

Т а б л и ц а 2

Т, К	ω				
	He	Ne	Ar	H ₂	D ₂
Р а б о т а [2]					
77,2	1,389	1,233	1,144	1,210	1,210
194,7	1,247	1,223	1,092	1,137	1,152
Р а б о т а [3]					
295	1,148	1,167	1,047	1,047	1,053
395	1,096	1,128	1,058	1,047	1,049
440	1,079	1,119	1,075	1,047	1,062
490	1,060	1,123	1,099	1,049	1,058

Т а б л и ц а 3

Параметр	He	Ne	Ar	H ₂	D ₂
T_s, K	33,1	33,9	122,0	45,1	66,0
$\pm \Delta T_s \cdot 10^4$	3	14	23	48	66
p	0,741	1,271	0,280	0,920	0,666
$\pm \Delta p \cdot 10^3$	3	16	23	60	74
$q \cdot 10^2, K^{-1}$	0,451	0,232	0,919	0,640	0,716
$\pm \Delta q \cdot 10^5$	1	4	6	16	20

$\omega(T_s)$ от теоретической зависимости (3.12) были найдены значения параметров p , q , T_s , которые приведены в табл. 3.

Выражение (3.12) со значениями p , q , T_s из табл. 3 описывает экспериментальные температурные зависимости $\omega(T)$ с точностью не хуже 3%, что подтверждает целесообразность использования комбинированного ядра рассеяния (3.10) с температурными зависимостями (3.9), (3.11) для его параметров в качестве граничных условий для функции распределения молекул разреженного газа.

Поступила 23 IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Hobson J. P. Accommodation pumping — a new principle for low pressures. — J. Vac. Sci. and Technol., 1970, vol. 7, N 2.
2. Акиншин В. Д., Борисов С. Ф. и др. Экспериментальное исследование течения разреженных газов в капиллярном сите при различных температурах. — ПМТФ, 1974, № 2.
3. Породнов Б. Т., Флягин А. Г. Экспериментальное исследование истечения гелия, неона и аргона в вакуум через длинный одиночный капилляр при температурах 295—490 К. — ПМТФ, 1978, № 4.
4. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978.
5. McCormick N. G., Kuscer I. Knudsen flow in a tube with arbitrary gas — wall interaction. — Phys. Fluids, 1972, vol. 15, N 9.
6. Кушер И. Феноменологические теории аккомодации газа на поверхности. — В сб.: Механика. М.: Мир, 1976.
7. Френкель Я. И. К теории явлений аккомодации и конденсации. — УФН, 1938, т. 20, № 1.

УДК 532.529.5 : 66.065.5

УРАВНЕНИЯ ТЕРМОГИДРОМЕХАНИКИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ И ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

И. Н. Дорохов, В. В. Кафаров, Э. М. Кольцова
(Москва)

В [1] были получены уравнения термогидромеханики двухфазной полидисперсной среды, учитывающие только рост кристаллов. В данной работе процесс массовой кристаллизации описан с учетом явлений гомогенного, гетерогенного, вторичного зародышеобразования. Получены соотношения для движущих сил зародышеобразования и массопереноса при росте кристаллов.

1. Гетерогенная смесь двух фаз, из которых первая фаза несущая (раствор или газ), а вторая присутствует в виде отдельных частиц различного диаметра, рассматривается при допущениях, принятых в [1, 2]. Образование зародышей может происходить как гомогенным, так и гетерогенным и вторичным путем. Вторичное зародышеобразование возникает за счет истирания кристаллов несущей фазой.

Введем в каждой точке объема, занятого смесью, объемные содержания фаз α_i , α_3 ($i = 1, 2$). Зародыши считаем самостоятельной фазой:

$$1 = \alpha_1 + \int_{r_3^+}^R f r dr + n_3 r_3, \quad \rho = \rho_1 + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f r dr + \rho_3,$$

где дисперсность характеризуется функцией $f(r)dr$ — число частиц в единице объема, размеры (объемы) которых находятся в $r - dr, r + dr$; индексы относятся: 1 — к несущей фазе, 2 — к дисперсной, 3 — к зародышам; r — объем частицы; ρ, ρ_1, ρ_2^0 — плотность всей смеси, несущей фазы, кристалла соответственно; n_3 — число зародышей в единице объема ($n_3 = f_3 r_3, \alpha_3 = r_3 n_3, \rho_3 = \rho_2^0 r_3 n_3$). Следуя [1], введем понятие r -фазы — совокупность частиц, размеры (объемы) которых находятся в интервале ($r - dr, r + dr$). Обозначим через $\psi(r)dr$ число зародышей, образовавшихся в единицу времени в единице объема от частиц, принадлежавших r -й фазе; через $I_3 = I_{31} + I_{3u}$ — число зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема; I_{31} — скорость гомогенного, гетерогенного зародышеобразования; I_{3u} — скорость вторичного зародышеобразования ($I_{3u} = \int_{r_3^+}^R \psi(r) dr$). Тогда уравнения сохранения масс несущей (r -й) фазы

зародышей и массы компонента в объеме τ примут вид

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 d\tau &= - \int_S \rho_1 v_1^n dS - \int_{\tau} \sum_r \rho_2^0 f \eta \Delta r d\tau - \int_{\tau} \rho_2^0 r_3 I_{31} d\tau, \\ \int_{\tau} \frac{\partial}{\partial t} [\rho_2^0 f r \Delta r] d\tau &= - \int_S (\rho_2^0 f r \Delta r) v_2^n(r) dS + \int_{\tau} \rho_2^0 r [f(r) \eta(r) - \\ &\quad - f(r + dr) \eta(r + \Delta r)] d\tau - \int_{\tau} \rho_2^0 r_3 \psi(r) \Delta r d\tau, \\ \int_{\tau} \frac{\partial}{\partial t} \rho_2^0 r_3 n_3 d\tau &= - \int_S \rho_2^0 r_3 n_3 v_3^n dS + \int_{\tau} [\rho_2^0 r_3 I_3 - \rho_2^0 f_3 \eta_3 r_3] d\tau, \\ \int_{\tau} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 c d\tau &= - \int_S \rho_1 c v_1^n dS - \int_{\tau} \left[\sum_r \rho_2^0 f \eta \Delta r - \rho_2^0 r_3 I_{31} \right] d\tau, \end{aligned}$$

где S — поверхность объема τ ; η — скорость изменения объема частицы; c — массовая концентрация вещества в растворе; v_i — скорость i -й фазы.

Применяя формулу Гаусса — Остроградского и переходя к пределу при $\Delta r \rightarrow 0$, получим дифференциальные уравнения баланса числа частиц, зародышей, сохранения массы несущей фазы и компонента

$$(1.1) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f + \operatorname{div}(f \mathbf{v}_2) + \frac{\partial}{\partial r} f \eta &= - \psi \frac{r_3}{r}, \\ \frac{\partial}{\partial t} n_3 + \operatorname{div}(n_3 \mathbf{v}_3) &= I_3 - f_3 \eta_3, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 + \operatorname{div} \rho_1 \mathbf{v}_1 = - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta dr - \rho_2^0 r_3 I_{31},$$

$$\rho_1 \frac{d_1 c}{dt} = (c - 1) \left[\int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta dr + \rho_2^0 r_3 I_{31} \right], \quad \frac{d_1}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_1^k \nabla^k.$$

Аналогично [1] получим уравнения сохранения импульсов фаз, записанные в дифференциальной форме:

$$(1.2) \quad \rho_1 \frac{d_1 \mathbf{v}_1}{dt} = - \alpha_1 \nabla P + \nabla^k \tau_1^k - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} dr - \rho_3 \mathbf{f}_{12}(r_3) + \rho_1 \mathbf{F}_1 -$$

$$- \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta (\mathbf{v}_{12} - \mathbf{v}_1) dr - \rho_2^0 r_3 I_{31} (\mathbf{v}_{12}(r_3) - \mathbf{v}_1);$$

$$(1.3) \quad \rho_2^0 f r \frac{D_2 \mathbf{v}_2}{Dt} = - f r \nabla P + \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} + \rho_2^0 f r \mathbf{F}_2 + \rho_2^0 f \eta (\mathbf{v}_{12}(r) - \mathbf{v}_2);$$

$$(1.4) \quad \rho_3 \frac{d_3 \mathbf{v}_3}{dt} = - \alpha_3 \nabla P + \rho_3 \mathbf{f}_{12}(r_3) + \rho_3 \mathbf{F}_3 + \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi(r) [\mathbf{v}_2(r) - \mathbf{v}_3] dr +$$

$$+ \rho_2^0 r_3 I_{31} (\mathbf{v}_{12}(r_3) - \mathbf{v}_3) - \rho_2^0 r_3 f_3 \eta_3 (\mathbf{v}_{12}(r_3) - \mathbf{v}_3),$$

$$\frac{D_2}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_2^k \nabla^k + \eta \frac{\partial}{\partial r}, \quad \frac{d_3}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_3^k \nabla^k$$

(полагалось, что при истирании частиц объема $\in (r - dr, r + dr)$ импульс r -й фазы не менялся, а фаза зародышей приобретала импульс $\rho_2^0 r_3 \mathbf{v}_2(r) \times \times \psi(r) dr$). Здесь $\mathbf{f}_{12}(r)$ — сила взаимодействия между несущей фазой и включением размера r (объема); \mathbf{F}_i — внешняя массовая сила, действующая на i -ю фазу ($i = 1, 2, 3$); $\mathbf{v}_{12}(r)$ — скорость несущей фазы на поверхности контакта фаз.

2. Примем гипотезу аддитивности основных термодинамических характеристик по массам фаз. Аналогично [1, 2] введем поверхностную составляющую внутренней энергии смеси, учитывающую поверхностный эффект:

$$\rho u = \rho_1 u_1 + \int_{r_3^+}^R (\rho_2^0 f r u_2 + f u_\sigma^1) dr + \rho_3 u_3,$$

$$\rho K = \frac{1}{2} \rho_1 v_1^2 + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f r \frac{v_2^2}{2} dr + \rho_3 \frac{v_3^2}{2},$$

где u , u_1 , $u_2(r)$ — удельные внутренние энергии всей смеси и несущей и r -й фазы соответственно; $u_\sigma^1 = 4\pi a^2 u_\sigma$; u_σ^1 , u_σ — поверхностные энергии, приходящиеся соответственно на одно включение и единицу поверхности; a — радиус частицы; u_3 — внутренняя энергия зародыша; K — кинетическая энергия смеси. Проводя рассуждения, аналогичные [1, 2], получим дифференциальные уравнения для внутренних энергий фаз и поверх-

ности раздела фаз

$$(2.1) \quad \rho_1 \frac{d_1 u_1}{dt} = \frac{\alpha_1 P}{\rho_1^0} \frac{d\rho_1^0}{dt} + \tau_1^{kl} e_1^{kl} + \int_{r_3^+}^R \kappa_1 \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12}(r) (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) dr + \\ + \kappa_1(r_3) \rho_3 \mathbf{f}_{12}(r_3) (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3) - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta \frac{(\mathbf{v}_{12} - \mathbf{v}_1)^2}{2} dr - \rho_2^0 I_{31} r_3 \frac{(\mathbf{v}_{13} - \mathbf{v}_1)^2}{2} - \\ - \nabla q_1 + \int_{r_3^+}^R [-\rho_2^0 f \eta x_{1(12)}(r) - q_{1\sigma}(r)] dr - \rho_2^0 r_3 I_{31} x_{1(12)}(r_3) - q_{1\sigma}(r_3) + \rho_1 Q_1;$$

$$(2.2) \quad \rho_2^0 f r \frac{D_2 u_2}{Dt} = f \frac{r}{\rho_2^0} P \frac{d}{dt} \rho_2^0 + \kappa_2 \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12}(r) (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) + \\ + \rho_2^0 f \eta \frac{(\mathbf{v}_{12} - \mathbf{v}_2)^2}{2} - \rho_2^0 f \eta x_{2(12)}(r) - q_{2\sigma} + \rho_2^0 f r Q_2;$$

$$(2.3) \quad f \frac{D_2 u_\sigma}{Dt} = f \eta \frac{2\sigma}{d} - \rho_2^0 f \eta x_{\sigma(12)}(r) + q_{1\sigma}(r) + q_{2\sigma}(r);$$

$$(2.4) \quad \rho_3 \frac{d_3 u_3}{dt} = \frac{P}{\rho_2^0} \alpha_3 \frac{d}{dt} \rho_2^0 + I_{31} A_{31} + \int_{r_3^+}^R \psi(r) A_{3u}(r) dr + \\ + \kappa_2(r_3) \rho_3 \mathbf{f}_{12}(r_3) (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3) + \rho_2^0 r_3 I_{31} \frac{(\mathbf{v}_{12}(r_3) - \mathbf{v}_3)^2}{2} - \\ - \rho_2^0 r_3 f_3 \eta_3 \frac{(\mathbf{v}_{12}(r_3) - \mathbf{v}_3)^2}{2} + \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi(r) \frac{(\mathbf{v}_2(r) - \mathbf{v}_3)^2}{2} dr + \\ + q_{1\sigma}(r_3) - \rho_2^0 r_3 I_{31} x_3 - \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi(r) x_{3u} dr,$$

где $x_{i(12)}(r)$ — потоки тепла от i -й фазы к веществу, терпящему превращение $1 \rightarrow 2$; $q_{i\sigma}(r)$ — потоки тепла от i -й фазы к поверхности раздела фаз; σ — поверхностное натяжение межфазной границы; x_3 , x_{3u} — потоки тепла, связанные с образованием зародышей различным способом (гомогенным, гетерогенным и вторичным путем); A_{31} , A_{3u} — работа образования зародыша, приходящаяся на одно включение из несущей фазы и за счет истирания соответственно; коэффициент $\kappa_i(r)$ показывает долю кинетической энергии смеси из-за силового взаимодействия между несущей фазой и частицами размера r , переходящую во внутреннюю энергию i -й фазы:

$$\left(\int_{r_3^+}^R [\kappa_1(r) + \kappa_2(r)] dr + \kappa_1(r_3) + \kappa_2(r_3) \right) = 1;$$

$\rho_1 Q_1$, $\rho_2^0 f r Q_2$ — мощности объемных источников тепла; a — радиус частицы.

Получим соотношение для субстанциональной производной полной энергии смеси $\rho E = \rho u + \rho K$

$$(2.5) \rho \frac{dE}{dt} = \rho_1 \frac{d_1 E_1}{dt} + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 j r \frac{d_2 E_2}{dt} dr + \int_{r_3^+}^R f \frac{d_2 E_\sigma^1}{dt} dr + \\ + \rho_3 \frac{d_3 E_3}{dt} + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta (E_2 - E_1) dr + \rho_2^0 r_3 J_{31} [E_3 - E_1] + \\ + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 r_3 \psi(r) \left[E_3 - \left(E_2 + \frac{E_\sigma^1}{\rho_2^0 r} \right) \right] dr.$$

Исходя из определения (2.5) и уравнений для составляющих энергии смеси (2.1)–(2.4) и импульсов (1.2)–(1.4), представим явное выражение для субстанциональной производной полной энергии смеси в виде

$$\rho \frac{dE}{dt} = \int_{r_3^+}^R - \rho_2^0 f \eta \left[u_1 + \frac{P}{\rho_1^0} - u_2 - \frac{P}{\rho_2^0} - \frac{2\sigma}{\rho_2^0 a} + x_{1(12)} + x_{2(12)} + x_{\sigma(12)} \right] dr - \\ - \rho_2^0 r_3 J_{31} \left[u_1 + \frac{P}{\rho_1^0} - u_3 - \frac{P}{\rho_2^0} - \frac{A_{31}}{\rho_2^0 r_3} + x_{1(12)}(r_3) + x_3 \right] + \\ + \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi \left[u_3 - \left(u_2 + \frac{u_\sigma^1}{\rho_2^0 r} \right) + \frac{A_{3u}}{\rho_2^0 r_3} - x_{3u} \right] dr - \nabla \alpha_1 P v_1 - \\ - \int_{r_3^+}^R \nabla (fr P v_2) dr - \nabla (\alpha_3 P v_3) + v_1^i \tau_1^{ij} v_1^j - \nabla q_1 + \rho_1 F_1 v_1 + \\ + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 r f F_2 v_2 dr + \rho_3 F_3 v_3 + \rho_1 Q_1 + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 fr Q_2 dr.$$

Из определения dE/dt следует, что изменение полной энергии смеси определяется только внешним воздействием. Тогда выражения в правой части — типа источников энергии — должны равняться нулю:

$$x_{1(12)} + x_{2(12)} + x_{\sigma(12)} = i_2 - i_1, \quad x_{1(12)}(r_3) + x_3 = u_3 + \frac{P}{\rho_2^0} + \frac{A_{31}}{\rho_2^0 r_3} - i_1, \\ x_{3u} = u_3 - \left(u_2 + \frac{u_\sigma^1}{\rho_2^0 r} \right) + \frac{A_{3u}}{\rho_2^0 r_3}.$$

Работа образования зародыша из гомогенной фазы на поверхностях (пылинок, примесях) равна соответственно [3]

$$A_{31(\text{гом})} = \frac{\sigma_4 \pi a_3^2}{3}, \quad A_{31(\text{гет})} = \frac{\sigma_4 \pi a_3^2}{3} [2(1 - \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos \theta)],$$

где θ — краевой угол. Конкретизация модели требует определения энергий $x_h(ij)$. Эти соотношения будем постулировать

$$x_{1(12)}(r) = x_{2(12)}(r) = 0, \quad r \in [r_3, R], \quad x_{\sigma(12)} = i_2 - i_1, \quad r \neq r_3,$$

$$x_3 = \begin{cases} i_3 - i_1 - \frac{\sigma}{\rho_2^0 a_3} & \text{для гомогенного,} \\ i_3 - i_1 + \frac{\sigma}{\rho_2^0 a_3} \left[\frac{2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta - 8}{4} \right] & \text{для гетерогенного зародышеобразования.} \end{cases}$$

3. Примем $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2(r) = 0$, $r \in [r_3, R]$, $v_{12}(r) = v_2(r)$, $q_{i\sigma} = \frac{4\pi a^2 \rho_1^0 (T_1 - T_\sigma)}{r}$, тогда система уравнений, описывающая взаимодействие двухфазной полидисперсной смеси с учетом роста и образования зародышей, имеет вид

$$(3.1) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 + \operatorname{div} \rho_1 \mathbf{v}_1 &= - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta dr - \rho_2^0 I_{31} r_3, \\ \frac{\partial}{\partial t} f + \operatorname{div} f \mathbf{v}_2 + \frac{\partial}{\partial r} f \eta &= - \frac{\psi}{r} r_3, \\ \rho_1 \frac{d_1 c}{dt} &= (c - 1) \left[\int_{r_3^+}^S \rho_2^0 f \eta dr + \rho_2^0 r_3 I_{31} \right], \\ \rho_2^0 r_3^2 \left[\frac{\partial}{\partial t} f_3 + \operatorname{div} f_3 \mathbf{v}_3 \right] &= \rho_2^0 r_3 I_3 - \rho_2^0 f_3 \eta_3 r_3, \\ \rho_1 \frac{d_1 \mathbf{v}_1}{dt} &= - \alpha_1 \nabla P + \nabla^k \tau_1^k - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} dr - \rho_3 \mathbf{f}_{12}(r_3) + \rho_1 \mathbf{F}_1 - \\ &\quad - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) dr - \rho_2^0 I_{31} r_3 (\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1), \\ \rho_2^0 f r \frac{D_2 \mathbf{v}_2}{Dt} &= - f r \nabla P + \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} + \rho_2^0 f r \mathbf{F}_2, \\ \rho_3 \frac{d_2}{dt} \mathbf{v}_3 &= - \alpha_3 \nabla P + \rho_3 \mathbf{f}_{12} + \rho_3 \mathbf{F}_2(r_3) + \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi(r) [\mathbf{v}_2(r) - \mathbf{v}_3] dr, \\ \rho_1 \frac{d_1 u_1}{dt} &= \frac{\alpha_1 P}{\rho_1^0} \frac{d}{dt} \rho_1^0 + \tau_1^{kl} e_1^{kl} + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) dr + \\ &\quad + \rho_3 \mathbf{f}_{12}(r_3) (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3) - \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2}{2} dr - \rho_2^0 I_{31} r_3 \frac{(\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1)^2}{2} - \\ &\quad - \nabla q_1 - \int_{r_3^+}^R 4\pi a^2 f \beta_1 (T_1 - T_\sigma) dr - 4\pi a^2 n_3 \beta_1 (T_1 - T_\sigma) + \rho_1 Q_1, \\ \rho_2^0 f r \frac{D_2 u_2}{Dt} &= \frac{\alpha_2 P d}{\rho_2^0 dt} \rho_2^0 - 4\pi a^2 f \beta_2 (T_2 - T_\sigma) + \rho_2^0 f r Q_2, \\ f \frac{D_2 u_3}{Dt} &= f \eta \frac{2\sigma}{a} + 4\pi a^2 \beta_1 f (T_1 - T_\sigma) + 4\pi a^2 f \beta_2 (T_2 - T_\sigma) - \rho_2^0 f \eta (i_2 - i_1), \end{aligned}$$

$$\rho_3 \frac{d_3}{dt} u_3 = \alpha_3 \frac{P}{\rho_2^0} \frac{d}{dt} \rho_2^0 + \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi \frac{(v_2 - v_3)^2}{2} dr + 4\pi a_3^2 n_3 \beta_1 (T_1 - T_3) +$$

$$+ \rho_2^0 r_3 I_{31} \frac{2\sigma}{\rho_2^0 a_3} - \rho_2^0 r_3 I_{31} [i_3 - i_1] - \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \left[u_3 - \left(u_2 + \frac{u_\sigma^1}{\rho_2^0 r} \right) \right] \psi dr + \rho_3 Q_3.$$

4. Из гипотезы аддитивности следует аддитивность энтропии смеси

$$\rho S = \rho_1 S_1 + \int_{r_3^+}^R [\rho_2^0 f r S_2 + f S_\sigma^1] dr + n_3 S_3^1 (S_3^1 = \rho_2^0 r_3 S_3).$$

Используя соотношения Гиббса, имеющие вид

$$\rho_1 \frac{d_1 S_1}{dt} = \frac{\rho_1}{T_1} \frac{d_1}{dt} u_1 + \rho_1 \frac{P}{T_1} \frac{d_1}{dt} \frac{1}{\rho_1^0} - \frac{\mu_{1c}}{T_1} \frac{dc_{1c}}{dt} - \frac{\mu_{1p}}{T_1} \frac{dc_{1p}}{dt},$$

$$\rho_2^0 f r \frac{d_2 S_2}{dt} = \rho_2^0 f \frac{r}{T_2} \frac{d_2 u_2}{dt} + \rho_2^0 f \frac{r}{T_2} \frac{d_2}{dt} \frac{1}{\rho_2^0},$$

$$f \frac{d_2 S_\sigma^1}{dt} = \frac{f}{T_\sigma} \frac{d_2 u_\sigma^1}{dt} - f \frac{\sigma}{T_\sigma} d4\pi a^2, \quad n_3 \frac{d_3 S_3^1}{dt} = \frac{n_3}{T_3} \frac{d_3 u_3^1}{dt} - n_3 \frac{\sigma}{T_3} d4\pi a^2$$

(где μ_{ik} — химический потенциал k -го компонента в несущей фазе; c_{1c} , c_{1p} — массовые концентрации компонента и растворителя (ради простоты положили, что в фазовом переходе принимает участие только один компонент)), и уравнения притоков тепла и сохранения компонентов (2.1)–(2.4), (1.1), (3.1), запишем явное выражение для субстанциональной производной энтропии смеси

$$(4.1) \quad \frac{DS}{Dt} = \left[-\frac{1}{T_1} \nabla q_1 + \rho_1 \frac{Q_1}{T_1} + \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \frac{r Q_2}{T_2} dr + \rho_3 \frac{Q_3}{T_3} \right] +$$

$$+ \frac{1}{T_1} \tau^{hl} e_1^{hl} + \frac{1}{T_1} \left[\int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f r f_{12} (v_1 - v_2) dr + \rho_3 f_{12}(r_3) (v_1 - v_3) \right] +$$

$$+ \left[\int_{r_3^+}^R q_{1\sigma} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_1} \right) dr + q_{1\sigma}(r_3) \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) + \int_{r_3^+}^R q_{2\sigma} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_2} \right) dr \right] +$$

$$+ \int_{r_3^+}^R \rho_2^0 f \eta \left[\frac{\mu_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1c} c_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1p} c_{1p}}{T_1} + \frac{i_1}{T_\sigma} - \frac{i_2}{T_\sigma} + S_2 - S_1 - \frac{(v_2 - v_1)^2}{2T_1} \right] dr +$$

$$+ \rho_2^0 r_3 I_{31} \left[\frac{\mu_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1c} c_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1p} c_{1p}}{T_1} + \frac{i_1}{T_3} - \frac{i_3}{T_3} + S_3 - S_1 - \frac{(v_3 - v_1)^2}{2T_1} \right] +$$

$$+ \rho_2^0 r_3 \int_{r_3^+}^R \psi(r) \left\{ \left[S_3 - \left(S_2 + \frac{S_\sigma^1}{\rho_2^0 r} \right) \right] - \left[\frac{u_3}{T_3} - \left(u_2 + \frac{u_\sigma^1}{\rho_2^0 r} \right) \right] + \frac{1}{2T_3} (v_2 - v_3)^2 \right\} dr.$$

Первое слагаемое в (4.1) (выражение в первой квадратной скобке) определяет приращение энтропии смеси за счет притока энтропии извне из-за обмена с внешней средой, остальные определяют приращение энтропии смеси за счет внутренних необратимых процессов внутри фазы или между фазами (всегда неотрицательные) и представляют сумму произведений термодинамических сил на термодинамические потоки.

В качестве потоков принято: $J^{kl} = \tau_1^{kl}$ — поток вязких напряжений; $J^F = \mathbf{f}_{12}$ — поток силы механического взаимодействия между фазами; $J^{i\sigma} = q_{i\sigma}$ — поток тепла от i -й фазы к поверхности раздела фаз; $J_{12}(r) = \rho_2^0 f \eta dr$ — поток массы из несущей фазы в r -ю; $J_{13} = \rho_2^0 r_3 J_{31}$ — поток массы из несущей фазы в фазу зародышей; $J_{23} = \rho_2^0 r_3 \psi dr$ — поток массы из r -й фазы в фазу зародышей. Перечислим движущие силы: $X^{kl} = e^{kl}/T_1$ — приведенный тензор скоростей деформаций несущей фазы; $X^F = [\mathbf{v}_2(r) - \mathbf{v}_1]$ — движущая сила, возникающая из-за несовпадения скоростей фаз; $X^{ij} = (1/T_j - 1/T_i)$ ($i = 1, 2, j = \sigma, z$) — движущая сила, возникающая из-за температурной неравновесности между j -й и i -й фазой;

$$(4.2) \quad X_{12} = \frac{\mu_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1c}c_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1p}c_{1p}}{T_1} + \frac{i_1}{T_\sigma} - \frac{i_2}{T_\sigma} + S_2 - S_1 - \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2}{2T_1}$$

— движущая сила массопереноса вещества из несущей фазы в r -ю;

$$(4.3) \quad X_{13} = \frac{\mu_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1c}c_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{1p}c_{1p}}{T_1} + \frac{i_1}{T_3} - \frac{i_3}{T_3} + S_3 - S_1 - \frac{(\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1)^2}{2T_1}$$

— движущая сила перехода вещества из несущей фазы в фазу зародышей;

$$(4.4) \quad X_{23} = [S_3 - \bar{S}_2] - \frac{[u_3 - \bar{u}_2]}{T_3} + \frac{1}{2T_2} (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3)^2$$

$$\left(\bar{S}_2 = S_2 \frac{\rho_2^0 r + S_1^0}{\rho_2^0 r}, \quad \bar{u}_2 = u_2 \frac{\rho_2^0 r + u_1^0}{\rho_2^0 r} \right)$$

— движущая сила перехода вещества из r -й фазы в фазу зародышей (вторичное зародышеобразование).

Введем обозначения $\Theta_{is} = |(T_i - T_s)/T_s|$, $\Theta_{i\sigma} = |(T_i - T_\sigma)/T_\sigma|$, где T_s — температура насыщения. В случае достаточно малых отклонений температур фаз T_i ($i = 1, 2$) от температуры насыщения T_s ($\Theta_{is} \ll 1$, $\Theta_{i\sigma} \ll 1$) линеаризованные относительно отклонений от состояния равновесия уравнения состояния фаз имеют вид

$$(4.5) \quad i_1 = i_{2s} + \Delta h + C_1(T_1 - T_s), \quad i_2 = i_{2s} + C_2(T_2 - T_s).$$

Подставляя (4.5) в выражения для движущих сил (4.2), (4.3), пренебрегая членами выше первого порядка малости относительно Θ_{ij} и учитывая также соотношения [4]

$$i_1 - T_1 S_1 = c_{1c} \mu_{1c} + c_{1p} \mu_{1p}, \quad i_2 - T_2 S_2 = \mu_{2s}, \\ i_3 - T_3 S_3 = \frac{\sigma 4 \pi a^2}{\rho_2^0 r} + \mu_{3s}, \quad \bar{i}_2 - T_2 \bar{S}_2 = \frac{\sigma 4 \pi a^2}{\rho_2^0 r} + \bar{\mu}_{2s},$$

представим движущие силы роста и образования кристаллов в виде

$$(4.6) \quad X_{12} = \left[\frac{\mu_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_{2c}}{T_2} \right] + \left[\Delta h \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_1} \right) + i_{2s} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] - \\ - \left[\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2}{T_1} \right];$$

$$(4.7) \quad X_{13} = \left[\frac{\mu_{1c}}{T_1} - \frac{\mu_3}{T_3} - \frac{\sigma_4 \pi a_c^2}{T_3 \rho_2^0 r_3} \right] + i_1 \left[\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right] - \left[\frac{(v_3 - v_1)^2}{2T_1} \right];$$

$$(4.8) \quad X_{23} = \left[\frac{\bar{\Phi}_2}{T_2} - \frac{\bar{\Phi}_3}{T_3} \right] + i_2 \left[\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right] + \left[\frac{1}{2T_3} (v_2 - v_3)^2 \right] + \\ + \left[\frac{1}{\rho_2^0 r_3} \frac{2}{3} \frac{(a - a_3)}{a T_2} \sigma_4 \pi a_3^2 \right],$$

где
$$\bar{\Phi}_2 = \bar{\mu}_2 + \frac{\sigma_4 \pi a^2}{\rho_2^0 r}; \quad \bar{\Phi}_3 = \mu_3 + \frac{\sigma_4 \pi a_3^2}{\rho_2^0 r_3}.$$

Отличие (4.6) от общепринятого выражения для движущей силы массопереноса определяется наличием двух последних членов, обусловленных температурной и скоростной неравновесностью фаз. В силу малости массы зародышей различием температур T_3 и T_1 , скоростей v_3 и v_1 можно пренебречь, тогда соотношение X_{13} совпадает с выражением для движущей силы зародышеобразования (гомогенного, гетерогенного), полученным в [5], и записывается в виде

$$X_{13}^* = \mu_{1c} - \mu_3 - \frac{\sigma_4 \pi a_3^2}{\rho_2^0 r_3}.$$

Эмпирически определено, что вторичное зародышеобразование зависит от скоростей обтекания, силы поверхностного натяжения, температуры раствора, что соответствует соотношению (4.8).

Поступила 18 IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Кольцова Э. М. Уравнения термогидромеханики двухфазной полидисперсной среды с фазовыми переходами при непрерывном расщеплении частиц по размерам.—ПМТФ, 1978, № 1.
2. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
3. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. М.: изд. Моск. ун-та, 1972.
4. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

УДК 539.893 : 62—988

САМОЗАПОЛНЯЮЩИЙСЯ СОСУД ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В. Н. Ахлюстин
(Челябинск)

Рассмотрим схему сосуда в сильно упрощенном виде, т. е. будем считать его многослойным шаром [1], состоящим из очень тонких слоев, например стальных, между которыми находятся прослойки из легкоплавкого вещества, в частности свинца. Причем свинцовые прослойки занимают малую часть шара (фиг. 1, где 1 — стальной слой, 2 — свинцовая прослойка, 3 — клапан).

Предполагаем, что стальные слои способны к термическому расширению, растяжению, но несжимаемы (имеют коэффициент Пуассона $\mu =$