. \quad (12)$$

По мере роста закритической капли ее состав и температура изменяются, при этом постепенно устанавливается стационарный режим роста и обмена теплом с парогазовой средой, в котором как состав капли, характеризуемый набором мольных долей $\{x = x_s\}$, так и ее температура T_d остаются уже постоянными и одинаковыми для всех закритических капель. Если время установления стационарного режима роста капли мало по сравнению с общей продолжительностью стадии нуклеации (это будет так, если максимальный размер капель к концу стадии нуклеации достаточно велик), то можно приближенно полагать, что этот режим реализуется на всем протяжении времени роста закритических капель. Такое приближение мы используем в нашем рассмотрении в разделе 2.

2. СТАЦИОНАРНЫЙ СОСТАВ $\{x_s\}$, ТЕМПЕРАТУРА T_d И СКОРОСТЬ РОСТА ЗАКРИТИЧЕСКОЙ КАПЛИ

В условиях стационарности диффузии частиц паров для скорости изменения числа N_i частиц i -го компонента в капле радиуса R имеем следующее выражение [14]:

$$\begin{aligned} \dot{N}_i &= 4\pi R^2 D_i \frac{n_i(t) - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)}{R} \approx \\ &\approx 4\pi R^2 D_i \frac{n_{i,0} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)}{R}, \end{aligned} \quad (13)$$

где учитывается, что $n_{i,0} - n_i(t) \ll n_{i,0} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)$. Определим полное число частиц в капле при ее составе $\{x_s\}$ соотношением

$$N_R = \sum_{i=1}^k N_i. \quad (14)$$

Соответственно

$$N_i = x_{is} N_R, \quad \dot{N}_i = x_{is} \dot{N}_R, \quad (15)$$

$$\frac{\dot{N}_1}{x_{1s}} = \frac{\dot{N}_2}{x_{2s}} = \dots = \frac{\dot{N}_k}{x_{ks}}. \quad (16)$$

Из (16) и (13) получаем

$$\begin{aligned} D_1 \left(\frac{n_{1,0}}{x_{1s}} - \gamma_1(\{x_s\}, T_d) \tilde{n}_1(T_d) \right) &= \dots = \\ &= D_k \left(\frac{n_{k,0}}{x_{ks}} - \gamma_k(\{x_s\}, T_d) \tilde{n}_k(T_d) \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Учтем теперь, что хорошим приближением для $\tilde{n}_i(T_d)$ при $\Delta T_d = T_d - T_0 \ll T_0$ служит формула

$$\frac{\tilde{n}_i(T_d)}{\tilde{n}_i(T_0)} = e^{\frac{q_{i,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}}, \quad (18)$$

где $q_{i,0}$ – теплота испарения одной молекулы из капли чистой жидкости i -го компонента при температуре T_0 . Подставляя (18) в (17), находим

$$\begin{aligned} D_1 n_{1,0} \left(\frac{1}{x_{1s}} - \gamma_1(\{x_s\}, T_d) e^{\frac{q_{1,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) &= \dots = \\ &= D_k n_{k,0} \left(\frac{1}{x_{ks}} - \gamma_k(\{x_s\}, T_d) e^{\frac{q_{k,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

при

$$\sum_{i=1}^k x_{is} = 1. \quad (20)$$

Система (19), (20) состоит из k уравнений и дополняется условием стационарного баланса тепла, которое для растущей одиночной капли имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k D_i \tilde{n}_i(T_0) \left(\zeta_{i,0} + 1 - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} e^{\frac{q_{i,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) &\times \\ \times q_i(\{x_s\}, T_d) &= \kappa \Delta T_d, \end{aligned} \quad (21)$$

где κ – коэффициент теплопроводности парогазовой среды, и учтено неравенство

$T(t) - T_0 \ll T_d - T_0$, т.е., что увеличение температуры парогазовой среды существенно меньше повышения температуры растущей сверхкритической капли.

В итоге уравнения (19)–(21) формируют искомую полную систему уравнений для стационарного состава капли $\{x_s\}$ и ее температуры T_d . Эта система в общем случае требует знания коэффициентов активности для раствора в сверхкритической капле и даже в приближении идеальности раствора при конденсации более чем двух паров может быть решена только численно.

Найдем теперь выражение для скорости стационарного роста существенно сверхкритической капли. Для такой капли ее радиус R и полное число молекул N_R конденсата в ней, очевидно, связаны как

$$\frac{4\pi R^3}{3} = v_s(\{x_s\}, T_d) N_R, \quad (22)$$

где

$$v_s(\{x_s\}, T_d) = \sum_{i=1}^k x_{is} v_i(\{x_s\}, T_d), \quad (23)$$

$v_i(\{x_s\}, T_d)$ – парциальный объем для молекул i -го компонента в капле. Дифференцируя по времени обе части (22) и учитывая (14), (15) и (13), получаем

$$R \dot{R} = D_i v_s(\{x_s\}, T_d) \frac{n_{i,0} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} \tilde{n}_i(T_d)}{x_{is}}. \quad (24)$$

Используя вытекающее из (2) соотношение $n_{i,0} = \tilde{n}_i(T_0)(\zeta_{i,0} + 1)$ и формулу (18), перепишем (24) как

$$\begin{aligned} R \dot{R} &= D_i v_s(\{x_s\}, T_d) \tilde{n}_i(T_0) \times \\ &\times \left(\frac{\zeta_{i,0} + 1}{x_{is}} - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) e^{\frac{q_{i,0} \Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right) \equiv \frac{A(\{x_s\}, T_d)}{2}, \end{aligned} \quad (25)$$

так что

$$R^2(t) = A(\{x_s\}, T_d) t. \quad (26)$$

Видим, что, как и в изотермическом случае, квадрат радиуса многокомпонентной капли растет линейно во времени. Подставляя в функции $v_s(\{x_s\}, T_d)$ и $\gamma_i(\{x_s\}, T_d)$ решения $\{x_s\}$ и ΔT_d уравнений (19)–(21), с помощью (25) и (26) можем численно найти радиус растущей капли в любой момент времени на стадии нуклеации. При изотермической нуклеации $\Delta T_d = 0$, и (25) переходит в соотношение (4.30) из [3]. Заметим, что с учетом тождества $\sum_{i=1}^k x_{is} = 1$ выражение для величины $R \dot{R}$ можно переписать в эквивалентном виде как

$$R\dot{R} = v_s(\{x_s\}, T_d) \times \sum_{i=1}^k D_i \tilde{n}_i(T_0) \left(\zeta_{i,0} + 1 - \gamma_i(\{x_s\}, T_d) x_{is} e^{\frac{q_{i,0}\Delta T_d}{k_B T_0^2}} \right). \quad (27)$$

3. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЫ

Найдем теперь явное выражение для температуры парогазовой среды. Полагаем, что все выделяющееся при конденсации паров тепло отводится в парогазовую среду. Запишем соответствующий баланс тепла в виде

$$\sum_{i=1}^k q_i(\{x_s\}, T_d) (n_{i,0} - n_i(t)) \approx \left(c_g n_g + \sum_{i=1}^k c_i n_{i,0} \right) k_B \Delta T(t), \quad (28)$$

где

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0, \quad (29)$$

$T(t)$ – текущее значение температуры парогазовой среды,

$$c_g n_g + \sum_{i=1}^k c_i n_{i,0} \equiv c \quad (30)$$

– теплоемкость единицы объема парогазовой среды в единицах постоянной Больцмана k_B . Перепишем (28) с учетом (30) как

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \sum_{i=1}^k \frac{q_i(\{x_s\}, T_d)}{c k_B T_0} (n_{i,0} - n_i(t)). \quad (31)$$

Выразим $\Delta T(t)/T_0$ через величины $\varphi_i(t)$. Используя определения (7), (2) и формулу (18), при $q_{i,0}\Delta T/k_B T_0^2 \ll 1$ получаем

$$\begin{aligned} \varphi_i(t) &= \frac{1}{\zeta_0} \left(\frac{n_{i,0} - n_i(t)}{\tilde{n}_i(T_0)} + \frac{n_i(t)}{\tilde{n}_i(T_0)} - \frac{n_i(t)}{\tilde{n}_i(T)} \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)} \left(n_{i,0} - n_i(t) + n_i(t) \left(1 - e^{-\frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2}} \right) \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0)} \left(n_{i,0} - n_i(t) + n_{i,0} \frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2} \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Выражая разность $n_{i,0} - n_i(t)$ из (32) через $\varphi_i(t)$, находим

$$n_{i,0} - n_i(t) = \zeta_0 \tilde{n}_i(T_0) \varphi_i(t) - n_{i,0} \frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2}. \quad (33)$$

Подставляя этот результат в (31), получаем

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \sum_{i=1}^k \frac{q_i(\{x_s\}, T_d)}{c k_B T_0} \left(\zeta_0 \tilde{n}_i(T_0) \varphi_i(t) - n_{i,0} \frac{q_{i,0}\Delta T}{k_B T_0^2} \right). \quad (34)$$

Решая уравнение (34) относительно $\Delta T(t)/T_0$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T(t)}{T_0} &= \frac{\zeta_0 \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i(T_0) q_i(\{x_s\}, T_d) \varphi_i(t)}{k_B T_0 c + \sum_{i=1}^k n_{i,0} \frac{q_{i,0} q_i(\{x_s\}, T_d)}{(k_B T_0)^2}} = \\ &= \frac{\zeta_0 \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i(T_0) \beta_i \frac{q_i(\{x_s\}, T_d)}{q_{i,0}} \varphi_i(t)}{c + \sum_{j=1}^k n_{j,0} \beta_j^2 \frac{q_j(\{x_s\}, T_d)}{q_{j,0}}}, \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$\beta_i \equiv \frac{q_{i,0}}{k_B T_0}. \quad (36)$$

В приближении $q_i(\{x_s\}, T_d) \approx q_i(\{x_s\}, T_0)$ выражение (35) сводится к

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} \approx \frac{\zeta_0 \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i(T_0) \beta_i \frac{q_i(\{x_s\}, T_0)}{q_{i,0}} \varphi_i(t)}{c + \sum_{j=1}^k n_{j,0} \beta_j^2 \frac{q_j(\{x_s\}, T_0)}{q_{j,0}}}. \quad (37)$$

Используя соотношение (37), выражение (10) для зависящей от времени скорости нуклеации $J(t)$ можно переписать в виде

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\sum_i \tilde{\Gamma}_i \varphi_i(t)\right), \quad (38)$$

где

$$\tilde{\Gamma}_i = \Gamma_i + \Gamma_T \zeta_0 \frac{\tilde{n}_i(T_0) \beta_i \frac{q_i(\{x_s\}, T_0)}{q_{i,0}}}{c + \sum_{j=1}^k n_{j,0} \beta_j^2 \frac{q_j(\{x_s\}, T_0)}{q_{j,0}}}. \quad (39)$$

4. БАЛАНС МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ВЕЩЕСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКРИТИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ ПО РАЗМЕРАМ

Функцию распределения существенно закритических капель по размерам можем представить как

$$f(R^2, t) = \int_0^t d\tau J(\tau) \delta(R^2 - R^2(t, \tau)), \quad (40)$$

где согласно (26)

$$R^2(t, \tau) = A(\{x_s\}, T_d)(t - \tau). \quad (41)$$

Подставляя (41) в (40), получаем

$$\begin{aligned} f(R^2, t) &= \int_0^t d\tau J(\tau) \delta(R^2 - A(\{x_s\}, T_d)(t - \tau)) = \\ &= \int_0^t d\tau \delta(R^2 - A(\{x_s\}, T_d)\tau) J(t - \tau) = \\ &= \frac{J\left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)}{A(\{x_s\}, T_d)}. \end{aligned} \quad (42)$$

Используя в (42) выражение (38) для скорости нуклеации $J(t)$, имеем

$$\begin{aligned} f(R^2, t) &= \frac{J_0}{A(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \exp\left(-\sum_i \tilde{\Gamma}_i \varphi_i\left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)\right). \end{aligned} \quad (43)$$

Уравнение баланса вещества для i -го конденсирующегося компонента может быть записано в следующем виде:

$$n_{i,0} - n_i(t) = \frac{4\pi}{3} \frac{x_{is}}{v_s(\{x_s\}, T_d)} \int_0^{R_m^2(t)} R^3 f(R^2, t) dR^2, \quad (44)$$

где $R_m^2(t) = A(\{x_s\}, T_d)t$ – максимальный размер капель в момент времени t (это радиус капель, возникших в момент $t = 0$).

Следуя [10], введем обозначение

$$\psi_i(t) \equiv \frac{n_{i,0} - n_i(t)}{\bar{\zeta}_0 \tilde{n}_i(T_0)}. \quad (45)$$

Используя (45) и выражение (43) для $f(R^2, t)$ в (44), перепишем уравнение баланса вещества для i -го конденсирующегося компонента в виде

$$\begin{aligned} \psi_i(t) &= \frac{4\pi}{3} \frac{J_0}{A(\{x_s\}, T_d)} \frac{x_{is}}{\bar{\zeta}_0 \tilde{n}_i(T_0) v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \int_0^{R^2(t)} R^3 e^{-\sum_j \tilde{\Gamma}_j \varphi_j\left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)} dR^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Теперь необходимо выразить функции $\{\varphi(t)\}$ через функции $\{\psi(t)\}$. Используя (31) в (32), получаем

$$\begin{aligned} \varphi_i(t) &= \frac{n_{i,0} - n_i(t)}{\bar{\zeta}_0 \tilde{n}_i(T_0)} + \\ &+ \frac{n_{i,0}}{\bar{\zeta}_0 \tilde{n}_i(T_0)} \frac{q_{i,0}}{k_B T_0} \sum_{j=1}^k \frac{q_j(\{x_s\}, T_d)}{c k_B T_0} (n_{j,0} - n_j(t)). \end{aligned} \quad (47)$$

Подставляя (45) в (47) и используя обозначения (36), приходим к искомому соотношению

$$\varphi_i(t) = \sum_{j=1}^k \left(\delta_{ij} + \beta_i^2 \frac{n_{i,0}}{c} \frac{\tilde{n}_j(T_0) q_j(\{x_s\}, T_d)}{\tilde{n}_i(T_0) q_{i,0}} \right) \psi_j(t). \quad (48)$$

С учетом соотношения (48) перепишем $\sum_j \tilde{\Gamma}_j \varphi_j(t)$ как

$$\sum_i \tilde{\Gamma}_i \varphi_i(t) = \sum_j \Gamma'_j \psi_j(t), \quad (49)$$

где

$$\Gamma'_j \equiv \sum_i \tilde{\Gamma}_i \left(\delta_{ij} + \beta_i^2 \frac{n_{i,0}}{c} \frac{\tilde{n}_j(T_0) q_j(\{x_s\}, T_d)}{\tilde{n}_i(T_0) q_{i,0}} \right). \quad (50)$$

С учетом определения (39) для $\tilde{\Gamma}_i$ соотношение (50) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Gamma'_j &= \sum_i \left(\Gamma_i + \Gamma_T \bar{\zeta}_0 \frac{\tilde{n}_i(T_0) \beta_i q_i(\{x_s\}, T_0)}{q_{i,0}} \right) \times \\ &\times \left(\delta_{ij} + \beta_i^2 \frac{n_{i,0}}{c} \frac{\tilde{n}_j(T_0) q_j(\{x_s\}, T_d)}{\tilde{n}_i(T_0) q_{i,0}} \right) \times \\ &\times \left(\frac{c + \sum_{m=1}^k n_{m,0} \beta_m^2 \frac{q_m(\{x_s\}, T_0)}{q_{m,0}}}{c} \right). \end{aligned} \quad (51)$$

Соотношение (49) позволяет в итоге свести (46) к замкнутой системе уравнений для функций $\psi_i(t)$:

$$\begin{aligned} \psi_i(t) &= \frac{4\pi J_0}{3} \frac{x_{is} A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{\bar{\zeta}_0 \tilde{n}_i(T_0) v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \int_0^t d\tau \tau^{3/2} \exp\left(-\sum_j \Gamma'_j \psi_j(t - \tau)\right). \end{aligned} \quad (52)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} \sum_i \Gamma'_i \psi_i(t) &= \frac{4\pi J_0 A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{3 \bar{\zeta}_0 v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \\ &\times \sum_i \frac{x_{is} \Gamma'_i}{\tilde{n}_i(T_0)} \int_0^t d\tau \tau^{3/2} \exp\left(-\sum_j \Gamma'_j \psi_j(t - \tau)\right). \end{aligned} \quad (53)$$

Ограничиваясь первой итерацией в решении этого уравнения, находим

$$\sum_i \Gamma'_i \psi_i(t) \approx \frac{8\pi J_0 A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{15 \bar{\zeta}_0 v_s(\{x_s\}, T_d)} \sum_i \frac{x_{is} \Gamma'_i}{\tilde{n}_i(T_0)} t^{5/2}. \quad (54)$$

Подставляя (54) в (43), в результате получаем искомое выражение для зависящей от времени функции распределения капель по размерам в виде

$$\begin{aligned} f(R^2, t) &\approx \frac{J_0}{A(\{x_s\}, T_d)} \exp\left(-\frac{8\pi J_0 A^{3/2}(\{x_s\}, T_d)}{15 \bar{\zeta}_0 v_s(\{x_s\}, T_d)} \times \right. \\ &\times \left. \sum_i \frac{x_{is} \Gamma'_i}{\tilde{n}_i(T_0)} \left(t - \frac{R^2}{A(\{x_s\}, T_d)}\right)^{5/2}\right). \end{aligned} \quad (55)$$

В пренебрежении тепловыми эффектами величины A и v_s находятся при условии $T_d = T_0$, а из (51) имеем $\Gamma'_i = \Gamma_i$, так что распределение (55) сводится, естественно, к распределению, полученному ранее в изотермическом приближении [14] (формула (5.15) в [14], которая содержит, к сожалению, лишний множитель 2 в знаменателе).

В частном случае конденсации однокомпонентного пара из (55) следует выражение для функции распределения, полученное для этого случая в [11] при условии стационарности диффузионного потока пара (формула (37) в [11]). В однокомпонентном случае (55) можно записать в виде

$$f(R^2, t) \approx \frac{J_0}{A(T_d)} \times \exp\left(-\frac{8\pi J_0 A^{3/2}(T_d)}{15\zeta_0 v_1(T_d)} \frac{\Gamma'}{\bar{n}(T_0)} \left(t - \frac{R^2}{A(T_d)}\right)^{5/2}\right), \quad (56)$$

где $v_1(T_d)$ — объем молекулы в капле, а для величины $A(T_d)$, используя (25), имеем выражение $A(T_d) = 2Dv_1(T_d)(n_0 - \bar{n}(T_d)) \equiv 2Da$. Далее, имеем соотношение $\zeta_0 \bar{n}(T_0) v_1(T_d) = v_1(T_d)(n_0 - \bar{n}(T_0)) \equiv a_0$. Введенные таким образом параметры a и a_0 совпадают с соответствующими параметрами в [11]. В результате выражение (56) переписывается как

$$f(R^2, t) \approx \frac{J_0}{2Da} \times \exp\left(-2^{5/2} \frac{4\pi a^{3/2}}{15a_0} \Gamma' J_0 D^{3/2} \left(t - \frac{R^2}{2Da}\right)^{5/2}\right). \quad (57)$$

Кроме того, для величины Γ' из формулы (51) с учетом соотношений (2) и (11) в однокомпонентном случае получаем

$$\Gamma' = \Gamma \left(1 + \beta^2 \frac{n_0}{c}\right) \left(1 + \frac{\Gamma_T \zeta_0}{\beta \Gamma \zeta_0 + 11 + n_0 \beta^2 / c}\right). \quad (58)$$

Используя выражение (4) для работы образования критической капли и определения параметров Γ и Γ_T , в рассматриваемом однокомпонентном случае нетрудно убедиться, что связь (58) между Γ' и Γ тождественна связи между величинами Γ'_0 и Γ_0 в работе [11] (формула (23) в [11]). Таким образом, выражение (57) действительно тождественно полученному ранее в [11] выражению для функции распределения в случае конденсации однокомпонентного пара (формула (37) в [11]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы получили термодинамические уравнения и соотношения, полностью описывающие устанавливающиеся состав, температуру и скорость

диффузионного роста существенно закритических капель на стадии неизотермического фазового перехода, на которой происходит гомогенная нуклеация закритических капель в замкнутой метастабильной многокомпонентной парогазовой фазе. Параметрами этих уравнений и соотношений являются начальные значения пересыщений и паров и начальная температура парогазовой среды. Мы также связали текущее изменение температуры парогазовой среды на стадии нуклеации с начальными значениями пересыщений и температуры среды. Эти результаты позволили найти текущее распределение закритических капель по квадрату радиуса на стадии нуклеации.

Полученные соотношения расширяют и дополняют общее теоретическое описание стадии гомогенной нуклеации в многокомпонентных пересыщенных парах [13, 14] на случай неизотермической нуклеации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00997а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куни Ф.М. Изотермические эффекты нуклеации. Препринт ИТФ АН УССР, 1983.
2. Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 682.
3. Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 284.
4. Шёкин А.К., Куни Ф.М., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 392.
5. Kuchma A.E., Martyukova D.S., Lezova A.A., Shchekin A.K. // Colloids Surf. A. 2013. V. 432. P. 147.
6. Кучма А.Е., Шёкин А.К., Лезова А.А., Мартюкова Д.С. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 626.
7. Кучма А.Е., Шёкин А.К., Мартюкова Д.С., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 324.
8. Мартюкова Д.С., Шёкин А.К., Кучма А.Е., Лезова А.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 338.
9. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova D.S. // J. Aerosol Sci. 2016. V. 102. P. 72.
10. Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 498.
11. Кучма А.Е., Шёкин А.К., Марков М.Н. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 752.
12. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Markov M.N. // Colloids Surf. A. 2015. V. 483. P. 307.
13. Kuchma A.E., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. 054104.
14. Шёкин А.К., Кучма А.Е. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 263.
15. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
16. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. СПб.: Лань, 2013.