

УДК 536.423

Экспериментальное определение плотности распределения вероятностей времен ожидания вскипания перегретых жидкостей*

Е.В. Липнягов, С.А. Перминов, Г.В. Ермаков, Б.М. Смоляк

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ermakov-german@mail.ru

Представлены результаты статистических измерений времени ожидания вскипания *n*-пентана и *n*-гексана вблизи границы достижимого перегрева. Опыты проведены в стеклянных капиллярах с различной величиной перегреваемого объема жидкости. Получено несколько выборок объемом от 100 до 200 измерений времени жизни для предварительно заданных метастабильных состояний ($p, T = \text{const}$). Их гистограммы содержат небольшой пустой начальный участок, имеют максимум и длинный “хвост” в области больших времен. Немонотонная зависимость плотности распределения вероятностей от времени свидетельствует о нестационарности случайного процесса, приводящего к рождению сверхкритического зародыша. Рассмотрены две простые аппроксимации нестационарного потока зародышеобразования, хорошо описывающие экспериментальные данные. Для экспоненциального распределения сделаны оценки вероятностей экспериментально обнаруженных особенностей плотности распределения времен ожидания вскипания, которые свидетельствуют о несовместимости этого распределения с экспериментальным.

Ключевые слова: перегретая (метастабильная) жидкость, время ожидания вскипания, неэкспоненциальная плотность распределения вероятностей, нестационарная нуклеация.

ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория гомогенного зародышеобразования [1–4] предполагает, что сверхкритический зародыш, разделяющий гомогенную перегретую жидкость на две макроскопические фазы, образуется флуктуационным путем — благодаря случайному присоединению или отдаче отдельных молекул. В теории этот случайный процесс полагается стационарным, что означает независимость от времени (постоянство) потока сверхкритических зародышей (числа зародышей, возникающих в единицу времени), а изучаемое метастабильное состояние получает возможность существовать как угодно долго, т. е. фактически превращается в стабильное состояние. Это достигается введением такой функции распределения зародышей по размерам (или по числу частиц), которая обращается в нуль при радиусе, несколько превышающем критический. Чтобы физически оправдать это

* Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (№ НШ-2999.2008.8) и РФФИ (проект № 07-08-00575).

приближение, вводят [2, 5] некоторый неопределенный механизм (названный в работе [6] “демоном Максвелла”), который забирает сверхкритические зародыши и заменяет их соответствующим количеством молекул. В оценке изложенных приближений трудно не согласиться с Б.В. Дерягиным: “...выросшие закритические зародыши, несмотря на гарантированную возможность их дальнейшего роста, изымаются “из игры”, а их вещество превращается в исходную фазу. Это поддерживает пересыщение последней постоянным. Одновременно при интегрировании кинетического уравнения рассматривается равновесная функция распределения зародышей по размерам. Законность такого рассмотрения трудно оправдать, в особенности, поскольку рассмотрение относится, как правило, к среде неограниченного объема” [7]. Экспериментальное изучение статистических характеристик перегретых жидкостей в свете высказанных замечаний представляется весьма актуальным, поскольку позволяет внести ясность в дальнейшее совершенствование теоретических разработок.

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ДЛЯ СЛУЧАЙНОГО ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Введем следующие обозначения. Пусть $P(\tau)$ — вероятность вскипания перегретой жидкости в интервале времени от 0 до τ или, что то же самое, вероятность образования в этом интервале времени сверхкритического зародыша. Считается, что для вскипания перегретой жидкости достаточно образования одного сверхкритического зародыша. Плотность распределения вероятностей времен ожидания вскипания запишем по определению $f(\tau) = \frac{dP(\tau)}{d\tau}$. Введем также поток зароды-

шеобразования $\lambda(\tau)$ — среднее число сверхкритических зародышей, образующихся во всей системе в единицу времени [4, 6, 8, 9], который в общем случае является функцией времени. Это следует из самой природы метастабильного состояния, из конечности времени его существования. За время до вскипания жидкости поток должен вырасти от нулевого значения в начальный момент времени до некоторой максимальной или постоянной величины и опять обратиться в нуль при распаде метастабильного состояния. Элементарную вероятность вскипания перегретой жидкости в момент времени τ за время $d\tau$ можно записать двумя способами: во-первых, как произведение вероятности дожить системе до момента времени τ на вероятность вскипеть за время $d\tau$, во-вторых, как произведение плотности вероятностей на $d\tau$. Приравнявая эти выражения, получим следующее уравнение, связывающее введенные величины,

$$[1 - P(\tau)]\lambda(\tau) = f(\tau). \quad (1)$$

Если поток сверхкритических зародышей пара $\lambda(t) = \lambda_0$ является постоянным, как это предполагается в стационарной классической теории зародышеобразования, то, решая уравнение (1), получим известное экспоненциальное распределение [8]:

$$P(\tau) = 1 - e^{-\lambda_0 \tau}, \quad (2)$$

$$f(\tau) = \frac{dP}{d\tau} = \lambda_0 \cdot e^{-\lambda_0 \tau}. \quad (3)$$

При нестационарном зародышеобразовании, когда поток зародышеобразования является функцией времени $\lambda(t)$, вместо формул (2) и (3) получим следующие соотношения:

$$P(\tau) = 1 - e^{-a(\tau)}, \quad (4)$$

$$f(\tau) = \lambda(\tau) \cdot e^{-a(\tau)}, \quad (5)$$

где

$$a(\tau) = \int_0^{\tau} \lambda(t) dt. \quad (6)$$

Проверим, не приводит ли зависимость потока зародышеобразования от времени к экстремуму плотности распределения вероятностей (5).

Действуя стандартным образом (приравнявая производную $f(\tau)$ к нулю), получаем соотношение

$$\lambda'(\tau_m) = \lambda^2(\tau_m), \quad (7)$$

в котором штрих означает дифференцирование по времени и которое определяет положение τ_m экстремума плотности распределения вероятностей.

Таким образом, нестационарный поток зародышеобразования, действительно, приводит к экстремуму плотности распределения вероятностей для времени ожидания вскипания перегретой жидкости. Как видно из последующих примеров, это распределение имеет максимум.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ВРЕМЕН ОЖИДАНИЯ ВСКИПАНИЯ

При определении времен ожидания вскипания в прежних работах отсчет времени включали одновременно с последним сбросом давления [6, 9–12]. Поэтому измеренное значение времени ожидания вскипания содержало систематическую погрешность, связанную с установлением изучаемого метастабильного состояния и, вместе с тем, в процесс измерения вносилась нестационарность, обусловленная релаксацией параметров состояния. В полученные статистические данные необходимо было вносить поправку. Следуя гомогенной теории, это делали, априори предполагая распределение экспоненциальным. Экспоненциальное распределение обладает свойством “отсутствия последействия”. Основываясь на этом свойстве, из полученных экспериментальных значений времен ожидания вскипания вычитали одно и то же время [8], пока плотность распределения не становилась близкой к экспоненциальной [11, 13]. Таким образом, плотность распределения не проверялась сравнением с независимым опытом, а принималась в качестве постулата. В нашей работе [14] методика измерений изменена таким образом, что сначала устанавливается изучаемое метастабильное состояние ($p, T = \text{const}$) и только после этого автоматически включается отсчет времени. Сигналом к остановке отсчета времени является импульс давления, возникающий при вскипании перегретой жидкости. При такой постановке эксперимента нет никаких оснований для введения поправок. Полученную статистическую выборку следует принимать такой, какой ее дает опыт. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [14].

Вблизи границы достижимого перегрева, где традиционно зародышеобразование считают стационарным, по усовершенствованной методике при атмосферном давлении и разных температурах получены семь выборок объемом от 70 до 200 измерений для *n*-пентана и *n*-гексана. Гистограммы двух типичных выборок

для *n*-пентана и *n*-гексана приведены на рис. 1. Они характеризуются следующими особенностями. Во-первых, в начале выборки имеется небольшой пустой участок. Исключение составляют две выборки для *n*-гексана. В выборке для температуры 181,0 °С на начальном интервале в 0,1 с наблюдается одно вскипание из 100 и в выборке для 180,2 °С из 70 вскипаний в интервале 0,4 с наблюдаются два вскипания с временами, близкими к нулю. Второй особенностью выборок является быстрый рост числа опытов, попадающих в заданный интервал времени, с увеличением времени. Следующей особенностью, хорошо просматривающейся на гистограммах, является наличие на них максимума (в том числе и на тех двух гистограммах, на которых отсутствует пустой участок). После максимума следует достаточно быстрый и длинный спад.

Таким образом, опыт свидетельствует о наличии максимума у функции плотности распределения вероятностей для времени ожидания вскипания перегретой жидкости и, следовательно, о нестационарности случайного процесса, приводящего к образованию сверхкритического зародыша.

СРАВНЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДЛЯ ПОТОКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ

При нестационарном зародышеобразовании плотность распределения вероятностей времен ожидания вскипания может быть записана в виде соотношений (5) и (6). Число опытов Δn , попадающих в интервал $\Delta \tau$, найдем из определения плот-

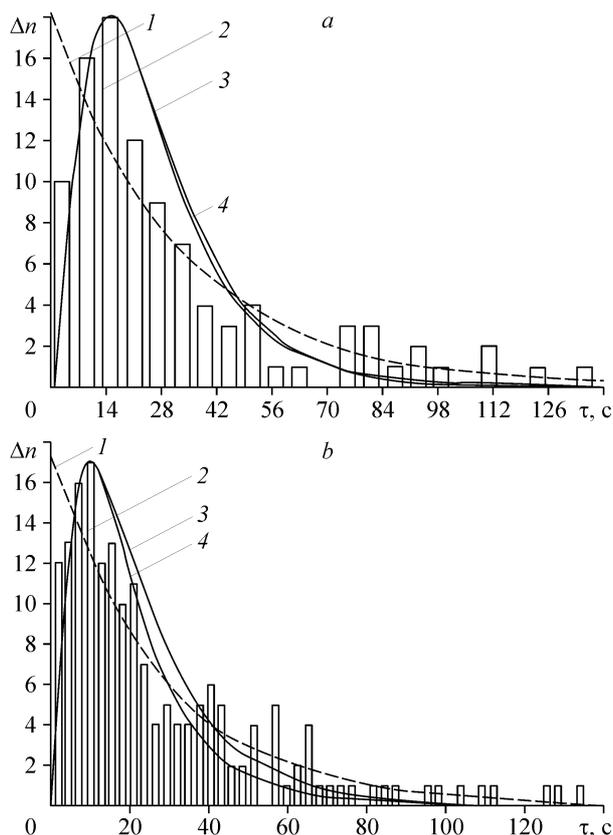


Рис. 1. Гистограммы измерений времени ожидания вскипания перегретых: *a* — *n*-пентана, $T = 145,8$ °С, 100 измерений и *b* — *n*-гексана, $T = 180,0$ °С, 180 измерений.

Экспоненциальное распределение (1), экспериментальные данные (2), распределения, рассчитанные по (9) и (10) (3, 4).

ности распределения вероятностей

$$\Delta n = Nf(\tau) \cdot \Delta \tau. \quad (8)$$

Здесь N — число элементов в выборке.

Характер изменения частоты зародышеобразования со временем $\lambda(t)$ не известен и может определяться различными факторами. В абсолютно чистой однокомпонентной системе с полным смачиванием ограничивающих ее стенок релаксация может быть связана исключительно с изменением функции распределения зародышей по размерам в стабильном и метастабильном состояниях и происходить достаточно быстро. При наличии в системе твердой недостаточно хорошо смачиваемой стенки, примесей, растворенных газов, поверхностно-активных веществ, внешних воздействий, например, в виде ионизирующих излучений, характер зародышеобразования может радикально изменяться, а частота зародышеобразования может устанавливаться за гораздо большее время. Наконец, следует иметь в виду, что частота зародышеобразования по определению является величиной, зависящей от времени. В начальный момент, когда система только переведена в метастабильное состояние, $\lambda(0) = 0$. В дальнейшем поток зародышей возрастает до некоторого максимального значения, возможно, некоторое время остается постоянным и спадает снова до нуля при распаде метастабильного состояния.

Имея в виду изложенные соображения, рассмотрим две простейшие функции изменения частоты зародышеобразования со временем (рис. 2): простую релаксацию к постоянному значению частоты зародышеобразования

$$\lambda(t) = \lambda_{\infty} \left(1 - e^{-\alpha(t-\tau_{\min})}\right), \quad t > \tau_{\min} \quad (9)$$

и зависимость с максимумом и с нулевыми значениями в начале и в конце процесса

$$\lambda(t) = A(t - \tau_{\min}) \cdot e^{-\alpha(t-\tau_{\min})}, \quad t > \tau_{\min}. \quad (10)$$

В формулах (9) и (10) τ_{\min} — длина пустого промежутка. При подстановке формул (9) и (10) в уравнение (6) соответственно получаем следующие зависимости для показателя степени в распределении (5):

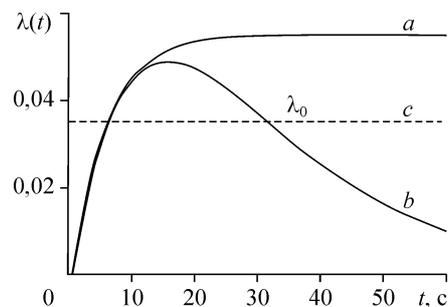
$$a(\tau) = \lambda_{\infty} (\tau - \tau_{\min}) - \frac{\lambda_{\infty}}{\alpha} \left[1 - e^{-\alpha(\tau-\tau_{\min})}\right], \quad \tau > \tau_{\min}, \quad (11)$$

$$a(\tau) = \frac{A}{\alpha^2} \left[1 - \alpha(\tau - \tau_{\min}) e^{-\alpha(\tau-\tau_{\min})} - e^{-\alpha(\tau-\tau_{\min})}\right], \quad \tau > \tau_{\min}. \quad (12)$$

Коэффициенты зависимостей (9) и (10) вычислены из положения максимума гистограммы, определяемого уравнением (7), и из величины этого максимума.

Результаты расчетов представлены на рис. 1. Вид кривой зависимости потока зародышей (частоты зародышеобразования) от времени не является существенным для вида функции плотности

Рис. 2. Кривые изменения частоты зародышеобразования n -гексана ($T = 180,0$ °С, 180 измерений) со временем $\lambda(t)$: a — (9), b — (10), c — $\lambda_0 = 0,035 = \text{const}$ — стационарная часть зародышеобразования (2), (3).



распределения вероятностей времен ожидания вскипания. В обоих случаях (и в (9), и в (10)) получаются весьма близко лежащие кривые. Вероятно, это связано со способом определения констант в уравнениях (9) и (10), с их привязкой к максимуму распределения. Обработка остальных гистограмм подобным образом дает аналогичные результаты. Условие нормировки, как видно из формулы (4), определяется поведением функции $a(\tau)$ при стремлении τ к бесконечности. В зависимости (9) этот предел имеет бесконечное значение, поэтому условие нормировки всегда выполняется точно. Это хорошо видно из формулы (11). В аппроксимации (10) предел имеет конечное значение A/α^2 (см. формулу (12)) и, следовательно, зависит от способа определения констант. Способ, принятый в настоящей работе, дает для второй зависимости погрешность выполнения условия нормировки в пределах 1–5 %.

Как видно (см. рис. 1), простейшие представления нестационарного зародышеобразования существенно лучше описывают экспериментальные гистограммы, чем экспоненциальное распределение.

ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ ПОЯВЛЕНИЯ ПУСТЫХ ИНТЕРВАЛОВ И БОЛЬШИХ ВРЕМЕН ЖИЗНИ В ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ

Оценим вероятность появления особенностей экспериментальной плотности распределения вероятностей с помощью экспоненциального распределения.

Событие “не вскипеть системе за некоторое минимальное время τ_{\min} ” противоположно событию, вероятность которого выражается формулой (2). Вероятность рассматриваемого события получим как разность единицы и правой части формулы (2). Вероятность появления пустых промежутков τ_{\min} в N независимых опытах можно записать в виде

$$P_{\min} = e^{-N\lambda\tau_{\min}}. \quad (13)$$

Теперь оценим для экспоненциального распределения интервал $[0 — \tau_{\max}]$, в котором перегретая жидкость вскипает с вероятностью 0,95, достаточно близкой к единице. Это можно сделать с помощью формулы (2) —

$$P = 1 - e^{-\lambda\tau_{\max}}, \quad (14)$$

полагая $P = 0,95$. Для границы τ_{\max} , соответствующей этой вероятности, (для 95-процентной границы) имеет место выражение

$$\tau_{\max} = -\frac{\ln 0,05}{\lambda} \approx 3\bar{\tau}, \quad (15)$$

где $\lambda = (\bar{\tau})^{-1}$.

Таким образом, мы разделили ось времени на две части — от 0 до τ_{\max} и от τ_{\max} до бесконечности. При повторении опытов вероятность попасть на первый участок составляет $q = 0,95$, а на второй — $p = 0,05$. Отметим, что 95-процентная граница областей τ_{\max} определяется экспоненциальным распределением. Вероятность получить при повторении наших опытов N раз n значений времени жизни,

превышающих τ_{\max} , т. е. попадающих на второй участок, определяется известной формулой, называемой биномиальным распределением [8, 15, 16]

$$P_{N,n} = C_N^n p^n q^{N-n}, \quad (16)$$

где C_N^n — число сочетаний из N элементов по n .

Данные, необходимые для вычислений по формулам (13) и (16), а также результаты вычислений по ним представлены в таблице для *n*-пентана и *n*-гексана. Как видно из таблицы, вероятность появления пустого начального участка изменяется в пределах от 10^{-4} до $2 \cdot 10^{-2}$. Это довольно малые вероятности. Основываясь на них, можно сказать, что экспоненциальное распределение допускает появление в анализируемых статистиках от 0,01 до 3,6 пустых начальных участков. В реальных экспериментах это событие имеет место от 100 до 200 раз. Экспоненциальное распределение не допускает существования пустых начальных участков и по этой причине должно быть отвергнуто. Вероятности выхода за 95-процентную границу больше, чем вероятности появления пустых начальных участков. В разных выборках они изменяются от 0,074 до 0,180. Однако они не столь велики, чтобы оправдать экспоненциальное распределение. Таким образом, и этот результат служит дополнительным поводом отвергнуть экспоненциальное распределение.

Таблица

Данные для расчета и результаты расчета вероятностей появления пустого участка и вероятности выхода за 95-процентную границу по формулам (13) и (16) в предположении экспоненциальности распределения вероятностей

Величина	н-пентан, одна серия измерений			н-гексан, разные серии измерений	
	выборка 1	выборка 2	выборка 3	выборка 1	выборка 2
Давление, атм	1	1	1	1	1
Температура, $T, ^\circ\text{C}$	145,8	146,0	146,3	180,0	180,4
Объем перегреваемой жидкости, $V \cdot 10^{-10}, \text{ м}^3$	7,85	7,85	7,85	17,7	125
Объем выборки, N	100	100	100	180	200
Среднее время жизни, $\bar{\tau}, \text{ с}$	33,0	15,4	5,9	28,6	38,1
Стационарный поток зародышеобразования, $\lambda = (\bar{\tau})^{-1}, \text{ с}^{-1}$	0,030	0,064	0,169	0,035	0,026
Экспериментальное значение пустого участка, $\tau_{\min}, \text{ с}$	1,5	1,3	0,3	0,6	1,3
95-процентная граница экспоненциального распределения, $\tau_{\max}, \text{ с}$	99,0	46,2	17,7	85,8	114,3
Максимальное опытное время ожидания вскипания, $\tau_{\max}^*, \text{ с}$	200,1	91,4	75,9	197,8	232,5
Число опытов, в которых превышена 95-процентная граница, n	5	3	7	10	13
Вероятность появления пустого начального участка,	1×10^{-2}	2×10^{-4}	6×10^{-3}	2×10^{-2}	1×10^{-3}
Вероятность выхода за 95- процентную границу n раз, $P_{N,n}$	0,180	0,140	0,105	0,122	0,074

ВЫВОДЫ

Таким образом, показано, что плотность распределения времени ожидания вскипания перегретой жидкости не описывается экспоненциальным распределением. Она имеет начальный пустой участок, максимум и длинный не экспоненциальный “хвост”. Из полученных экспериментальных данных, приведенных соображений и оценок следует, что поток зародышеобразования является нестационарным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Doring W.** Die Ueberhitzungsgrenze und ZerreiBfestigkeit von Flussigkeiten // Zeitschrift fur Phys. Chem. B, 1937. Bd. 36, N. 5/6. S. 371–386.
2. **Фольмер М.** Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 206 с.
3. **Зельдович Я.Б.** К теории образования новой фазы. Кавитация. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11-12. С. 525–538.
4. **Каган Ю.М.** О кинетике кипения чистой жидкости // Журнал физической химии. 1960. Т. 34, № 1. С. 92–101.
5. **Френкель Я.И.** Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
6. **Скрипов В.П.** Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
7. **Дерягин Б.В.** Некоторые применения идей Гиббса в статистической термодинамике поверхностных явлений // Современная теория капиллярности. К 100-летию капиллярности Гиббса. Под ред. проф. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.И. Гудрина (США). Л.: Химия, 1980. С. 96.
8. **Вентцель Е.С.** Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
9. **Ермаков Г.В.** Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 272 с.
10. **Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В. и др.** Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат. 1980. 208 с.
11. **Байдаков В.Г., Скрипов В.П., Каверин А.М.** Достижимый перегрев жидкого аргона // ЖЭТФ. 1973. Т. 65, вып. 9 (12). С. 1126–1132.
12. **Байдаков В.Г., Скрипов В.П.** Экспериментальная установка для изучения кинетики зародышеобразования в перегретом жидком аргоне // Теплофизические исследования жидкостей. Свердловск. 1975, УНЦ АН СССР. С. 6–11.
13. **Каверин А.М., Байдаков В.Г., Скрипов В.П.** Частота спонтанного зародышеобразования в перегретых жидких ксеноне и криптоне // Инженерно-физический журнал. 1980. Т. 38, № 4. С. 680–684.
14. **Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М.** Экспериментальная проверка однородности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 3. С. 471–484.
15. **Справочник по теории вероятностей и математической статистике.** М.: Наука, 1969. 640 с.
16. **Кибзун А.И., Горянинова Е.Р., Наумов А.В. и др.** Теория вероятностей и математическая статистика. Базовый курс с примерами и задачами. М.: Физматлит, 2002. 224 с.

Статья поступила в редакцию 19 марта 2009 г.

Вниманию читателей!

В журнале “Теплофизика и аэромеханика”, 2009 г., т. 16, № 3, в статье Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. “Экспериментальная проверка однородности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева”, стр. 475, предложение перед формулой (9) должно иметь вид: “Пересчет к некоторому, например, наименьшему объему может быть выполнен при заданных p' и T с помощью формулы”