

УДК 536.423

Классическая теория гомогенного зародышеобразования в перегретых жидкостях и ее экспериментальная проверка*

Г.В. Ермаков, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: Serp57@gmail.com

В настоящей работе подводится итог цикла работ, посвященных определению характера вскипания перегретой жидкости в стеклянном капилляре на границе достижимого перегрева. После краткого исторического введения приводится короткое изложение теории гомогенного зародышеобразования. Рассмотрен результат специально поставленных опытов для определения стационарности случайного процесса рождения сверхкритического зародыша. Из опытов следует, что этот процесс нестационарен. На основе большой выборки времен жизни перегретой жидкости сделаны непараметрическая и параметрическая оценки функций распределения и зависимости частоты вскипания от времени. Сравнение полученных результатов с экспоненциальным распределением показывает значительные расхождения между ними, что также свидетельствует о нестационарности исследуемого случайного процесса. Рассматриваются специальные опыты и расчеты по оценке гомогенности вскипания перегретой жидкости на границе достижимого перегрева. Показано, что в опытах со стеклянными капиллярами вскипание реализуется на стенке. В качестве наиболее убедительного доказательства гетерогенности вскипания перегретой жидкости в стеклянном капилляре приводятся результаты скоростной видеосъемки в силилированном и в чистом капиллярах.

Ключевые слова: метастабильные состояния при фазовых переходах первого рода, перегретые жидкости, классическая теория гомогенного стационарного зародышеобразования в перегретых жидкостях, экспериментальные методы определения негомогенности и нестационарности вскипания перегретых жидкостей, видеосъемка вскипания перегретых жидкостей.

Введение

Явление возникновения метастабильных состояний при фазовых переходах первого рода известно давно [1]. Так, в 1724 году Фаренгейт впервые наблюдал переохлаждение воды и ее кристаллизацию. Позднее, в 1785 году, эти исследования продолжил Ловиц. Кулье в 1875 году впервые наблюдал образование капелек в пересыщенном паре. Эти исследования были продолжены Айткеном (1880 г.), Кисслингом (1884 г.), Гельмгольцем (1886 г.), Вильсоном (1897–1904 гг.). Пересыщенные газовые растворы впервые изучались Шёнбейном в 1837 году. Позднее существенный вклад в изучение этой системы внес Гернец (1865 г.),

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-08-00540а) и программы совместных исследований УрО и ДВО РАН (проект № 12-С-1013).

а также Шрёдер (1869–1871 гг.). Возможность существования пересыщения в растворах “жидкость в жидкости” показал Дэвис в 1916 г.

Длительное время многочисленными исследователями изучалась кристаллизация из пересыщенных растворов. В этой области можно отметить работы Гей-Люссака (1819 г.), Лёвеля (1850 г.), Буабодрана (1866 г.), Гернеца (1865–1875 гг.), Коппе (1872 г.), Оствальда (1897 г.) Метастабильное состояние жидкости (перегрев) в виде растянутой жидкости впервые, по-видимому, наблюдал Бергло (1850 г.) в своих знаменитых опытах с «трубкой Бергло».

Сообщения о первых перегревах жидкостей можно найти, например, в учебнике физики Хвольсона [2]. Так, еще в 19 веке было известно, что капельки воды можно перегреть до 178 °С в смеси льняного и гвоздичного масел. Позднее перегревом жидкостей плодотворно занимались: Висмер (1922 г.), Кенрик (1924 г.), Гильберт (1924 г.), Трефезен (1957 г.), Вакешима и Таката (1958 г.), Бландер (1971 г.), Апфель (1971 г.).

Особо следует сказать о работах В.П. Скрипова и его школы [3]. В.П. Скрипов и его сотрудники впервые изучили большое число свойств многочисленных перегретых жидкостей, также для большого количества разнообразных жидкостей и в различных условиях установили границу достижимого перегрева различными способами. Впервые изучили кинетику зародышеобразования в перегретых жидкостях (время ожидания вскипания жидкости в заданном метастабильном состоянии) и установили статистический характер вскипания [4–8].

Начало создания теории вскипания перегретых жидкостей относится к 30-м годам прошлого века. основополагающими для этой теории были работы Гиббса [9]. Важную роль сыграли также работы Тамманна, Отмера и Корнфельда, в которых доказывалась связь зародышеобразования с флуктуациями [1]. Кинетику зародышеобразования в перегретых жидкостях впервые рассмотрел Дёринг [10], основываясь на работах Фольмера, Вебера и Фаркаша. Итог этого этапа исследований подведен в классической монографии Фольмера [1].

В качестве основной величины вводится частота зародышеобразования J — число сверхкритических зародышей пара, образующихся в единице объема перегретой жидкости в единицу времени. В качестве исходных предположений принимаются стационарность процесса зародышеобразования и гомогенность перегретой жидкости.

Предположение о стационарности приводит к некоторым трудностям. Из него следует, что $J = \text{const}$, и родившиеся сверхкритические зародыши пара должны самопроизвольно расти, изменяя параметры исходной системы и разрушая стационарное состояние. Для сохранения стационарного состояния эти зародыши, как предположил М. Фольмер [1], некоторым неопределенным образом изымаются из системы, разбираются на отдельные молекулы и возвращаются обратно в систему. Благодаря этому стационарное состояние сохраняется как угодно долго. Вот что об этом писал сам Фольмер: «Подчеркнем еще раз, что полученное соотношение (для J) справедливо, если последующее разрастание зародышей запрещено и образовавшаяся их масса возвращается обратно в исходное состояние». И еще: «Теоретически это достигается извлечением частиц после их образования, когда они уже устойчивы, но еще столь малы, что не вызывают заметных изменений параметров исходной системы за счет уменьшения ее массы». И далее: «Однако нет смысла более детально разбирать этот процесс, так как в целом он все же представляет собой мысленный эксперимент, направленный на то, чтобы рассматривать зарождение отдельно от процесса роста, который в действительности изменяет систему значительно быстрее» [1, стр. 86, 88].

В качестве второго постулата в теории принимается гомогенный характер вскипания. Это означает, что стенка сосуда не оказывает на вскипание иницирующего действия, и вскипание происходит в объеме перегретой жидкости. Принимая предположение о гомогенности вскипания, Фольмер все же считает необходимым заметить следующее: «Почти каждое происходящее в природе или лаборатории образование новых — жидких или газообразных — фаз при малых или умеренных отклонениях от равновесия происходит на границах раздела, и всегда следует принимать специальные меры предосторожности, чтобы предотвратить эти явления и обеспечить возможность наблюдения процесса гомогенного образования зародышей» [1, стр. 103].

В современном виде кинетическую теорию зародышеобразования сформулировали Я.Б. Зельдович [11] и Ю.М. Каган [12]. Полученные ими результаты приведены в следующем разделе. Здесь отметим только, что принятые ранее основные предположения о гомогенности перегретой жидкости и стационарности процесса нуклеации в их теории сохранены.

С момента создания классической теории зародышеобразования прошло уже довольно много времени. За это время были сделаны многочисленные попытки рассмотреть кинетику зародышеобразования различными, более точными и обоснованными методами. Однако эти усилия не привели к радикальному изменению классической теории. В 1996 году вышла монография Пабло Дебенедетти [13], в которой подведен итог исследований метастабильных жидкостей за прошедшее время. В 2003 году появился учебник Ханы Вехкамаки [14]. В этих обширных обзорных трудах изложение теории практически повторяет содержание ранее изданных классических работ, а для сравнения теории с экспериментами используются известные результаты, в том числе и результаты, полученные в коллективе В.П. Скрипова. Таким образом, для настоящего времени характерно отсутствие радикальных изменений классической теории гомогенного зародышеобразования в перегретых жидкостях и сегодня она является единственной общепринятой теорией вскипания перегретых жидкостей.

Основные соотношения современной теории зародышеобразования в перегретых жидкостях и их сравнение с экспериментальными данными о границе достижимого перегрева

В современном виде кинетическую теорию зародышеобразования, как уже упоминалось, сформулировали Я.Б. Зельдович [11] и Ю.М. Каган [12].

Зельдович записал для гомогенной жидкости уравнение баланса:

$$\partial f_n / \partial \tau = -f_n [q_+(n) + q_-(n)] + f_{n-1} \cdot q_+(n-1) + f_{n+1} \cdot q_-(n+1). \quad (1)$$

Здесь f_n — число зародышей, содержащих n молекул, $q_+(n)$ и $q_-(n)$ — вероятности (доли пузырьков) присоединения и отдачи пузырьком одной молекулы. Далее с использованием соотношения, выражающего принцип детального равновесия, и считая изменение числа частиц на одну молекулу бесконечно малым шагом, выполняется переход от разностного уравнения к дифференциальному

$$\frac{\partial f_n}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial n} \left[D f_n^0 \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{f_n}{f_n^0} \right) \right], \quad (2)$$

где f_n^0 — равновесная функция распределения зародышей по размерам, для которой поток J для всех n равен нулю, D — коэффициент диффузии зародышей по размерам.

Далее полагают $\partial f_n / \partial \tau = 0$ и решают стационарную задачу

$$J = \dot{n} f_n - D(\partial f_n / \partial n). \quad (3)$$

Здесь \dot{n} — скорость изменения числа молекул в зародыше. Нашей целью не является детальное изложение теории, поэтому мы опустим промежуточные вычисления и сразу приведем решение уравнения (3) — уравнения Зельдовича–Кагана — для частоты зародышеобразования J :

$$\ln J = 88 - W_{\text{кр}} / kT, \quad (4)$$

$$W_{\text{кр}} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(p'' - p')^2}, \quad (5)$$

$$p'' - p' = (p_s - p') \left(1 - \frac{v'}{v''} \right). \quad (6)$$

Первый член в правой части формулы (4) (предэкспоненциальный множитель), который слабо зависит от параметров состояния, заменен в работе [5] средним значением — константой 88 (в системе СИ). В приведенных формулах использованы общепринятые обозначения: k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, σ — поверхностное натяжение, p'' , p' , p_s — давления пара в пузырьке, в жидкости и давление насыщенного пара при заданной температуре соответственно, v' и v'' — удельные объемы жидкости и пара на линии насыщения. Как видно из приведенного текста, в современной теории сохранены приближения стационарности и гомогенности. Для обеспечения стационарности механизм изъятия закритических пузырьков заменяют таким распределением зародышей по размерам, при котором число зародышей с размером несколько больше критического оказывается равным нулю.

Для вычисления теоретической температуры перегрева необходимо знать частоту зародышеобразования. В работе [1] для этого введено условие вскипания:

$$J \cdot V \cdot \tau = 1. \quad (7)$$

Это соотношение означает, что за время τ в объеме перегретой жидкости V образуется один закритический зародыш. Время τ полагалось равным 1 секунде. Соотношение (7) изменил В.П. Скрипов. Он заменил неопределенное время средним временем жизни жидкости в перегретом состоянии:

$$J \cdot V \cdot \bar{\tau} = 1. \quad (8)$$

В таком виде, как показано ниже, соотношение (8) может быть получено при расчете статистической погрешности $\Delta \bar{\tau}$, относительное значение которой определяет допустимое отклонение левой части от единицы.

Изложенная теория прошла многолетнюю проверку сравнением с экспериментами многочисленных исследователей. В опытах обычно измеряли температуру, соответствующую границе достижимого перегрева, и сравнивали ее с расчетом по теории гомогенного зародышеобразования. Использовались различные экспериментальные методы, описанные, например, в работе [5]. Исследованы десятки жидкостей, сильно отличающихся по структуре и составу молекул, межмолекулярному взаимодействию, термодинамическим свойствам. Результаты измерений температуры их достижимого перегрева отличаются от теоретических значений

менее, чем на градус, причем в меньшую сторону. Исключение составляют вода и этиловый спирт, имеющие расхождения значительно бóльшие. Длительное время существовало абсолютное признание справедливости и высокой точности теории. В 1983 году Е.Н. Сеницын и В.С. Усков поместили в капилляр чистой пузырьковой камеры металлическую проволоку и получили столь же хороший результат, что и без нее [15]. Это наводило на мысль о гетерогенном вскипании перегретой жидкости. Расчет площади стенки капилляра, участвующей в зародышеобразовании, привел к величине, значительно меньшей площади стенки [16]. Это подтвердили последующие исследования флуктуационных центров зародышеобразования [17–19] на стенках стеклянных капилляров с помощью скоростной видеокамеры. Флуктуационные центры — это наноразмерные объекты. Вряд ли их удастся рассмотреть или увидеть рождение и развитие на них пузырьков. Общая площадь флуктуационных центров очень мала по сравнению с площадью экспериментальной ячейки. Внимание авторов привлекли большие расхождения теоретических и экспериментальных времен ожидания вскипания даже на границе перегрева, где считалось, что все предположения теории выполняются. В связи с этим для сравнения теории с экспериментами стали искать другие параметры и наконец пришли к необходимости проверить выполнимость в измерениях со стеклянными капиллярами основных предположений теории — стационарности и гомогенности вскипания перегретых жидкостей.

Новые способы сопоставления теории гомогенного зародышеобразования с результатами экспериментов

Определение нестационарности процесса зародышеобразования в перегретых жидкостях

Характер процесса (стационарность, нестационарность) отражается на зависимости от времени его статистических характеристик: вероятности и плотности распределения вероятностей рождения сверхкритического пузырька за заданное время, а также интенсивности зародышеобразования. Для экспериментального изучения этих характеристик наиболее подходит “чистая пузырьковая камера” [4, 5, 8]. Это стеклянный капилляр, соединенный через разделительный сильфон с системой изменения и измерения давления. Верхняя часть капилляра термостатируется при некоторой выбранной температуре. Основным параметром, измеряемый этим прибором — случайная величина: время жизни жидкости в состоянии метастабильного равновесия. Второй важной величиной, измеряемой с помощью пузырьковой камеры, является температура границы достижимого перегрева жидкости, определяемая, например, как температура, при которой жидкость живет одну секунду. На начальной стадии исследований этими вопросами не интересовались, полагая в соответствии с теорией, что зародышеобразование стационарно и, следовательно, соответствующее распределение экспоненциально. Переход к изучаемому состоянию перегрева обычно совершался понижением давления в два этапа. Включение отсчета времени начинали с началом второго сброса давления. Такая методика требовала внесения в каждое измеренное время жизни поправок, связанных с более ранним включением часов и некоторой нестационарностью, возникающей вследствие установления давления и температуры. При этом использовалось свойство экспоненциально распределенной выборки — возможность вычитать из каждого ее члена некоторое число без изменения результата [4, 5]. При такой методике всегда получалось экспоненциальное распределение.

В работе [20] методика была изменена таким образом, чтобы давление и температура устанавливались одновременно за счет правильного подбора скорости понижения давления. В результате приходилось принимать распределение таким, каким его давал эксперимент. Оказалось, что в области малых времен обычно существует пустой промежуток тем больший, чем больше среднее время жизни жидкости. За пустым промежутком следует довольно крутой подъем, максимум и длинный неэкспоненциальный спад [21]. Такой вид функции плотности распределения свидетельствует о нестационарности изучаемого случайного процесса [22, 23]. Оценка вероятности появления пустого начального участка показывает, что экспоненциальное распределение допускает его появление от 0,01 до 3,6 раз. В эксперименте же это событие имеет место от 100 до 200 раз. Экспоненциальное распределение допускает безразмерное беспараметрическое представление. Это дает право объединить все измерения в одну выборку размером в 1900 измерений и сделать непараметрическую оценку функции распределения, плотности распределения и зависимости частоты вскипания от времени [24]. Эта оценка приводит к следующим результатам. Функции распределения времен жизни заметно отличаются от экспоненциальной. На функции плотности распределения наблюдается максимум в интервале $\tau = (0,3 \div 0,6) \bar{\tau}$. Частота вскипания в первый момент времени невелика, затем увеличивается, достигая максимума при $\tau = (1 \div 1,5) \bar{\tau}$.

Проверка гипотезы о согласии эмпирической оценки и экспоненциального распределения сделана по теореме Колмогорова [25, 26]. Результат — эмпирическая оценка выходит за пределы девяностопроцентной доверительной области. Следовательно, гипотеза об экспоненциальности распределения отвергается. Для проверки согласованности с экспоненциальным распределением эмпирических функций, построенных по исходным выборкам, используют критерий омега-квадрат. Расчет показывает, что эмпирическое значение критерия превышает критическое. Гипотеза об экспоненциальности распределения времени жизни отвергается.

Для параметрической оценки примем три гипотезы. В качестве первой гипотезы будем считать частоту вскипания постоянной, чему соответствует экспоненциальное распределение. Вторая гипотеза предполагает, что частота вскипания растет от нуля до некоторой константы. Этой гипотезе соответствует гамма-распределение с параметрами формы и сдвига 2 и 0. В третьей гипотезе частота вскипания сначала растет, затем плавно падает до нуля. Ей соответствует логнормальное распределение. Проверка параметрических гипотез осуществлялась по критерию отношения правдоподобия. Проверка показала, что распределение времени жизни пентана и гексана наилучшим образом описывается логнормальным распределением, а распределение времени жизни диэтилового эфира — гамма-функцией.

Таким образом, мы видим, что плотность распределения времен жизни, полученная из реального эксперимента, не совпадает с экспоненциальным распределением, и процесс зародышеобразования оказывается нестационарным.

Определение негомогенности вскипания перегретой жидкости

Соотношение (8) выражает условие появления сверхкритического зародыша в гомогенной жидкости. Частота зародышеобразования является функцией давления и температуры. Если зафиксировать эти параметры, то среднее время жизни

будет изменяться обратно пропорционально объему перегреваемой жидкости. С уменьшением объема среднее время будет увеличиваться. Обычно с помощью чистых пузырьковых камер измеряют времена жизни при постоянном давлении в зависимости от температуры. В этом случае при разных объемах перегретой жидкости получаем совокупность параллельных прямых линий, соответствующих своему объему. Такие измерения были проведены и опубликованы в работе [27]. В опыте не получилась описанная выше зависимость среднего времени жизни перегретой жидкости от объема. Скорее, получилось трудно упорядочиваемое поле экспериментальных точек. Таким образом, опыт не подтверждает одно из ключевых соотношений теории гомогенного зародышеобразования (8) и вытекающую из него закономерную связь между средним временем жизни и величиной перегреваемого объема жидкости, характерную для гомогенного вскипания.

Другой способ косвенной проверки гомогенности вскипания состоит в следующем. Если стенка экспериментальной ячейки не оказывает влияния на процесс зародышеобразования, то значения работы образования критического зародыша, вычисленные по классической теоретической формуле Гиббса, и из опыта, например, из наклона зависимости логарифма среднего времени жизни от температуры, должны в пределах погрешности совпадать. Такие расчеты проведены в работе [28]. Оказалось, что разность между значениями теоретической и эмпирической работ образования критического зародыша, отнесенная к величине, полученной из экспериментальных данных, составляет 23 – 159 % и даже 350 %. При этом величина погрешности отношения теоретической и эмпирической работ составляет от 5,4 % до 17,3 %. Разность работ заметно превышает погрешность расчета. Таким образом, во всех шестнадцати изученных состояниях эмпирическая работа оказывается меньше теоретической. Это означает, что в опыте имеется инициированное вскипание, наиболее вероятно, стенкой сосуда. Из полученных данных можно сделать еще более важные выводы, если принять сформулированное выше предположение. Связь работы образования критического зародыша, возникшего на плоской поверхности, и работы образования зародыша, возникшего в гомогенной среде, выражается известной формулой [5]

$$W_k^{(э)}/W_k = \frac{1}{4}(1 + \cos \Theta)^2 (2 - \cos \Theta), \quad (9)$$

где Θ — равновесный угол смачивания. Формула (9) позволяет вычислить равновесные углы смачивания для всех веществ и состояний, рассмотренных в работе [28]. Результаты приведены в таблице. Как видно, 9 из 16-ти значений лежат в пределах $90^\circ \pm 10^\circ$, т. е. на плоской поверхности гетерогенно возникший пузырек по форме близок к полусфере с критическим радиусом. В остальных случаях эти углы составляют от $63,4^\circ$ до $78,0^\circ$. Хотя форма зародышей в этих случаях превышает половину критической сферы, однако значения углов смачивания у них раз в 5, а то и в 10 больше равновесных. Такой результат может быть связан с неоднородностью смачивания исследуемыми жидкостями стенок сосудов. Однако возможно и другое объяснение. Можно предположить, что зародыш рождается неравновесным, способным к самопроизвольному росту. На начальной стадии, пока его размеры составляют несколько нанометров, его движение случайно из-за флуктуационного воздействия среды. При увеличении размеров зародышей это воздействие становится все менее и менее значимым, и на макроскопической стадии виден детерминированный рост сферических сегментов, показанных на рис. 1 и 2.

Таблица

Результаты расчета угла смачивания стекла различными жидкостями по формуле (9) с использованием отношения эмпирической и теоретической работ образования критического зародыша [28]. Здесь T — абсолютная температура, p' — давление на жидкость, W_k , $W_k^{(э)}$ — теоретическая и эмпирическая работы образования критического зародыша соответственно, $\Delta(W_k/W_k^{(э)})$ — относительная погрешность отношения работ, Θ — угол смачивания, $\Delta\Theta$ — абсолютная погрешность угла смачивания

T, K	$p', \text{ бар}$	$W_k/W_k^{(э)}$	$\Delta(W_k/W_k^{(э)}), \%$	$\Theta, \text{ град}$	$\Delta\Theta, \text{ град}$
<i>Н-пентан</i>					
418,6	1,0	1,33	12,6	69,5	6,0
<i>Н-пентан</i>					
419,1	1,0	1,58	10,3	79,7	4,9
<i>Н-гексан</i>					
453,3	1,0	1,45	8,8	75,0	4,2
<i>Н-гексан</i>					
454,2	1,0	1,29	8,5	67,3	4,0
<i>Фреон-11</i>					
417,2	1,0	1,31	4,9	68,4	2,3
<i>Фреон-21</i>					
401,8	1,0	1,83	17,3	86,5	8,2
<i>Фреон-113</i>					
433,7	1,0	4,50	14,0	113,0	6,6
<i>Диэтиловый эфир</i>					
416,1	1,0	2,21	6,5	93,6	3,1
<i>Диэтиловый эфир</i>					
416,9	1,8	1,53	6,1	78,0	2,8
<i>Диэтиловый эфир</i>					
421,2	5,1	1,98	6,4	89,6	2,9
<i>Бензол</i>					
498,2	1,0	1,79	14,0	85,5	6,6
<i>Бензол</i>					
499,0	2,8	1,34	5,9	70,0	2,7
<i>Жидкий этан</i>					
269,0	3,2	2,19	8,2	93,3	3,8
<i>Жидкий этан</i>					
273,2	9,0	2,59	10,3	98,8	4,7
<i>Жидкий этан</i>					
277,0	14,3	1,84	5,9	86,7	2,7
<i>Жидкий этан</i>					
281,0	19,6	1,23	6,8	63,4	3,1

Наконец, рассмотрим еще один метод сопоставления теории и результатов экспериментов, связанный с вычислением статистической погрешности [29]. Для модуля разности между выборочным средним $\bar{\tau}$ и математическим ожиданием m_t с вероятностью β выполняется неравенство [22]

$$|\bar{\tau} - m_t| < \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta}, \quad (10)$$

$$\sigma_{\bar{\tau}} = \sqrt{D/n}. \quad (11)$$

Здесь $\sigma_{\bar{\tau}}$ — среднее квадратичное отклонение $\bar{\tau}$, t_{β} — коэффициент Стьюдента, D — выборочная дисперсия τ , n — число измерений. Формулу (10) перепишем в виде

$$\bar{\tau} - \Delta\bar{\tau} < m_t < \bar{\tau} + \Delta\bar{\tau}, \quad (12)$$

$$\Delta\bar{\tau} = \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta}. \quad (13)$$

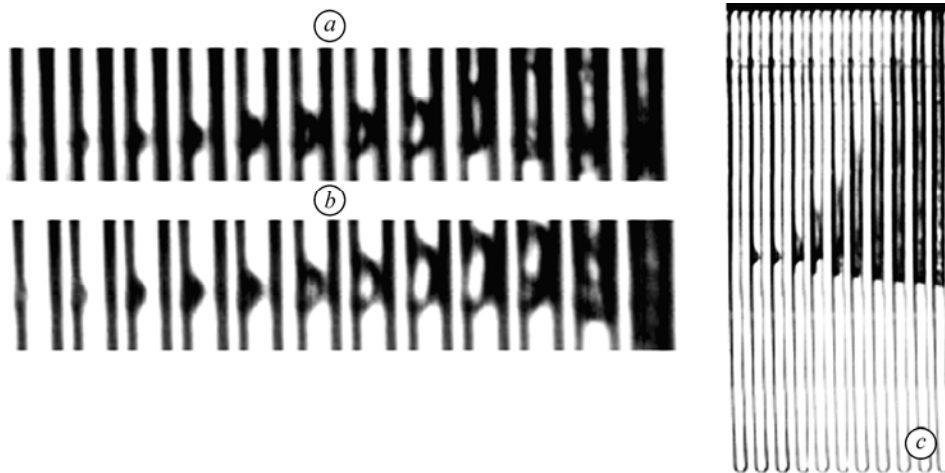


Рис. 1. Вскипание перегретого н-пентана на плато и на границе достижимого перегрева. Раскадровка при частоте видеосъемки 19000 кадров в секунду — 146,2 (a), 146,6 (b) °С, при частоте видеосъемки 5000 кадров в секунду — 146,2 (c) °С.

Выражение (13) — статистическая погрешность среднего времени жизни. Учитывая, что математическое ожидание экспоненциального распределения есть λ (условие стационарности), а с другой стороны $\lambda = J V$ (условие гомогенности), преобразуем (12) к виду

$$1 - \Delta \bar{\tau} / \bar{\tau} < (J V \bar{\tau})^{-1} < 1 + \Delta \bar{\tau} / \bar{\tau}. \quad (14)$$

Таким образом, если в опыте выполняются основные предположения рассматриваемой теории — стационарность и гомогенность зародышеобразования, то с доверительной вероятностью 90 %, принятой в расчетах, произведение $(J V \bar{\tau})^{-1}$ должно лежать вблизи единицы в симметричном интервале, ограниченном величиной относительной случайной погрешности. При согласованности теории и экспериментов в этом интервале должны лежать 90 % всех изученных точек. В действительности в него попадает только около 5 % точек. Это число можно увеличить до 15 %, если учесть некоторое огрубление теории, связанное с пренебрежением зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры и давления. Однако это радикально не изменяет положение.

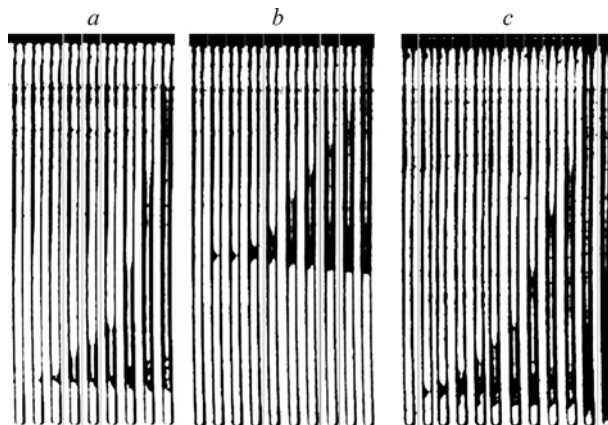


Рис. 2. Вскипание перегретого н-гексана на плато и на границе достижимого перегрева. Раскадровка при частоте видеосъемки 5000 кадров в секунду: 172,0 (a), 178,3 (b), 180,4 (c) °С.

Визуальное наблюдение вскипания перегретой жидкости в стеклянном капилляре с помощью скоростной видеокамеры

Итак, случайный процесс зародышеобразования, протекающий в капилляре пузырьковой камеры, не является ни стационарным, ни гомогенным. Однако наиболее убедительны в этом отношении прямые наблюдения вскипания перегретой жидкости с помощью скоростной видеосъемки. Часть этих результатов, полученных в силилированном капилляре, опубликована в работах [17–18]. При видеосъемке вскипания н-пентана [17] обнаружено, что вскипание происходит на 15-ти отдельных флуктуационных центрах. По активности, т. е. по числу вскипаний, центры заметно отличаются. На наиболее активных центрах вскипание происходит 20–40 раз. Процесс образования зародыша на флуктуационном центре является случайным. После измерений времен жизни жидкости в перегретом состоянии при заданной температуре и давлении благодаря видеосъемке общую выборку можно разделить на частные выборки для отдельных центров и найти среднее время активации каждого центра. Из таких измерений следует, что активность различных центров изменяется с температурой по-разному: у одних центров активность растет с температурой, у других — падает и при некоторой температуре центр перестает действовать, исчезает. На рис. 3 сравниваются результаты измерений работы [30] с результатами настоящей работы, полученными с применением видеосъемки. Видно, что наблюдаемые расхождения составляют около 0,4 °С в окрестности границы достижимого перегрева. Следует отметить, что величина перегреваемого объема в обоих опытах была практически одинаковой, поэтому штриховая линия, полученная по классической теории зародышеобразования, вблизи границы достижимого перегрева проходит между результатами обоих опытов. Разница между теорией и экспериментальными данными работы [30] составляет около 0,3 °С, а относительно наших данных она лежит приблизительно на 0,1 °С ниже. Также на рис. 3 показаны времена активации двух флуктуационных центров в зависимости от температуры (символы 4, 5). Видно, что они расположены близко к линии, полученной по данным для всех центров. Особое внимание следует обратить на точки (символы 4, 5), попадающие на плато — почти горизонтальный участок кривой вскипания перегретой жидкости. Этот результат означает, что механизм вскипания одинаков как на плато, так и на границе достижимого перегрева, хотя обычно считают вскипание на плато гетерогенным, а на границе перегрева — гомогенным. На рис. 4 сравниваются кривые вскипания н-пентана и н-гексана, полученные в работах [30, 31] и авторами настоящей работы при использовании скоростной видеосъемки в чистом капилляре, стенка которого никак химически не обрабатывалась. Для н-пентана наблюдается почти полное совпадение результатов. Наибольшее расхождение границ достижимого перегрева составляет около 0,2 °С. Расхождение кривых для н-гексана заметно больше. Так, например, при 170 °С среднее время жизни перегретого н-гексана, полученное в настоящих опытах, примерно в три раза меньше, чем в работах [30, 31]. Однако температура границы достижимого перегрева в наших опытах приблизительно

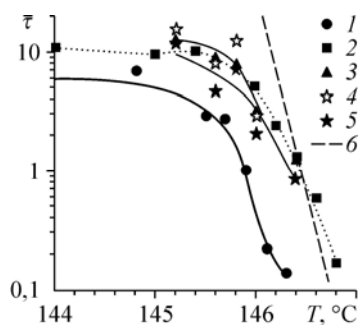


Рис. 3. Зависимость среднего времени жизни перегретого н-пентана от температуры на границе достижимого перегрева.

1 — данные работы [30] для стеклянного капилляра, перегреваемый объем $V = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$, 2 — результаты измерений в силилированном капилляре, перегреваемый объем $V = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$, 3 — то же с применением видеосъемки, 4, 5 — то же для двух флуктуационных центров, 6 — расчет по гомогенной теории для объема $V = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$.

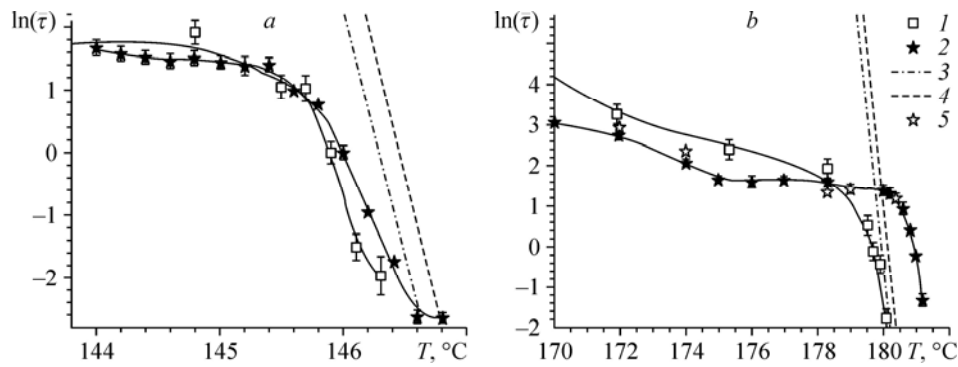


Рис. 4. Результаты измерений среднего времени жизни н-пентана (а) и н-гексана (б) в зависимости от температуры при атмосферном давлении.

1 — данные работ [30, 31] для стеклянного капилляра, перегреваемый объем $V = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$; 2 — результаты настоящей работы, $V = 10,16 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$; 3, 4 — расчет по гомогенной теории для объемов $V = 10,16 \cdot 10^{-8}$ и $3,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$, соответственно; 5 — точки, полученные для одного, воспроизводящегося при разных температурах, наиболее активного центра.

на 1°C больше. Обратим также внимание на расположение точек, обозначенных номером 5, относящихся к флуктуационному центру, работающему в интервале температур $172,0 — 189,4^\circ \text{C}$. Они, во-первых, как и в силилированном капилляре, лежат вблизи линии (символы 2), полученной по данным для всех центров. Во-вторых, символы 5 плавно переходят при повышении температуры на границу достижимого перегрева. Видно, что характер вскипания остается одним и тем же на всех участках кривой. Рисунки 1 и 2 представляют собой раскадровки процесса вскипания в чистых, никак не обработанных химически капиллярах. Из них видно, что вскипание любой из изученных жидкостей как при низких, так и при высоких температурах начинается на одном из флуктуационных центров. Пузырек, родившийся на центре в результате флуктуаций, растет, достигает видимых размеров и, не изменяя своего положения, продолжает расти, пока не достигнет противоположной стороны капилляра. Его дальнейшая эволюция оказывается несимметричной: скорее выкипает верхняя часть жидкости по отношению к флуктуационному центру, а нижняя превращается в пар гораздо медленнее. Подчеркнем особую значимость приведенных результатов. Практически все экспериментальные данные по кинетике зародышеобразования в перегретых жидкостях и температурной границе достижимого перегрева, составляющие экспериментальную базу для проверки классической теории нуклеации, получены с помощью перегрева жидкостей в стеклянных капиллярах. Как показывают приведенные результаты, эти данные относятся к гетерогенному вскипанию жидкостей и не могут служить для проверки классической гомогенной теории нуклеации.

Выводы

Проведенные экспериментальные и расчетные исследования, анализ их результатов, полученные видеофильмы при частоте до 19-ти тысяч кадров в секунду показывают, что в опытах по перегреву жидкостей в пузырьковых камерах (в стеклянных капиллярах) процесс зародышеобразования не является стационарным и гомогенным, как предполагается в классической теории. По этой причине результаты, полученные на пузырьковых камерах, не могут служить базой для ее проверки. Хотя гомогенное зародышеобразование, вероятно, никогда еще не было реализовано, но возможность осуществления такого процесса не запрещена физическими законами. В связи с этим возникает вопрос о положении границы гомогенного зародышеобразования. Известно, что реальная, гетерогенная граница перегрева жидкости очень точно описывается классической теорией. С другой стороны, известно, что на этой границе преодолевается существенно более низкий

барьер. При достижении границы гомогенного зародышеобразования энергетический барьер будет преодолеваться только за счет флуктуаций. По температуре это несколько поднимет гомогенную границу зародышеобразования по сравнению с гетерогенной. Таким образом, очевидно, что классическая теория должна быть усовершенствована в этом направлении.

Список литературы

1. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
2. Хвольсон О.Д. Курс физики. В 5 т. Т. 3. Учение о теплоте. Берлин: Гос. из-во РСФСР, 1923. 752 с.
3. Skripovand P.V., Skripov A.P. The Phenomenon of superheat of liquids: in memory of Vladimir P. Skripov // Int. J. Thermophys. 2010. Vol. 31. P. 816–831.
4. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
5. Скрипов В.П., Симицын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Буланов Н.В., Байдаков В.Г. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
6. Павлов П.А. Динамика вскипания перегретых жидкостей. Свердловск: УрО РАН СССР, 1988. 245 с.
7. Байдаков В.П. Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. 264 с.
8. Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.
9. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
10. Doring W. // Z. Phys. Chem. 1937. В. 36, S. 376; В.38, S. 292.
11. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11–12. С. 525–538.
12. Каган Ю.М. О кинетике кипения чистой жидкости // ЖФХ. 1960. Т. 34, № 1. С. 92–101.
13. Debenedetti P.G. Metastable Liquids. Concept and Principles. New Jersey, Princeton: Princeton University Press, 1996. 411 p.
14. Vehkamäki H. Classical nucleation theory in multicomponent systems. DOI 10.1007/b138396 Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2006. 175 p.
15. Симицын Е.Н., Усков В.С. Вскипание перегретой жидкости в присутствии металлической поверхности в изотермических условиях // ИФЖ. 1983. Т. 19, № 1. С. 19–22.
16. Симицын Е.Н. О вскипании перегретых жидкостей в стеклянных капиллярах // ТВТ. 1984. Т. 22, № 2. С. 400–402.
17. Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A., Gurashkin A.L. Heterogeneous boiling-up of superheated liquid at achievable superheat threshold // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, No. 3. P. 031102 (2).
18. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Гурашкин А.Л., Перминов С.А. Видеосъемка вскипания перегретой жидкости на границе достижимого перегрева // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, вып. 23. С. 70–76.
19. Перминов С.А., Липнягов Е.В., Ермаков Г.В. Флуктуационные центры вскипания предельно перегретого н-пентана в силилированной стеклянной ячейке // Тр. XIII Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ, 28 июня–1 июля 2011 г., Новосибирск, 2011. 1 CD-ROM. ISBN 978-5-89017-030-9.
20. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Перминов С.А. Изучение характера вскипания жидкости вблизи границы ее достижимого перегрева // ТВТ. 2001. Т. 39, № 6. С. 889–897.
21. Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. Экспериментальное определение плотности распределения вероятностей времен ожидания вскипания перегретых жидкостей // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 4. С. 633–640.
22. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
23. Королюк В.С., Портенко Н.Н., Скороход А.В., Турбин А.Ф. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. М.: Наука, 1969. 640 с.
24. Перминов С.А., Липнягов Е.В., Ермаков Г.В. Исследование статистического распределения времени жизни перегретого н-пентана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 11. С. 59–64.
25. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
26. Орлов А.И. Прикладная статистика. М.: Экзамен, 2006. 671 с.
27. Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. Экспериментальная проверка гомогенности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 3. С. 471–484.
28. Липнягов Е.В., Ермаков Г.В. Критерий гомогенности вскипания перегретых жидкостей // Теплофизика и аэромеханика. 2008. Т. 15, № 4. С. 667–675.
29. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Перминов С.А. Новый критерий для сравнения классической теории нуклеации в перегретых жидкостях с экспериментальными данными // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 4. С. 695–699.
30. Скрипов В.П., Симицын Е.Н. Кинетика вскипания перегретого н-пентана // ЖФХ. 1968. Т. 42. 844 с.
31. Скрипов В.П., Симицын Е.Н. Экспериментальное исследование кинетики вскипания перегретых жидкостей // Украинский физич. журнал. 1967. Т. 12, № 1. С. 99–104.

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2011 г.