

УДК 621.175

## СПОНТАННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПАРА И ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

*А. Г. Сутугин*

Работа представляет собой обзор развития теории спонтанной конденсации пара, экспериментальных исследований этого явления и применений результатов теории для расчетов процессов образования конденсационных аэрозолей. Подробно рассмотрен вопрос о трудностях вычисления свободной энергии образования зародышей новой фазы, особое внимание уделено проблеме вклада внешних степеней свободы в свободную энергию. Освещен вопрос о существовании предельного пересыщения. Критически изложены существующие методы исследования спонтанной конденсации и результаты, полученные этими методами. Библиография — 191 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	466
II. Современное состояние теории спонтанной конденсации . . . . .	167
III. Методы расчета образования конденсационных аэрозолей . . . . .	178
IV. Экспериментальные исследования образования конденсационных аэрозолей . . . . .	181

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс спонтанной (гомогенной) конденсации пара, впервые рассмотренной еще Гиббсом, в последние годы привлекает все большее внимание специалистов, работающих в различных областях науки и техники. Спонтанная конденсация имеет место в некоторых важных технологических процессах, в порошковой и вакуумной металлургии, в соплах ракет и сверхзвуковых аэродинамических труб. Результаты, получаемые при изучении конденсации пара, важны для понимания механизма других фазовых переходов первого рода, протекающих при отвердевании сплавов, кипении и кавитации, кристаллизации полимеров, девитрификации стекол, расслоении фаз на спинодали; важны для теории уравнивания состояния газов. Число работ, посвященных этой проблеме, растет и, вместе с этим, растет число взглядов на коренные вопросы теории, такие как определение свободной энергии образования зародышей, accommodation молекул на поверхности зародышей, влияние ассоциации конденсирующегося пара. Публикуемые главным образом за рубежом литературные обзоры по этому вопросу, как правило, необъективно освещают некоторые его аспекты. За последние два десятилетия появились новые экспериментальные методы изучения спонтанной конденсации, но результаты этих исследований в обзорной литературе освещены недостаточно. Между тем, практика требует создания теоретических методов расчета, позволяющих предсказывать ход процесса формирования спектра распределения частиц по размерам в конденсационных аэрозолях, поскольку лишь при условии создания таких методов возможно сознательное управление этим процессом. Критическому изложению современных теорий спонтанной конденсации, экспериментальных методов иссле-

дования, соотношению между теорией и экспериментом, а также методам расчета макроскопической картины формирования аэрозоля посвящен настоящий обзор.

## II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ СПОНТАННОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Созданная Фольмером<sup>1</sup>, Фаркашем<sup>2</sup>, Беккером и Дерингом<sup>3</sup>, а в наиболее стройной и завершенной форме Зельдовичем<sup>4,5</sup> и Френкелем<sup>6,7</sup>, теория спонтанного зародышеобразования в пересыщенном паре давно стала классической и описана во многих обзорах и монографиях<sup>8-10</sup>. Эта теория базируется на предложенной впервые Сциллардом и Фаркашем<sup>2</sup> модели, согласно которой пересыщенный пар состоит из смеси одиночных молекул и молекулярных агрегатов-кластеров (clusters), которые могут рассматриваться, согласно Френкелю, как зародыши новой фазы. В настоящем обзоре термин «зародыш» будет принят лишь для обозначения агрегатов закритической величины, т. е. такой, при которой агрегаты устойчивы и вероятность их роста превышает вероятность испарения. Согласно общей теории термодинамических флуктуаций, число агрегатов экспоненциально уменьшается с возрастанием свободной энтальпии их образования  $\Delta G$ . В ненасыщенном паре зависимость  $\Delta G$  от размера агрегата является монотонно убывающей, в перенасыщенном паре она имеет минимум, соответствующий размеру критического кластера. В классической теории для вероятности  $W_g(t)$  нахождения кластера в момент  $t$  в некоторой точке оси  $g$  ( $g$  — число молекул в зародыше) может быть записано уравнение марковского процесса:

$$\frac{dW_g(t)}{dt} = \alpha_{g-1}W_{g-1}(t) - (\alpha_g + \beta_g)W_g(t) + \beta_{g+1}W_{g+1}(t) \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы скорости реакций  $A_g + A_1 \rightarrow A_{g+1}$  и  $A_{g+1} \rightarrow A_g + A_1$ ,  $A_g$  и  $A_1$  — кластер из  $g$  молекул и одиночная молекула. В условиях равновесия:

$$\beta_g = \alpha_{g-1}W_{g-1}^0/W_g^0 \quad (2)$$

Здесь  $W_g^0 = c_1 \exp(-\Delta G_g^0/kT)$ ,  $\Delta G_g^0$  — равновесное значение свободной энтальпии образования агрегата,  $c_1$  — концентрация молекул. Подстановкой значений  $W$  и  $\beta$ , а также заменой конечных разностей  $\alpha_{g+1} - \alpha_g$  и  $\beta_{g+1} - \beta_g$  дифференциалами, уравнение (1) преобразуется в:

$$\frac{\partial W(g,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left\{ \alpha_g \frac{\partial W(g,t)}{\partial g} + \alpha_g \frac{W(g,t)}{kT} \frac{\partial (\Delta G_g)}{\partial g} \right\} \quad (3)$$

В сущности, это уравнение Фоккера — Планка для диффузии агрегатов вдоль оси  $g$ . Впервые оно было выведено Френкелем. Для нахождения числа агрегатов, достигающих надкритического размера в единицу времени,  $J$ , предполагается, что процесс происходит стационарно, т. е. величина  $c_1$  поддерживается постоянной, а кластеры удаляются из системы, когда их размер превысит критический  $g^*$ . В этом случае

$$\alpha_g \frac{\partial W(g)}{\partial g} + \alpha_g \frac{W(g)}{kT} \frac{\partial (\Delta G_g)}{\partial g} = -J \quad (4)$$

Различные авторы решали это уравнение и получили результат, который в общем виде может быть представлен в виде:

$$J = 4\pi r^{*2} (p/\sqrt{2\pi mkT}) c_1 Z \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (5)$$

Здесь  $p/\sqrt{2\pi mkT}$  — число столкновений молекул пара с единицей площади поверхности кластера,  $p$  — давление и  $m$  — масса молекулы пара,  $Z$  — неравновесный фактор Зельдовича —  $Z = (\Delta G^*/3\pi kTg^{*2})^{1/2}$ .

Этот фактор имеет величину порядка  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  и характеризует степень отклонения концентрации кластеров от равновесного значения. Различные выражения для  $J$  приведены в таблице.

ТАБЛИЦА

## Уравнения скорости зародышеобразования\*

$J = a_c N^{3/2} (p/R)^2 (2M \sigma/\pi)^{1/2} \exp [(-16 \sigma^3 M^2 / 3 k p^2 R^2 T^2 \ln^2 s)] \equiv$ $\equiv A_\Phi \exp (-\Delta C_\Phi / kT) \equiv J_\Phi$	1, 5, 7, 12
$J = g^{*2/3} Z_\Phi$	3
$J = a_c (2M \sigma / N \pi)^{1/2} (p_0 / kT)^2 \rho^{-1} g^{*-2/3} \exp [(-\Delta H_\Phi / kT)(1 - 3g^{*-3/2} + 2g^{-1*})]$	13
$J = A \exp [(-\Delta G_\Phi / kT)(1 - 2 \sqrt[3]{4} g^{*-2/3} + 4g^{*-1})]$	14
$J = a_c N p (2\pi M kT)^{-1/2} (4\pi d^2 c^2) (kTN/\pi M)^{1/2} \exp (-\Delta C_\Phi / kT)$	11
$J = K \exp (-\Delta G_\Phi / kT) \sinh (-\alpha g^{*1/3} / 3kT), \alpha g^{2/3} = 4\pi r^* \sigma, K$ — множитель, включающий константу скорости реакции, $A_g + A_1 \rightarrow A_{g+1}$	15
$J = J_\Phi / S$	16
$J = J_\Phi \cdot Q_t Q_r / c$	17
$J = J_\Phi Q_t Q_r (c_e / q_t)^2 / c$	18
$J = J_\Phi (Q_t Q_r / c) (2\pi^* g)^{-1/2} e^{-5}$	19
$J = J_\Phi (Q_t Q_r / c) e^3 (2\pi g^*)^{-1/2} S^{-1}$	20
$J = J_\Phi (Q_t Q_r / c) (c / q_t)^2 (q^{*4} / S)$ для моноатомных молекул	21
$J = J_\Phi (Q_t Q_r / c) (c / q_t q_r)^{1/2} (q^{*4} / S)$ для пара, состоящего из линейных многоатомных молекул	21
$J = J_\Phi (Q_t Q_r / c) (c / q_t q_r) (q^{*4} / S)$ для нелинейных молекул	21

\* Обозначения:  $\rho$  — плотность жидкости,  $r^*$  — радиус критического зародыша,  $c$  — концентрация молекул пара,  $c_e$  — равновесная концентрация молекул пара,  $a_c$  — вероятность прилипания,  $M$  — молекулярный вес,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $N$  — число Авогадро,  $q_t$  и  $q_r$  — трансляционная и вращательная суммы по состояниям для молекул пара,  $Q_t$  и  $Q_r$  — те же суммы для критических агрегатов,  $d$  — диаметр молекулы пара.

Как видно из приведенных в таблице уравнений,  $J$  чрезвычайно сильно зависит от величины пересыщения  $S$ . Поэтому имеет смысл говорить о величине «критического пересыщения», т. е. такого пересыщения, при котором скорость зародышеобразования становится заметной. Обычно под критическим понимается пересыщение, которому соответствует скорость образования зародышей  $1 \text{ см}^{-3} \text{сек}^{-1}$ . Для паров воды, насыщенных

при комнатной температуре, изменение пересыщения вблизи критического значения на 15% вызывает изменение  $I$  в  $\approx 10^3$  раз, что дает возможность находить  $S_{кр}$  из сравнительно грубых определений концентрации образующегося на опыте аэрозоля. Фольмер и Флад<sup>22</sup> получили для величины критического пересыщения выражение

$$\lg S_{кр} = \sqrt{\frac{1,44}{\lg A}} \left( \frac{M}{\rho} \right) \left( \frac{\sigma}{T} \right)^3 \quad (6)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель уравнения (5) для скорости зародышеобразования.

Ключевым моментом теории является определение свободной энтальпии образования кластера. В классической теории считается, что  $\Delta G$  может быть представлена в виде суммы двух членов — объемного и поверхностного:

$$\Delta G = Ag = Bg^{2/3} \quad (7)$$

Здесь  $A = kT \ln S$ ,  $S = p/p_0$ ,  $p_0$  — равновесное давление пара при данной температуре,  $Bg^{2/3} = 4\pi r^2 \sigma$  (8),  $\sigma$  — поверхностное натяжение, причем считается, что кластеру присущи макроскопические значения поверхностного натяжения и плотности  $\rho$ . Последнее предположение многократно подвергалось критике. Попытки вычислить  $\Delta G$  без априорного принятия значений  $\sigma$  и  $\rho$  для вещества зародыша можно разделить на две основные группы. В первой группе авторы пытались выразить  $\sigma$  и  $\rho$  в функции размера зародышей, а во второй — делались различные подходы, имеющие целью рассчитать  $\Delta G$  без априорной посылки о возможности разделения этой величины на объемный и поверхностный вклады.

Из сформулированной Гиббсом теории межфазной границы логически вытекает, что поверхностное натяжение должно зависеть от кривизны поверхности раздела фаз<sup>23</sup>. Кеннан<sup>24</sup> привел аргументы, обосновывающие монотонное убывание  $\sigma$  при увеличении положительной кривизны поверхности. Количественное выражение для зависимости  $\sigma = f(r)$ , где  $r$  — радиус жидкой капли, впервые было получено Толменом<sup>25</sup>, который скомбинировал основное уравнение теории Гиббса с уравнением Гиббса — Келвина, связывающим равновесное давление пара над каплей с кривизной поверхности. Пренебрегая членами, содержащими  $1/r$  в степени  $>1$ , Толмен получил следующие выражения:

$$\sigma/\sigma_0 = 1/[1 + 2(\delta/r)] \quad (9)$$

где  $\delta$  — величина порядка межатомного расстояния;  $\sigma_0$  — натяжение плоской поверхности.

Кирквуд и Бафф<sup>26</sup> указали на неточность в рассуждениях Толмена, связанную с идентификацией давления в микроскопической капле  $p'$  с давлением в макроскопическом объеме жидкости и рассчитали зависимость  $p'(r)$  с помощью статистической теории Кирквуда, согласно которой давление в жидкости определяется силами межмолекулярного взаимодействия, описываемыми уравнением Леннарда — Джонса<sup>27</sup>. Учитывая лишь попарное взаимодействие ближайших соседей, Кирквуд и Бафф получили тот же результат, что и Толмен<sup>25</sup>. Еще более строгий вывод выражения (9) дал Хилл<sup>28</sup>. Однако, как указали Бафф и Кирквуд<sup>29</sup>, односторонний учет зависимости  $\sigma(r)$  не может улучшить теорию, ибо необходимо учитывать и изменение плотности капли при уменьшении размера, обусловленное тем, что толщина гиббсовского межфазного слоя становится соизмеримой с радиусом капли. Плезнер<sup>29</sup> рассчитал поверхностное натяжение и радиальное распределение плотности в зародышах, имеющих размер в 3—25 раз превышающий размер молекулы. При этом

для описания поведения в капле Плезнер использовал уравнение состояния Тонка<sup>31</sup> для твердых сфер, обладающих потенциалом притяжения, обратно пропорциональным шестой степени расстояния. Результат Плезнера поразителен — поверхностное натяжение таких капелек не зависит от размера и составляет  $\approx \sigma_0/3$ . Если вспомнить, что множитель  $\exp(-\Delta G^*/kT)$  обычно вблизи критического пересыщения имеет величину  $\approx e^{-50}$ , то изменение поверхностного натяжения втрое означает увеличение скорости зародышеобразования в  $\sim 10^{15}$  раз. Полученная Плезнером независимость  $\sigma$  от кривизны означает, что в некотором диапазоне размеров должно происходить резкое уменьшение  $\sigma$  с уменьшением  $r$ . Поскольку экспериментально зависимость  $\sigma(r)$  не обнаружена вплоть до значений кривизны  $10^6 \text{ см}^{-1}$ , этот диапазон должен быть довольно узким. Все это представляется маловероятным. Интересно, что, согласно Плезнеру, для очень мелких капелек даже в их центре не достигается плотность, присущая макроскопическим объемам жидкости.

Щербаков<sup>32, 33</sup> указал, что избыток свободной энергии в очень мелких каплях относится ко всему объему капли, а не только к ее поверхности. Он нашел также, что простая подстановка зависимости  $\sigma(r)$  в уравнение Кельвина не может привести к правильному результату и что необходимо ввести в это уравнение член, содержащий  $d\sigma/dr$ . Эту точку зрения высказывали как Келвин, так и Гиббс, но их мнение базировалось лишь на интуитивных соображениях. В теории Щербакова поверхностное натяжение рассматривается как величина, разная избытку свободной энергии, отнесенному к единице площади поверхности капли. Полученное Щербаковым для определенной таким образом величины  $\sigma$  выражение имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \left( 1 - \frac{2}{kr} + \frac{2}{k^2 r^2} \right) \quad (10)$$

где  $(1/k \approx 0,2 \div 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ см})$ . Из-за возрастающего с уменьшением  $r$  третьего члена функция  $\sigma(r)$  имеет минимум и при очень малых  $r$  возрастает при уменьшении размера. Этот результат расходится как с результатами работ<sup>25–30</sup>, так и с выводом, полученным недавно Белманом<sup>34</sup> при обобщении теории уравнения состояния Майера — Борна — Фукса<sup>35</sup> на случай системы, содержащей межфазную границу произвольной кривизны.

Монотонно убывающую зависимость  $\sigma(r)$  предсказывает также развитая Каном и Хиллиардом<sup>36, 37</sup> и Хартом<sup>38</sup> теория поверхностного натяжения, в основе которой лежит соображение, что плотность свободной энергии является функцией концентрации и градиента концентрации молекул. Величина  $\Delta G$  может быть вычислена в этой теории и без введения поверхностного натяжения по формуле:

$$\Delta G = \int_V [f_0(c) + k(\nabla c)^2] dV \quad (11)$$

где  $\nabla c$  — градиент концентрации молекул,  $f_0(c)$  — свободная энергия Гельмгольца на одну молекулу. На спинодали, т. е. линии на диаграмме состояний, уравнение которой, согласно Гиббсу, имеет вид:

$$dP dV + dT dS + \sum dN d\mu = 0 \quad (12)$$

$\Delta G$  обращается в нуль. При приближении к спинодали, согласно этой теории, поверхность кластеров становится диффузной, а их радиус стремится к бесконечности. При низких пересыщениях теория Кана — Хиллиарда — Харта предсказывает<sup>38</sup> скорость зародышеобразования, близкую к той, которая получается из классической теории. В последние годы эта теория получила дальнейшее развитие<sup>39–42</sup>, причем Харт<sup>40</sup> пришел к

весьма важному выводу. Дело в том, что в гиббсовской теории поверхностного натяжения величина  $\sigma$  инвариантна по отношению к положению межфазной границы в переходной области между фазами. Для искривленной поверхности эта инвариантность не соблюдается, и вычисленная величина  $\sigma$  зависит от выбора положения границы фаз. В этом случае  $\sigma$  находят из условий  $d\sigma/dR=0$ , где  $R$  — радиальная координата. Харт установил, что в определенных условиях функция  $\sigma(R)$  может не иметь минимума, т. е. свободную энтальпию зародыша не всегда можно разделить на объемный и поверхностный члены.

В теории Кана — Хиллиарда — Харта принимается, что изменения концентрации молекул малы на расстояниях, близких к величине радиуса действия межмолекулярных сил. Это допущение подвергли критике Хирс и Паунд<sup>43</sup>.

Рид<sup>44</sup> вычислил химический потенциал молекулярного агрегата, содержащего до 8 молекул, рассчитав суммы по состояниям агрегатов, рассматривая их как многоатомные молекулы. При этом он принимал, что в агрегате имеет место описываемое уравнением Леннарда — Джонса взаимодействие между ближайшими соседями. К более крупным агрегатам теория Рида применима с большим трудом из-за увеличения объема расчетов. В теории Рида можно лишь оценить влияние наличия изомерных конфигураций агрегатов, состоящих из одинакового числа молекул, на их равновесную концентрацию. Килпатрик и Катсура<sup>45</sup> разработали метод вычисления вириальных коэффициентов паров, содержащих агрегаты, состоящие из нескольких (до 10) молекул. Это дает возможность вычислить равновесные значения свободной энтальпии образования таких агрегатов. Бенсон и Шатлуорт<sup>46</sup> рассчитали свободную энтальпию кластера, содержащего 13 молекул, считая, что молекулы в зародыше плотно упакованы и учитывая лишь попарное взаимодействие ближайших соседей.

Учитывая успешное развитие работ, посвященных проблеме многих тел (см. например<sup>47</sup>), можно ожидать появления модели зародыша, которая включала бы учет не только взаимодействия ближайших соседей.

В последние годы обширную дискуссию вызвал вопрос о вкладе внешних степеней свободы кластера и его свободную энтальпию. Впервые этот вопрос был затронут Френкелем<sup>48</sup>. Указав, что результат, который дает теория зародышеобразования без учета вклада вращательного и поступательного движения кластера в величину  $\Delta G$ , лишен физического смысла, Френкель принял, что для учета этого вклада достаточно исключить 6 внутренних степеней свободы. С этой целью он заменил в выражении для  $\Delta G$  (7)  $g$  на  $g-2$ . Исключение шести внутренних степеней свободы с целью учета внешних представляется вполне логичным, однако для этого было бы достаточным заменить  $g$  на  $g-2$  лишь в первом, объемном члене выражения (7). Френкель не привел никаких аргументов для пояснения причин, побудивших его произвести такую замену в обоих членах; между тем такая замена практически не изменяет величину  $\Delta G$ , тогда как замена только в объемном члене означала бы увеличение скорости зародышеобразования в  $\approx 10^{20}$  раз.

Родебаш<sup>17</sup>, рассматривая вопрос об абсолютной энтропии образования кластеров, также пришел к выводу о необходимости учета внешних степеней свободы, но в дальнейшем<sup>40</sup> заключил, что этот вклад автоматически учтен классической теорией. Адамс и Бенд<sup>50</sup> учли вклад трансляционных степеней свободы, пренебрегая вращательными. Как указал Курт<sup>18</sup>, при введении в статистическую сумму множителя, учитывающего внешние степени свободы, необходимо одновременно исключить 6 колебательных степеней. Введение поправки Курта для случая конденсации

паров воды при пересыщениях, близких к критическому, означает увеличение скорости зародышеобразования в  $\sim 10^8$  раз.

Кортни<sup>16</sup> учел парциальное давление кластеров при вычислении  $\Delta G$ , что привело к увеличению данного Френкелем выражения для  $J$  на множитель  $1/S$ , который может достигать очень больших значений при концентрации паров нелетучих веществ. В следующей своей работе<sup>21</sup> Кортни объединил этот результат с выводами Курта<sup>18</sup>. Полученное им выражение приведено в таблице.

Вопрос об абсолютной энтропии образования зародышей был детально рассмотрен Лоте и Паундом<sup>19</sup>, Зундквистом и Ориани<sup>20</sup>, Хирсом<sup>51</sup>, Федером с сотр.<sup>52</sup> и Расселом с сотр.<sup>53</sup>. В последней из перечисленных работ подведен логический итог предыдущим работам и сформулирована следующая схема, позволяющая найти свободную энтальпию образования кластера. Образовать  $n$  зародышей, содержащих  $g$  молекул, из  $ng$  молекул пара можно путем пяти процессов: 1) сжать пар до насыщения; 2) сконденсировать пар в жидкость при постоянной температуре и давлении; 3) переохладить жидкость до  $0^\circ \text{K}$ ; 4) обратимо разделить жидкость на  $n$  порций; 5) нагреть кластеры до температуры  $T$ .

Записав изменения свободной энтальпии, соответствующие этим процессам, авторы работ<sup>19, 20, 51–53</sup> получили выражение для свободной энтальпии образования кластера. Полученные ими на этой основе уравнения скорости зародышеобразования также представлены в таблице. По сравнению с решением Френкеля эти выражения дают в  $10^{17}$ – $10^{18}$  большие значения  $J$ . Однако следует заметить, что несмотря на строгую логичность процитированных выше рассуждений, численные оценки влияния вклада внешних степеней свободы на скорость зародышеобразования, выполненные в работах<sup>19, 20, 51–53</sup>, вызывают сомнение. Дело в том, что авторы этих работ механически использовали при вычислении соответствующего пятому пункту упомянутой схемы слагаемого формулы для трансляционной и вращательной составляющих теплоемкости многоатомных молекул. Кластер же представляет собой гораздо более рыхлое образование, чем многоатомная молекула, поскольку энергия ван-дер-ваальсовых сил, удерживающих молекулы в зародыше, гораздо меньше энергии валентных связей. Поэтому, как указал Вуколович<sup>54</sup>, вращением кластера как единого целого можно пренебречь. Построенная Вуколовичем теория теплоемкости водяного пара, содержащего молекулярные ассоциаты, игнорирующая внешние степени свободы ассоциатов, настолько хорошо согласуется с экспериментальными данными, что на ее базе удалось построить точную диаграмму состояния водяного пара, в течение десятилетий широко используемую в теплотехнических расчетах. Довод же Хирса и Паунда<sup>10</sup>, что скорость зародышеобразования может быть много меньше расчетной, так как вероятность прилипания молекул может сильно уменьшаться при увеличении кривизны поверхности, достигая столь малых значений, как  $10^{-17}$ , трудно признать убедительным. Правда, Окуяма и Зунг<sup>55</sup> теоретически предсказали понижение коэффициента конденсации  $a_c$  в случае, когда радиус капли  $\leq 10^{-5}$  см, но в своих расчетах они игнорировали зависимость  $\sigma(r)$ , которая может сильно ослабить этот эффект. Из экспериментальных данных Уэйкешими и Такаты<sup>56</sup> следует, что  $a_c$  несколько возрастает с уменьшением  $r$ .

Недавно выводы работ<sup>18, 19, 50–52</sup> были подвергнуты убедительной критике в работе Рейсса и Катца<sup>57</sup>, которые показали неосновательность посылки Лоте и Паунда, а также последующих авторов о том, что даваемое выражением (7) значение свободной энтальпии образования зародыша соответствует агрегату с неподвижно закрепленным центром масс. Подробно рассмотрев классическую теорию, Рейсс и Катц пришли к вы-

воду, что в ней не учитывается лишь вклад поступательного движения центра масс. Очевидно, что это обстоятельство может быть учтено путем введения поправки Кортни  $1/S$  в выражении для  $J$ . Другая обнаруженная ими неточность требует введения множителя  $V_g/gV_1$ , где  $V_g$  — объем кластера из  $g$  молекул,  $V_1$  — объем одиночной молекулы. Согласно оценкам Рейсса и Катца, этот множитель составляет от 1 до 10.

Кортни<sup>58</sup> указал, что даже если поправка Лоте — Паунда правильна, это не означает увеличения скорости зародышеобразования на столь большой фактор как  $10^{17}$ , так как в этом случае подавляющая часть массы пара должна быть заключена в агрегатах докритического размера. Обусловленное этим обстоятельством сильное снижение концентрации одиночных молекул пара должно сопровождаться уменьшением равновесной концентрации критических зародышей, и следовательно, уменьшением  $J$ .

В последнее время появились работы, в которых определение скорости зародышеобразования в фазовых переходах первого рода рассматривается с позиции общих соотношений термодинамики необратимых процессов<sup>52, 59</sup>. Однако выводы этих работ носят настолько общий характер, что говорить о результатах этого направления преждевременно.

Классическая теория пренебрегает нагревом зародышей за счет выделения скрытой теплоты конденсации. Это вполне обоснованно, когда конденсирующийся пар является небольшой примесью к неконденсирующемуся газу, столкновения молекул которого с зародышами обеспечивают диссипацию теплоты фазового перехода, однако на практике часто приходится иметь дело с конденсацией пара в отсутствие газа-носителя, и такое пренебрежение становится недопустимым. Рассел и Федер<sup>52</sup> решили задачу о неизотермическом образовании зародышей, рассматривая уравнение двумерной диффузии кластеров на плоскости  $g - \epsilon$ , где  $\epsilon$  — тепловая энергия кластера. Аналогичная работа была выполнена Бахановым и Буйковым<sup>60</sup>.

Все приведенные в таблице выражения описывают зародышеобразование в стационарных условиях. При нестационарном же процессе  $J$  является функцией времени  $t$ . Задача о зародышеобразовании в нестационарных условиях, возникающих при мгновенном создании пересыщения, была исследована рядом авторов, в том числе Зельдовичем<sup>5</sup>, Коллинсом<sup>61</sup>, Уэйкешимой<sup>62, 63</sup>, Кантровицем<sup>64</sup> и Фришом<sup>65</sup>, которые решали временнозависимое уравнение вида (3), считая, что в начальный момент времени пар полностью мономолекулярен и что коэффициент диффузии вдоль оси  $g$ :

$$D = (36\pi)^{1/3} v g^{2/3} p / \sqrt{2\pi m k T} \quad (13)$$

не зависит от  $g$ . Здесь  $v$  — объем, занимаемый одной молекулой в жидкости. Результат, полученный этими авторами, может быть представлен в виде:

$$J = J_0 \exp(-k^2/zt) \quad (14)$$

где  $z$  — скорость роста частиц в молекулах в сек.,  $k$  — константа, равная по порядку числа молекул в зародыше. Конкретные значения величины времени —  $\tau_{0,9}$ , через которое  $J$  достигает 0,9 стационарного значения, полученные авторами работ<sup>5, 61–64</sup>, различаются в несколько раз, причем эти значения лежат в диапазоне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  сек., а  $\tau_{0,9}$  возрастает с уменьшением вероятности прилипания. Уэйкешима<sup>62</sup> и Фриш<sup>65</sup> пытались учесть влияние присутствия в парах ассоциатов на скорость установления стационарного состояния. Уэйкешима нашел, что в этом случае процесс



достижения стационарного состояния ускоряется, а Фриш пришел к противоположному выводу. Следует указать, что в математических выкладках Фриша содержится ошибка, отмеченная в работе <sup>66</sup>.

Для оценки времени, необходимого для установления стационарных условий, необязательно искать зависимость  $J(t)$ . Можно определить время, за которое концентрация критических зародышей достигнет, скажем, 50% стационарного значения. Андрес и Будар <sup>67</sup> решили уравнение (3) методом статистических моментов. Найденные ими значения  $\tau_{0,5}$  на порядок меньше значений  $\tau_{0,9}$  из работ <sup>3, 62-65</sup>. Простое приближенное выражение для  $\tau_{0,9}$  получил Фарли <sup>68</sup>:

$$\tau_{0,9} = 25g^{*2} \sqrt{2\pi mkT} / 4\pi r^{*2} \rho$$

Третий путь исследования проблемы достижения стационарного состояния — численное решение системы уравнений вида (1) для всех  $g$  от 1 до некоторого  $g > g^*$ . Первые попытки такого рода были предприняты Кристиансенем <sup>69</sup> и Тернбалом <sup>70</sup>, которые решали системы соответственно из 4 и 25 уравнений. Кортни <sup>71</sup> решил с помощью вычислительной машины систему уравнений, описывающих изменение во времени концентраций кластеров, содержащих от 20 до 120 молекул. Расчеты производились для конденсации паров воды при  $-10$ ,  $-40$  и  $-60^\circ$  и пересыщениях 5,0 и 6,0. Кортни принимал, что для зародышей с  $g < 20$  равновесная концентрация достигается мгновенно. В этих условиях  $\tau_{0,95}$  составляло 1,5—27 мксек. Это примерно в 2—3 раза меньше, чем получается из соотношений, выведенных в работах <sup>62-65</sup> и довольно близко к значениям, которые можно получить по формуле Фарли <sup>68</sup>. Для значений  $S=5$  Кортни получил в  $\sim 10$  раз меньшие значения  $\tau_{0,95}$ , чем для  $S=6$ . Расчеты выполнялись в предположении, что  $a_c=1$ .

Недавно Чакраверти <sup>72</sup> решил уравнение (3), не делая предположения относительно величин  $\alpha_g$  и  $\beta_g$ , считая их неизвестными функциями  $g$ . Результаты его работы совпадают с выводами Кортни <sup>71</sup> качественно, а также по оценке порядка величины  $\tau$ .

Как указано Сутугиным и Фуксом <sup>73</sup>, при очень высоких пересыщениях на практике стационарные условия не достигаются, так как пересыщение сильно меняется в течение всего процесса зародышеобразования, длительность которого может не превышать  $10^{-5}$  сек. В этих условиях расчет зародышеобразования возможен лишь путем решения системы уравнений вида (1). При этом задача упрощается, так как в условиях высоких пересыщений размер критического зародыша очень мал и число уравнений в системе также невелико. Кроме того, общая длительность процесса становится соизмеримой с интервалом времени, в течение которого зародыш в среднем соударяется с одной молекулой пара. Это дает возможность производить простой подсчет расхода пара за счет соударений молекул как с зародышами всех имеющихся в наличии размеров, так и с растущими закритическими частицами, что позволяет избежать обычно делаемого в классической теории предположения об изъятии из системы закритических частиц и замене их равным по массе количеством пара.

Попытка учесть влияние теплоты конденсации на время достижения стационарного состояния была сделана Пробстейном <sup>74</sup>, который выразил вероятность испарения молекулы из растущего зародыша следующим образом:

$$\beta'_g = \beta_g \left[ 1 + \theta \frac{U_\infty}{RT^2} \right] \quad (15)$$

здесь  $\beta_g$  — вероятность испарения в изотермических условиях,  $U_\infty$  — теплота конденсации,  $\theta = J_g U_\infty c m / f_g F a_g a_c l$ ,  $f_g$  — функция распределения концентраций кластеров,  $l$  — теплоемкость. Пробстейн ввел новое время  $t' = t / [1 + U_\infty^2 c_1 m / (a_c R T^2)]$  и решил уравнение (3). Примененный им метод решения аналогичен методу Кантровица, но благодаря учету теплоты конденсации получилось, что установление стационарного состояния требует в несколько раз большего времени. Как указали Федер и Рассел<sup>56</sup>, фундаментальное исследование задачи о нестационарном зародышеобразовании в неизотермических условиях требует решения трехмерного диффузионного уравнения в пространстве  $g - \varepsilon - t$ , что представляет непреодолимые трудности. Сделанные ими приближенные оценки показали, что выделение теплоты конденсации при образовании зародышей в парах воды в условиях, обычно существующих при опытах с камерой Вильсона, может обусловить увеличение  $\tau_{0,9}$  в 2—3 раза по сравнению с изотермическими условиями.

Люк<sup>75</sup> решил задачу о скорости охлаждения горячих атомов металла, внезапно помещенных в холодный инертный газ. Когда концентрация паров металла мала, избыточная тепловая энергия атома снижается вдвое за время  $\sim 10^{-7}$  сек. Отсюда можно заключить, что если масса конденсирующегося пара составляет лишь незначительную часть общей массы парогазовой смеси, выделение скрытой теплоты фазового перехода не может оказать большого влияния на величину  $J$ .

Переходя к вопросу о предельном пересыщении, прежде всего необходимо отметить, что существует по крайней мере два толкования этого понятия. Первое толкование связано с тем обстоятельством, что размер кластера не может быть меньше расстояния между центрами молекул в жидкости (или твердом теле). На это впервые указал Френкель<sup>7</sup>, точка зрения которого была поддержана другими авторами<sup>76-78</sup>, предпринимавшими попытки вычислить максимальное пересыщение с помощью уравнения Гиббса — Кельвина, очевидно, неприменимого для этой цели. Быков и Теверовский<sup>76</sup> считали, что обнаруженная рядом исследователей слабая зависимость скорости зародышеобразования в парах воды от их пересыщений может быть объяснена достижением предельного пересыщения. Однако в собственных экспериментах Быкова и Теверовского оставалась постоянной лишь величина критического зародыша, вычисленная по уравнению Гиббса — Кельвина, а скорость образования зародышей существенно менялась при изменении пересыщения.

Вторая концепция предельного пересыщения основана на представлении, что в определенных условиях работа образования зародыша должна обращаться в нуль. К такому выводу приводит, в частности, развитая Щербаковым<sup>79</sup> теория капиллярных эффектов второго рода и теория Кана — Хилларда — Харта<sup>35-37</sup>. Из этой концепции следует, что зародыш, соответствующий предельному пересыщению, может содержать десятки или сотни молекул. Щербаков с сотр.<sup>32, 79</sup> предложили формулу для вычисления предельного пересыщения, в которую входит макроскопическая плотность жидкости. Из работ же<sup>35-38</sup> следует, что при приближении к спинодали плотность зародышей падает, приближаясь к плотности пара.

Ряд авторов<sup>80-82</sup> считает, что  $\Delta G^*$  не обращается в 0 даже на спинодали. Подобная точка зрения противоречит классической теории поверхностного натяжения Гиббса. В самом деле, Гиббс<sup>12</sup> показал, что работа образования зародыша составляет  $\frac{1}{3} \sigma F$ , где  $F$  — площадь поверхности зародыша. Как указал Русанов<sup>83</sup>, если  $\sigma$  обращается в нуль,  $\Delta G$  тоже должно обращаться в нуль. Поэтому такая концепция должна быть

справедливой, по крайней мере, для конденсации пара вблизи критической точки.

Вывод о том, что минимальный зародыш должен содержать значительно больше двух молекул, т. е., что не существует таких давлений пара, с которыми могут находиться в равновесии очень мелкие агрегаты, следует из работ Щербакова<sup>32, 33</sup>, Баханова и Буйкова<sup>84</sup>, а также Кана — Хиллиарда — Харта<sup>35–37</sup>. Однако этот вывод не имеет всеобщего значения, поскольку, как показывают расчеты<sup>16, 73</sup> в пересыщенных разреженных парах низколетучих веществ минимум зависимости  $\Delta G(g)$  может приходиться на димеры или даже мономерные молекулы. Для конденсации таких паров малолетучих веществ понятие предельного пересыщения может быть выведено из следующих рассуждений. Пусть имеется смесь паров с неконденсирующимся газом. Охладим изохорически эту смесь до такой температуры, чтобы критический зародыш содержал две молекулы. Концентрация димера (при условии поддержания постоянного пересыщения) будет определяться соотношением скоростей образования димерных молекул и их распада. При понижении температуры скорость первого процесса будет снижаться сравнительно медленно, так как число столкновений между молекулами пропорционально  $T^{1/2}$ , второй же процесс (как это было рассчитано для разреженных паров серебра<sup>73</sup>) при некоторой температуре практически прекращается. Поэтому скорость образования критических зародышей — димеров будет сначала расти вследствие уменьшения скорости распада, а затем уменьшаться из-за снижения числа столкновений между отдельными молекулами. Предельное пересыщение, при котором скорость зародышеобразования определяется исключительно частотой столкновения между отдельными молекулами, может быть достигнуто лишь при конденсации паров с достаточно малым парциальным давлением, в противном случае происходит истощение паровой фазы в процессе охлаждения парогазовой смеси.

По мнению Качурина<sup>85</sup>, при высоких пересыщениях скорость зародышеобразования должна быть существенно больше, чем это следует из классической теории, поскольку в этом случае помимо последовательного роста гетерофазных флуктуаций может иметь место превращение гомофазных (т. е. не обладающих структурой новой фазы) флуктуаций в гетерофазные. С другой стороны, из теории Кана — Хиллиарда — Харта<sup>36–38</sup> следует, что при приближении к спинодали должна стираться разница между гомофазными и гетерофазными флуктуациями.

Как уже упоминалось, классическая теория рассматривает лишь конденсацию однокомпонентного мономолекулярного пара. Между тем пары большинства веществ состоят из смеси ассоциатов. Обобщенное уравнение, учитывающее возможность столкновения друг с другом ассоциатов и докритических зародышей различного размера, может быть записано в виде:

$$\frac{dW_g}{dt} = - \sum_{j=0}^{N+1} K_{ig} W_g + \sum_{j=0}^N K_{gj} W_j, \quad g, j = 1, 2, \dots, N$$

где  $K_{ig}$  — вероятность перехода зародыша  $j$  в  $g$ ,  $K_{gj}$  — вероятность обратного перехода. Аналитическое решение этого уравнения представляет большую сложность. Фриш и Уиллис<sup>86</sup> решили аналитически упрощенное уравнение, описывающее зародышеобразование в паре, состоящем из смеси димера и мономера. Кортни<sup>21</sup> для этой же цели прибег к численным методам. Согласно результатам его работ, зародышеобразование в присутствии димеров должно протекать в несколько раз быстрее. Однако, как справедливо указали Катц и Зальцбург<sup>87</sup>, авторы работ<sup>21, 86</sup>

пренебрегали снижением пересыщения, обусловленным тем обстоятельством, что часть массы пара заключена в димере. В самом деле, равновесная концентрация критических зародышей пропорциональна концентрации мономолекулярного пара [см. уравнение (2)], так что ассоциации должны замедлять зародышеобразование. К аналогичному выводу пришли Сутугин и Фукс<sup>73</sup>, рассчитывая конденсацию пара серебра в условиях, когда значительная часть конденсирующегося вещества заключена в докритических ассоциатах.

Зародышеобразование в двухкомпонентном конденсирующемся паре было теоретически рассмотрено Нойманом и Дерингом<sup>88</sup>, а также Рейссом<sup>89</sup>.

Помимо изложенной выше теории, построенной на модели Сцилларда — Фаркаша, предпринимались попытки построения иных теорий фазовых переходов. Выражения для равновесных концентраций зародышей получаются в теории уравнения состояния Майера — Борна — Фукса<sup>38</sup>. Общий вид этих выражений близок к виду уравнения для равновесной концентрации зародыша данного размера, полученного Френкелем, однако нахождение равновесных концентраций в теории Майера — Борна — Фукса требует чрезвычайно громоздких вычислений так называемых групповых интегралов, учитывающих вклад попарных взаимодействий молекул, составляющих кластер, в статистическую сумму кластера. Задача сильно осложнена необходимостью вычислений групповых интегралов для всевозможных изомерных конфигураций. В последнее время, однако, удалось добиться значительных успехов в этом направлении. Килпатрик и Катсура<sup>45</sup>, а также Баркер и Леонард<sup>90</sup> разработали относительно простой метод вычисления групповых интегралов для зародышей, содержащих до 10 молекул. Эти авторы смогли рассчитать даже пятый вириальный коэффициент газа, содержащего ассоциаты. Поскольку при конденсации концентрации мелких ( $g < 10$ ) зародышей практически не отличаются от равновесных, новейшие результаты теории уравнения состояния могут оказаться полезными для расчетов зародышеобразования при высоких пересыщениях.

По мнению Кристиансена<sup>91</sup> и Ламера<sup>92</sup>, зародыш жидкой фазы в паре должен содержать не более 4—5 молекул, т. е. существенно меньше, чем предполагается в классической теории. Они считали также, что для каждого вещества размер зародыша должен очень мало зависеть от температуры, концентрации молекул пара и пересыщения. Кортни<sup>93</sup> присвоил этой модели название «теория постоянного размера зародыша» («constant-number theory») и указал, что она должна быть пригодна для описания зародышеобразования в веществах, обладающих большим потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Сутугин и Фукс<sup>73</sup>, рассчитывая зародышеобразование в парах серебра, конденсирующихся при охлаждении затопленной струи при концентрациях  $10^{16}$ ,  $10^{15}$  и  $10^{14}$  молекул/см<sup>3</sup>, нашли, что размер зародыша должен составлять 5—6 молекул в первых двух случаях. В третьем случае скорость зародышеобразования становилась заметной, когда зародыш содержал 6 атомов, затем с ростом пересыщения размер зародыша уменьшался, и в течение большей части общей длительности процесса зародыш состоял всего лишь из двух атомов. Во всех трех случаях пересыщение в течение зародышеобразования возрастало на несколько порядков. Отсюда следует, что при высоких пересыщениях действительно размер зародыша изменяется слабо.

Независимые попытки построения теории зародышеобразования, не связанные с использованием модели Сцилларда — Фаркаша, были осуществлены Рейссом<sup>94</sup> и Хиллом<sup>95</sup>, однако предложенные ими модели разработаны недостаточно и говорить об их значении преждевременно.

Результаты, полезные для понимания начальной стадии образования ассоциатов, получили Сторджин и Гиршфельдер<sup>96</sup>, рассмотревшие вопрос о времени жизни комбинации из двух молекул, образующейся при столкновении двух одиночных молекул, т. е. иначе говоря, вопрос о длительности парного столкновения. Эти авторы вычислили длительность парных столкновений в инертных газах, считая, что взаимодействие между молекулами описывается уравнением Леннарда — Джонса. Разработанный ими метод позволяет рассчитывать как кинетику образования димеров, так и их равновесную концентрацию, но лишь с помощью вычислительных машин.

Теория уравнения состояния Вуколовича<sup>54</sup> была использована Никандровым<sup>97, 98</sup> для расчета содержания агрегатов в водяном паре при  $S=1$ .

Все сказанное в этой главе относилось к образованию зародышей жидкой фазы в парах, но поскольку экспериментальные данные указывают на аморфность частиц конденсационных аэрозолей, особенно в тех случаях, когда конденсация протекает при высоких пересыщениях<sup>99–103</sup>, можно считать, что в большинстве случаев при конденсации пара в объеме образуются зародыши жидкой фазы, которые лишь затем могут кристаллизироваться. Правда, конденсация водяных паров при температурах ниже  $-40$  или  $-65^\circ$  (согласно данным различных авторов), имеет место образование ледяных зародышей, но и это обстоятельство оспаривали Дюфур и Дэфе<sup>104</sup>, которые считали, что лед образуется лишь при замерзании возникших из пара водяных капель.

В отличие от зародышей жидкой фазы, кристаллические зародыши характеризуются анизотропностью поверхностной энергии. Ввиду малости размеров зародышей велик вклад вершин, ребер, ступеней и изломов на поверхности граней в поверхностную энергию. Если рост капельных зародышей включает всего один процесс — адсорбцию молекул из паровой фазы, образование кристаллика должно включать четыре молекулярных процесса: адсорбции молекул пара на поверхности, зарождение двумерных дисков на поверхности граней, поверхностной диффузии и прирастание молекул к элементарным ступеням, причем свободная энтальпия образования кристаллика не является монотонной функцией числа молекул, из которых он состоит. Странский и Каишев<sup>105, 106</sup>, а также Каррера и Бэртон<sup>107</sup> рассмотрели процесс образования кристаллов, принимая во внимание лишь образование двумерных дисков на гранях и считая, что в процессе зародышеобразования концентрации кластеров равны равновесным значениям. Выражение для скорости образования кристаллических зародышей, включающее неравновесный фактор, было получено Беккером и Дерингом<sup>3, 108</sup>, которые рассчитали энергию связи зародыша с помощью модели попарного взаимодействия между ближайшими соседями. Тейлор<sup>109</sup> решил задачу об энергии связи кристаллических зародышей галогенидов щелочных металлов, содержащих до 13 молекул, с помощью квантовой теории возмущений первого порядка. При вычислении свободной энтальпии кристаллических зародышей, так же как и в случае зародышей жидкой фазы, необходимо учитывать вклад внешних степеней свободы.

### III. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ОБРАЗОВАНИЯ КОНДЕНСАЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

В процессе образования конденсационного аэрозоля одновременно происходят образование зародышей и их конденсационный рост. Расход пара на рост частиц вызывает спад пересыщения и прекращение зародышеобразования. Поэтому расчет числа и размера образующихся ча-

стиц должен включать учет обоих этих процессов, а при большой концентрации образующихся частиц — также и коагуляцию.

Расчетные методы такого рода необходимы как для сопоставления теории с экспериментом, так и для предсказания параметров аэрозолей, образующихся при различных процессах в технике и технологии.

Существующие методы расчета могут быть разделены на аналитические и вычислительные. Впервые аналитический метод расчета образования аэрозоля при адиабатическом расширении газа, содержащего пары конденсирующегося вещества, разработал Туницкий<sup>110</sup>, который совместно решил уравнения постоянства массы конденсирующегося вещества и скорости образования зародышей, считая при этом постоянной температуру. Им было получено два выражения для числа образующихся капель. При выводе одного из этих выражений предполагалось, что скорость роста капель определяется газокинетическим механизмом, а во втором случае — диффузионным. Туницкий оценил также ошибку за счет пренебрежения теплотой конденсации.

Осватич<sup>111, 112</sup> разработал аналитический метод расчета зависимости числа капель и массы конденсата при конденсации пара в сопле Лаваля. С этой целью он решал совместно четыре дифференциальных уравнения: непрерывности, сохранения импульса, сохранения энергии и конденсации. Задачу об образовании аэрозоля при адиабатическом охлаждении парогазовой смеси решал также Корнер<sup>113</sup> и, в самое последнее время, Баханов и Буйков<sup>60</sup>, включившие в рассмотрение теплообмен с внешней средой и изменение температуры за счет теплоты конденсации. Во всех перечисленных методах расчета могут быть использованы любые из стационарных решений для скорости зародышеобразования.

Райзер<sup>114</sup> решил задачу о конденсации в облаке пара, адиабатически расширяющемся в пустоту, однако он пренебрег выделением теплоты конденсации, что недопустимо при рассмотрении конденсации в отсутствие неконденсирующегося газа, способствующего диссипации энергии фазового перехода.

Общими недостатками аналитических методов расчета являются необходимость упрощающих допущений при выводе, а также то, что эти методы могут предсказывать лишь число образующихся частиц и их средний размер, а не параметры распределения по размерам. Аналитические методы расчета не могут включать рассмотрение коагуляции. При расчете роста частиц приходится принимать, что в течение всего процесса рост происходит по какому-нибудь одному механизму, в то время как механизм меняется по мере увеличения размера частиц. Невозможно аналитическое решение и в случае, если температура и концентрация являются функциями более чем одной переменной<sup>115–117</sup>. В силу этих обстоятельств широкое распространение получили методы поступенчатого расчета конденсации, основанные на том, что время протекания процесса разбивается на десятки или сотни интервалов или ступеней. Считается, что в каждом интервале температура, концентрация и другие имеющие значение параметры сохраняют постоянные значения, но скачкообразно изменяются при переходе в следующий интервал. Рассчитывается количество зародышей, образующихся в каждом интервале, и рост частиц, образовавшихся раньше.

Амелин<sup>118</sup> описал программу расчета конденсации при охлаждении турбулентного парогазового потока в теплообменнике, Гриффин и Шерман<sup>119</sup>, Стивер<sup>120</sup>, а также Хилл, Уиттиг и Деметри<sup>121</sup> подробно изложили поступенчатые методы расчетов конденсации в соплах Лаваля, а Лунд и Риверс<sup>122</sup> — в камере Вильсона.

В перечисленных работах расчеты производились для случаев, когда пересыщение зависит только от времени или только от координаты. Хигучи и О'Конски<sup>123</sup> предложили метод определения числа зародышей, образующихся в зоне смещения горячей затопленной струи с холодным покоящимся газом. Они выразили число образующихся в единицу времени частиц с помощью интеграла

$$\int_0^{\infty} J(n) \frac{dV(n)}{dn} dn, \text{ где } V(n) — \text{объем}$$

зоны смещения, ограниченной поверхностью постоянного значения  $n$ , т. е. среднего по времени отношения весовых концентраций холодного и горячего газа. Хигучи и О'Конски пренебрегли расходом пара на рост частиц, считая, что пересыщение падает ниже критического исключительно вследствие разбавления конденсирующейся смеси новыми порциями холодного газа. Это вполне справедливо, если пересыщение лишь в очень малой части зоны смещения струи  $S$  превышает критическую величину. Если же в зоне смещения парогазовой горячей струи с холодным воздухом достигаются большие пересыщения, пренебрегать расходом пара нельзя. Сутугин и Фукс<sup>73</sup> разработали метод поступенчатого расчета конденсации в струе, в котором вся зона смещения разбивается на интервалы, границами которых служат поверхности  $n = \text{const}$ .

Программу расчета образования аэрозоля в условиях, когда непрерывно образуются новые порции конденсирующегося пара вследствие химической реакции в газовой фазе, составил Данхем<sup>124</sup>.

Карстенс и др.<sup>125</sup> произвели численную оценку уменьшения скорости зародышеобразования, обусловленного понижением концентрации пара вблизи растущих частиц, и нашли, что этот эффект чрезвычайно мал.

Фридлендер<sup>126</sup> предложил расчет образования конденсационных аэрозолей в затопленной струе с помощью теории подобия и перечислил безразмерные критерии, функцией которых должен быть размер частиц образующегося аэрозоля. Как и все методы, основанные на использовании теории подобия, метод Фридлендера требует предварительного эмпирического определения зависимости искомых параметров от каждого из критериев, число которых может колебаться от 4 до 8. Поэтому неудивительно, что этот метод пока не нашел применения.

Образование аэрозолей при высоких пересыщениях часто сопровождается коагуляцией, и, как указали Петрянов и Туницкий<sup>127</sup> именно коагуляция должна определять дисперсность образующихся в этих условиях аэрозолей. Как правило, при спонтанной конденсации образуются полидисперсные аэрозоли. В последнее время опубликованы работы, посвященные численным методам расчета коагуляции аэрозолей<sup>128–130</sup> путем интегрирования системы уравнений вида:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j+k=i} K_{jk} n_j n_k - \sum_{i=1}^{\infty} K_{ji} n_j n_i$$

здесь  $n_j$  — концентрация частиц, образовавшихся из  $i$  первичных частиц,  $K_{jk}$  — коэффициенты скорости столкновений. Объем вычислений возрастает с увеличением степени коагуляции, поэтому невозможно этим методом рассчитать коагуляцию, ведущую к увеличению размера частиц более чем в  $\sim 100$  раз. Розински и Сноу<sup>131</sup> предложили упрощенную схему расчета коагуляции. Согласно идее этих авторов, непрерывная функция распределения аэрозольных частиц по размерам заменяется дискретной, причем считается, что аэрозоль состоит лишь из частиц, число молекул в которых выражается числами  $2^i$ , где  $i$  — натуральное чис-

ло. Столкновения частиц классов  $2^i$  ведут к образованию частицы класса  $2^{i+1}$ . Далее условно принимается, что при столкновениях частиц классов  $2^i$  и  $2^{i-1}$  также образуются частицы класса  $2^{i+1}$ , но в количестве  $(2^i + 2^{i-1})/2^{i+1}$  от числа частиц класса  $2^i$ , принявших участие в столкновениях. При столкновениях же частиц классов  $2^i$  и  $2^{i-j}$ , где  $j > 1$ , размер первых не меняется, но их количество возрастает в  $(2^i + 2^{i-j})/2^i$  раз. Эта схема была применена Стокхемом<sup>132</sup> для расчета паров серебра, причем он считал, что столкновение двух атомов ведет необратимо к образованию двойника и т. д. Как показано в работе<sup>73</sup>, это справедливо лишь при достаточно малых концентрациях пара и большой скорости охлаждения парогазовой смеси, но поскольку дисперсный состав получающегося в конечном итоге аэрозоля все равно определяется коагуляцией, результаты Стокхема представляют несомненно ценность. Он нашел, что схема Розински и Сноу правильно предсказывает дисперсность образующихся аэрозолей, если для константы коагуляции при расчетах использовать значения, примерно вдвое превышающие найденные по формуле для числа столкновений между газовыми молекулами. Последнее обстоятельство подтверждает теоретические и экспериментальные выводы Фукса и Сутугина<sup>133</sup> о том, что силы межмолекулярного взаимодействия должны значительно увеличивать константу коагуляции высокодисперсных аэрозолей. В более поздней работе<sup>73</sup> для фактора ускорения коагуляции частиц серебра вследствие молекулярных сил было получено значение 2,21.

Строго говоря, силы межмолекулярного взаимодействия должны влиять и на конденсационный рост высокодисперсных аэрозолей, но введение поправки, аналогичной поправке Сюзерленда, вряд ли имеет смысл из-за скудности данных о величине коэффициента конденсации и его зависимости от кривизны поверхности, на которой происходит конденсация.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОНДЕНСАЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Целью экспериментального исследования рассматриваемого явления может быть определение критического пересыщения для данного вещества и зависимости критического пересыщения от температуры, определение зависимости скорости зародышеобразования от пересыщения и влияния различных факторов на эту скорость. Значительный интерес представляет прослеживание формирования спектра распределения частиц по размерам при образовании конденсационного аэрозоля.

Главное различие между существующими методами исследования спонтанной конденсации заключается в способах создания пересыщения в конденсирующемся паре, которое может быть осуществлено путем адиабатического охлаждения пара или парогазовой смеси (камера Вильсона и сопло Лавалья), путем теплообмена через стенки аппаратуры и путем смешения разнотемпературных газовых потоков.

Старейшим применяемым при изучении спонтанной конденсации прибором является камера Вильсона<sup>134</sup>. Адиабатическое расширение в камере Вильсона может осуществляться с помощью поршня, диафрагмы, сильфона или путем внезапного соединения рабочего объема с вакуумным резервуаром. Ряд авторов исследовали вопрос об адиабатичности происходящего в камере расширения. Флад<sup>135</sup> пришел к выводу, что расширение адиабатично, если объем камеры не меньше 1 л, а степень расширения не превышает 1,4, однако Стахорска<sup>136</sup> с помощью безынерционного датчика температуры доказала неадиабатичность расширения



в камере объемом 1 л даже при расширениях 1,2 и пришла к выводу, что необходимо использование камеры объемом 30 л, в которой уравнение Томсона для адиабатического понижения температуры соблюдалось строго. Применение камер большого объема желательно также с целью уменьшения потерь пара и зародышей за счет диффузионного осаждения на стенках.

Упомянутые обстоятельства ограничивают применимость камеры Вильсона областью невысоких пересыщений. Поскольку при пересыщениях, не слишком превышающих критическое, число образующихся зародышей ограничено, необходимо принимать тщательные меры для удаления посторонних ядер конденсации (в том числе ионов) из камеры. С этой целью камеру заполняют фильтрованным газом: перед началом основных измерений производятся несколько последовательных расширений, причем посторонние ядра конденсации укрупняются за счет конденсации на них пара и оседают на дно камеры. Ионы удаляются путем наложения электрического поля.

С конца прошлого века камера Вильсона многократно использовалась для определения критического пересыщения в парах воды, спиртов и некоторых других жидкостей, и полученные с ее помощью данные в течение десятков лет считались неопровержимым доказательством правильности классической теории. Однако в последнее время появилась иная точка зрения<sup>137–139</sup>. Мейсон<sup>137</sup>, рассматривая данные о критическом пересыщении, полученные Вильсоном и Пауэллом<sup>140</sup>, Фольмером и Фладом<sup>141</sup>, Фреем<sup>142</sup>, Зандером и Дамкелером<sup>143</sup>, Барнардом<sup>144</sup>, а также Паундом с сотр.<sup>138</sup>, указал, что в работе<sup>140</sup> был применен неудовлетворительный метод детектирования начала конденсации, а в работах<sup>141–143</sup> принимались недостаточные меры для устранения посторонних ядер конденсации. В гораздо более тщательных работах Барнарда<sup>144</sup>, Паунда с сотр.<sup>138</sup> и Мадонны с сотр.<sup>139</sup> экспериментальные значения критического пересыщения совпадали с теоретическими лишь при температурах  $< 260^\circ$ . Авторы работ<sup>138, 139</sup>, равно как и Мейсон<sup>137</sup>, считают, что во всех работах по изучению спонтанной конденсации в камере Вильсона фактически наблюдалась конденсация на ионах или посторонних частицах. Холломон и Тернбалл<sup>145</sup> нашли, что формула Фольмера — Флада хорошо предсказывает критическое пересыщение в парах воды и ряда органических жидкостей. Кларк и Родебаш<sup>146</sup> обнаружили, что при применении в качестве инертного газа He или  $N_2$  для критического пересыщения в парах воды получаются различные значения. Мадонна с сотр.<sup>139</sup> обнаружили тот же эффект для конденсации паров воды в  $O_2$  или  $N_2$ , но Кортни<sup>147</sup> не обнаружил этого эффекта. Впрочем, разброс экспериментальных значений критического пересыщения в работе Кортни был очень велик даже в одном и том же газе-носителе.

Ряд работ был посвящен сравнению экспериментальных данных по скорости зародышеобразования со стационарными решениями классической теории. Скорость зародышеобразования может быть измерена, если известна концентрация образовавшихся частиц и время, в течение которого они образовались. Первые работы, выполненные в этом направлении<sup>141, 142, 148, 149</sup>, страдали многочисленными экспериментальными недостатками, и чувствительное время камер в этих работах не определялось, поэтому неудивительно, что их результаты плохо согласовались с вычислениями Туницкого<sup>110</sup>.

Стахорска<sup>150</sup>, изучая конденсацию паров  $C_2H_5OH$ , получила очень хорошее согласие с результатами собственных расчетов на основе уравнения Френкеля с учетом расхода пара на рост частиц. Результаты Алларда и Касснера<sup>151</sup>, Касснера и Шмидта<sup>152</sup>, Шастера и Гуда<sup>153</sup> хорошо

согласуются с расчетами Кортни<sup>71</sup>, а также Ланда и Риверса<sup>154</sup>. Хотя расчеты Кортни<sup>71</sup> были выполнены с помощью уравнения Френкеля — Кортни (см. таблицу), а Ланд и Риверс<sup>154</sup> пользовались уравнением Бекера — Деринга, эти два уравнения отличаются лишь небольшим численным множителем. При небольших пересыщениях в пределах ошибки опыта хорошо оправдываются оба уравнения, но при больших пересыщениях лучшим оказывается уравнение Френкеля — Кортни. Введение поправки Кортни  $1/S$  улучшило бы также согласие с теорией в опытах Стахорской, особенно при более высоких пересыщениях, когда эта поправка больше.

Результаты сопоставления теории с экспериментом приведены на рис. 1.

Эдварс и Вудбери<sup>155</sup> изучали зародышеобразование в пересыщенных парах  $\text{He}^4$ . Поскольку их эксперименты велись при абсолютных температурах в несколько градусов, можно считать, что гетерогенное образование зародышей не имело места, так как при столь низких температурах ни одно вещество не способно генерировать ядра конденсации. Эдварс и Вудбери нашли, что скорость зародышеобразования на несколько порядков превышает предсказанную классической теорией и очень сильно зависит от пересыщения. Число образующихся частиц в этих экспериментах было очень велико, что исключает возможность объяснения результатов конденсацией на ионах, которые могут все же остаться в камере после наложения электрического поля. Возможно, что причиной этого расхождения являются присущие жидкому гелию аномальные физические свойства.

В перечисленных работах при вычислении скорости зародышеобразования принимались значения поверхностного натяжения для плоской поверхности жидкости. Паунд и Ламер<sup>156</sup>, а также Байерс и Чейри<sup>157</sup> сопоставили с экспериментами расчеты  $J(S)$ , сделанные с учетом зависимости  $\sigma(r)$ , найденной Толменом, и нашли, что согласие теории с экспериментом при учете этой зависимости ухудшается.

Зародышеобразование в нестационарных условиях изучали с помощью камеры Вильсона с двухстадийным расширением Аллард и Каснер<sup>151</sup>. Вторую, медленную стадию расширения производили с целью компенсировать повышение температуры вследствие теплообмена. Эта мера была необходимой, так как длительность процесса конденсации в их опытах была больше обычной. Число образующихся капель фиксировалось с помощью скоростной киносъемки. Согласно Алларду и Каснеру<sup>151</sup>, скорость нарастания  $J$  удовлетворительно согласуется с рас-

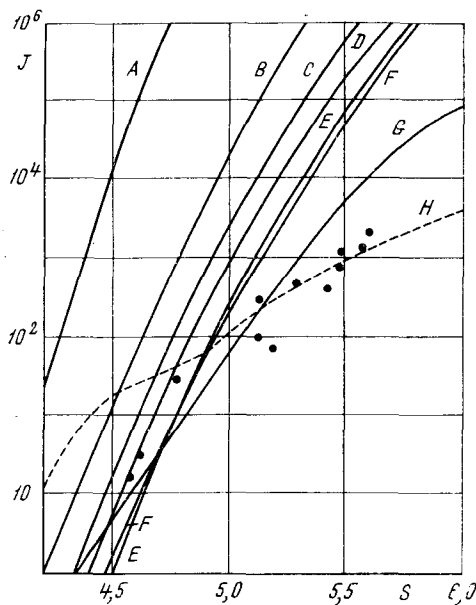


Рис. 1. Теоретические и экспериментальные данные по зависимости скорости зародышеобразования в  $\text{см}^{-3} \text{сек}^{-1}$  от пересыщения для паров воды в атмосфере гелия при  $-5^\circ$  из разных работ. Теоретические кривые:  $A^{143}$ ,  $B^1$ ,  $C^4$ ,  $D^{68}$ ,  $E^3$ ,  $F^2$ ,  $G^{66}$ . Экспериментальные данные:  $H^{152}$ , черные кружки<sup>151</sup>

четами Кортни<sup>71</sup>, но по мере истощения пара  $J$  спадает медленнее, чем следует из расчетов.

В ряде работ<sup>138, 139, 143</sup> изучалось образование кристаллов льда в пересыщенных водяных парах при низких температурах. Образование кристаллов льда детектировалось по замерзанию переохлажденного раствора сахара, помещенного в камеру Вильсона. Замерзание раствора инициируется осаждающимися из камеры ледяными кристаллами. Хотя в перечисленных работах и обнаруживалось образование ледяных кристаллов при температурах ниже  $-40 \div -65^\circ$ , но, как указали Мейсон и Мейбэнк<sup>158</sup>, а также Мейсон<sup>137</sup>, нет никаких доказательств, что происходило именно образование кристаллов из пара, а не кристаллизация зародышей переохлажденной жидкости. Не удалось<sup>139</sup> обнаружить изменения механизма образования зародышей в парах бутилового спирта при температурах до  $-75^\circ$ .

Флад<sup>159</sup> исследовал зародышеобразование в бинарной смеси паров воды и  $C_2H_5OH$  и он получил хорошее совпадение с теорией Нойманна и Деринга<sup>88</sup>, но постановка эксперимента в работе<sup>159</sup> страдала всеми недостатками, присущими ранним работам с камерами Вильсона, поэтому приходится признать, что требуется дальнейшее исследование зародышеобразования в бинарных смесях.

Заканчивая рассмотрение результатов, полученных с помощью камер Вильсона, можно сказать, что проведенные в последние годы работы количественно подтверждают правильность классической теории, причем из всех уравнений наиболее точно выполняется уравнение Френкеля с поправкой Кортни.

В последнее время большое значение приобрело исследование конденсации в сверхзвуковых аэродинамических трубах. В этом случае пересыщение, так же как и в камере Вильсона, создается путем адиабатического охлаждения. Для всех веществ, кроме гелия, падение равновесного давления пара, обусловленное понижением температуры при адиабатическом охлаждении, происходит быстрее, чем падение статического давления, поэтому достаточно сильное изэнтропическое расширение парогазовой смеси или даже чистого газа может привести к созданию высоких пересыщений. Если течение потока в сопле Лаваля не сопровождается конденсацией, то изменение статического давления (т. е. давления, которое может быть измерено прибором, движущимся вместе с потоком) описывается уравнением адиабатического процесса. Конденсация пара вызывает скачкообразное повышение давления, пропорциональное массе сконденсировавшегося вещества, по сравнению с «сухой» изэнтропой, и увеличение температуры за счет выделения теплоты конденсации. Экспериментальные методы исследования конденсации в соплах Лаваля основаны на измерении распределения статического давления и температуры вдоль оси и сравнении полученных результатов с «сухой» изэнтропой. Величина отклонения давления от сухой изэнтропы может быть рассчитана одним из упомянутых в гл. III методов, и сопоставление расчетных и экспериментальных величин лежит в основе методов проверки теорий конденсации. Таким образом, сравнение теории и эксперимента в этом случае проводится косвенным путем. Используется также детектирование образования тумана оптическими методами, однако, поскольку капельки начинают заметно рассеивать свет лишь когда они достигают размера  $10^{-6}$  см, образование тумана обнаруживается, таким образом, с некоторым опозданием, которое может достигать величины  $10^{-4}$  сек. Последнее обстоятельство, не принятое во внимание, в свое время обусловило ошибочное мнение о большой величине времени, требуемого для достижения стационарного состояния при зародышеобразовании<sup>160</sup>.

Осватич<sup>111</sup> показал, что экспериментальные данные Бинни и Вудса<sup>161</sup>, а также Йеллота<sup>162</sup> по конденсации паров воды могут быть хорошо аппроксимированы результатами теоретических расчетов при соответствующем выборе значения поверхностного натяжения воды. Гьярмати и Мейер<sup>163</sup> получили количественное согласие между собственными аналитическими расчетами на основе уравнения Френкеля с опытами по конденсации паров воды и натрия. Уегенер и Поуринг<sup>164</sup> установили, что результаты исследования конденсации паров воды могут быть аппроксимированы любым из уравнений Френкеля, Янга, Бскера — Деринга или Барнарда при выборе соответствующих значений коэффициента конденсации.

В ряде работ исследовалась конденсация азота в соплах Лаваля. Сравнение результатов этих работ с расчетами затруднено тем обстоятельством, что в этом случае из-за отсутствия неконденсирующегося газа нельзя пренебрегать нагревом растущих частиц за счет теплоты конденсации. Кроме того, в присутствии некоторых примесей, таких как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , происходит, по сути дела, гетерогенная конденсация<sup>165, 166</sup>, так как примеси, конденсируясь до начала конденсации азота, образуют ядра конденсации. Поэтому лишь опыты по конденсации чистого сухого азота представляют интерес. Выполненные рядом авторов исследования такого рода дали хорошо согласующиеся друг с другом результаты<sup>167, 168</sup>. Некоторые из этих данных были сопоставлены Грифффином и Шерманом<sup>169</sup> с результатами поступенчатого расчета конденсации с использованием уравнения Кортни<sup>16</sup> и оказались в хорошем согласии с этими расчетами. Количественное сопоставление теоретических расчетов с результатами опытов в соплах Лаваля приводит к выводу, что величина расхождения не превышает погрешности расчетов и ошибок измерений, которые, впрочем, сами по себе достаточно велики. Качественное согласие экспериментальных данных с расчетными получил Норген<sup>170, 171</sup>, который отбирал из сопла Лаваля для исследования на электронном микроскопе частицы хлоридов ртути и алюминия, образующиеся при конденсации соответствующих паров. Томанн<sup>172, 173</sup> обнаружил, что при конденсации водяного пара в сверхзвуковом сопле образуются кристаллики льда размером  $\approx 14 \text{ \AA}$ .

Помимо конденсации в аэродинамических трубах, изучению которой посвящены работы<sup>161–173</sup>, в последние годы интенсивно изучалась конденсация в потоках газов, истекающих через сопло малого диаметра в глубокий вакуум. При истечении через охлаждаемое жидким гелием сопло удается получить потоки с числами Маха до 100 и температурой порядка нескольких градусов Кельвина. Подробно устройства такого рода были описаны Кантровицем и Греем<sup>174</sup>, а также Бекером, Клиггерхофером и Лозе<sup>175</sup>. В работе<sup>175</sup> исследовалось течение  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{He}$  при давлении  $\approx 600 \text{ мм рт. ст.}$  в вакуум  $\sim 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  Плотность истекающих пучков варьировалась в пределах  $10^{15}–10^{19} \text{ молекул/см}^2\text{сек.}$  Была установлено, что добавление к конденсирующемуся в сопле газу другого, неконденсирующегося в условиях истечения газа, во много раз увеличивает массовый расход конденсирующегося газа через сопло. Так, разбавление  $\text{N}_2$  четырехкратным объемным количеством  $\text{H}_2$  в 30 раз увеличивает плотность потока. Очевидно, что добавление неконденсирующегося газа способствует конденсации постольку, поскольку оно способствует диссипации тепла ассоциации. Оценивалось также время, требуемое для достижения стационарного состояния и было установлено, что по порядку его величина согласуется с предсказаниями теоретических работ.

Хенкес<sup>176</sup> применил масс-спектрометр для детектирования образования агрегатов в приборе Бекера, Клиггерхофера и Лозе<sup>175</sup>. Ему удалось

обнаружить в потоке  $\text{H}_2$  агрегаты, содержащие до 550 молекул. Одновременно он установил, что интенсивность электронного пучка, бомбардирующего исследуемый молекулярный пучок, влияет на распределение концентраций агрегатов в последнем. Лекенби с сотр.<sup>177</sup> выпускал различные газы и газовые смеси из баллона высокого давления в камеру масс-спектрометра через сопло диаметром  $10^{-3}$  мм и установил факт образования агрегатов молекул. В случае газовых смесей агрегаты также состояли из различных молекул. Концентрация агрегатов была сравнимой с концентрацией мономерных молекул. Интересно, что в случае паров воды агрегаты с четным числом молекул образовывались в большем количестве, чем с нечетным. Грин и Милн<sup>178</sup> показали, что добавление 2,5%  $\text{CO}_2$  к выпускаемому через сопло в масс-спектрометр аргону увеличивает отношение концентраций мономера и димера в аргоне в 3 раза. Это обстоятельство авторы считают доказательством того, что образование комплексов происходит не под действием ионного источника.

Большой интерес для проверки работ, посвященных вычислению равновесных концентраций малых агрегатов, представляет определение концентраций агрегатов в газах, даже не находящихся в условиях пересыщения. Бентли<sup>179</sup> с помощью комбинации масс-спектрометрии с кнудсеновской эффузионной техникой измерял содержание ассоциатов молекул в  $\text{CO}_2$ . Он показал, что концентрации ассоциатов выражаются степенными функциями концентрации мономера. В частности, он нашел, что  $C_2 \propto C_1^{2,85}$ ,  $C_3 \propto C_1^{7,8}$  и  $C_4 \propto C_1^{11}$ . В  $\text{CO}_2$ , как показал Бентли, содержатся агрегаты, содержащие до 23 молекул.

До сих пор не удалось осуществить количественной интерпретации результатов масс-спектрометрических исследований образования зародышей. Сделанную Даннингом<sup>180</sup> попытку нельзя признать удачной вследствие использования им макроскопических значений поверхностного натяжения и плотности при вычислении равновесных концентраций столь малых кластеров.

Милн<sup>181</sup> сопоставил результаты масс-спектрометрических определений образования димеров при истечении аргона через молекулярное сопло с расчетами по методу Сторджина и Гиршфельдера<sup>96</sup> и получил удовлетворительное согласие.

Спонтанная конденсация при охлаждении парогазового потока в теплообменнике при турбулентном течении была теоретически и экспериментально исследована Амелиным<sup>118, 182</sup>. Ультрамикроскопически определялись средний размер и концентрация капелек серной кислоты и глицерина и сопоставлялись с результатами теоретического поступенчатого расчета. Было показано, что при использовании уравнения Френкеля в случае глицерина получается удовлетворительное совпадение с опытом, в частности экспериментальные и теоретические значения счетной концентрации различались не более чем в 3—4 раза. В случае же серной кислоты с опытом лучше согласовались результаты расчетов по уравнению Бекера — Деринга.

Третий способ создания пересыщения в опытах по спонтанной конденсации — смешение разнотемпературных газовых потоков, более горячий из которых содержит конденсирующий пар, или смешение горячего пара с холодным газом за счет молекулярной диффузии.

Впервые спонтанную конденсацию при смешении разнотемпературных потоков изучали Фукс и Ошманн<sup>183</sup>, а также Петрянов и Туницкий<sup>127</sup>, применявшие для смешения капиллярные тройники. Недостаточная степень разработки теории турбулентного смешения в то время не позволила осуществить количественную интерпретацию полученных результа-

тов. Однако в этих работах были получены некоторые важные качественные выводы, в частности, был сделан вывод, что при повышении концентрации конденсирующего пара скорость зародышеобразования не возрастает бесконечно, а достигает некоторого предельного значения. Авторы работы<sup>127</sup> пришли также к выводу, что при конденсации паров низколетучих веществ с очень низким парциальным давлением образование аэрозолей протекает по коагуляционному механизму. Впрочем, последнее не всегда верно, поскольку, как показали Фукс и Сутугин<sup>184</sup>, изучая конденсацию паров NaCl с парциальным давлением  $\sim 10^{-7}$  мм рт. ст., при смешении разнотемпературных потоков в тройнике концентрация образующегося аэрозоля может быть очень малой —  $\sim 10^2$  см<sup>-3</sup>, что исключает возможность существования коагуляционного механизма.

Изящный метод исследования спонтанной конденсации с помощью турбулентной затопленной струи предложил Амелин<sup>185</sup>. Метод основан на том, что пересыщение в зоне смешения струи по мере разбавления горячего газа струи сначала возрастает, а затем достигает максимума и снова убывает. Варьируя температуру истекающей струи и среды, можно добиться того, что пересыщение будет превышать критическую величину лишь в очень узкой части зоны смешения. Критическое пересыщение паров глицерина<sup>186</sup>, определенное этим методом, оказалось близким к рассчитанному по формуле Фольмера — Флада. Хичуги и О'Конски<sup>123</sup>, используя усовершенствованный метод Амелина, показали, что уравнение Френкеля очень хорошо описывает зародышеобразование в парах дибутилфталата и глицерина и несколько хуже — в парах серы. В случае триэтиленгликоля согласие было плохим, что авторы объясняют присутствием в нем загрязнений. Следует отметить, что для сопоставления опыта с теорией Хичуги и О'Конски сравнивали литературные значения поверхностного натяжения применявшихся веществ со значениями, вычисленными из экспериментальных данных по скорости зародышеобразования. Поскольку  $J$  очень сильно зависит от  $\sigma$ , при хорошем согласии по величине  $\sigma$  может иметь место значительное расхождение по  $J$ . Сутугин и Фукс<sup>73</sup> исследовали конденсацию паров серебра в горячей затопленной струе аргона. Осаждая полученные аэрозоли, они измеряли вес осадка и его удельную поверхность, из этих величин вычисляли размер частиц и их счетную концентрацию. Экспериментальные результаты были сопоставлены с теоретическими расчетами, выполненными с помощью разработанной ими же теоретической схемы, использующей метод Рида<sup>44</sup> для вычисления свободной энергии зародышей и схему Розинского — Сноу<sup>131</sup> для расчета коагуляционного роста частиц. Парциальное давление паров серебра в этих опытах составляло 0,01—1 мм рт. ст. Зародыши начинали образовываться в заметном количестве при пересыщениях  $\sim 10^5$ . Было показано, что дисперсность аэрозолей, образующихся в условиях высоких пересыщений, определяется коагуляцией, сопровождающейся слиянием частиц. Была также показана применимость предложенной схемы расчетов для количественного предсказания параметров образующихся аэрозолей.

Спонтанную конденсацию при смешении разнотемпературных коаксиальных потоков в диффузоре прибора КУСТ<sup>187</sup> изучали Коган<sup>188</sup> и Рыбин<sup>189</sup>. В работе<sup>188</sup> было показано, что введение молекул некоторых веществ понижает величину критического пересыщения в парах диизооктилсебадината, что качественно согласуется с выводом Ноймана и Деринга о том, что в бинарных смесях критическое пересыщение должно быть ниже, чем в чистых парах каждого из компонентов. Рыбин<sup>189</sup> изучал спонтанную конденсацию паров ряда низколетучих органических жидкостей в приборе КУСТ. Пользуясь уравнениями материального и

теплового баланса, он рассчитал величину достигаемого пересыщения при полном смешении потоков, считая, что смешение предшествует зародышеобразованию, пренебрегая конденсацией паров на стенках в процессе смешения. Рассчитанные по уравнениям классической теории значения  $J$  оказались на несколько порядков ниже экспериментальных.

Ген с сотр.<sup>190</sup> изучал аэрозоли, образующиеся при диффузии паров алюминия в холодном разреженном инертном газе. Было выяснено, что размер частиц с уменьшением концентрации пара падает сначала быстро, а затем практически не меняется, т. е. концентрация частиц сначала возрастает, а потом достигает некоторого предела. Концентрация частиц при одной и той же концентрации пара возрастала с убыванием давления инертного газа. Туркевич<sup>191</sup> аналогичным методом изучал конденсацию паров серебра и показал, что дисперсность образующегося аэрозоля определяется коагуляцией. Увеличение концентрации при уменьшении давления инертного газа он объяснил увеличением скорости диффузии паров и, следовательно, скорости охлаждения.

Хигучи и О'Конски<sup>123</sup> указывали на возможность создания пересыщения вследствие химической или фотохимической реакции. Однако до сих пор не удалось найти реакцию, которая протекала бы с такой скоростью, что заканчивалась бы до начала конденсации продукта. Во всех многочисленных работах по изучению конденсации при наличии химической реакции последняя протекала одновременно с образованием зародышей, причем реакция обычно катализировалась на поверхности образующихся частиц. Эти обстоятельства затрудняют количественное истолкование таких работ.

Подытоживая рассмотрение результатов экспериментального исследования спонтанной конденсации, можно признать, что экспериментальные данные подтверждают скорее классическую теорию Фольмера — Френкеля — Бекера — Деринга — Зельдовича, нежели новую теорию Лоте — Паунда — Хирса. Можно также констатировать, что существующие методы расчета процессов образования аэрозолей с использованием уравнений теории спонтанного зародышеобразования позволяют с достаточной для практических целей точностью предсказывать параметры образующихся аэрозолей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Volmer, *Kinetik den Phasenbildung*, Leipzig, 1939.
2. L. Farkas, *Ztschr. phys. Chem.*, **125**, 236 (1927).
3. R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.*, **24**, 719 (1935).
4. Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес, *ЖЭТФ*, **10**, 1441 (1940).
5. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, **12**, 525 (1942).
6. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд. АН СССР, 1946.
7. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ*, **9**, 199 (1939).
8. А. Г. Амелин, *Теоретические основы образования тумана при конденсации пара*, «Химия», 1966.
9. Б. Мейсон, *Физика облаков*, Гидрометеониздат, 1961, гл. 1.
10. Д. Хирс, Г. Паунд, *Испарение и конденсация*, «Металлургия», 1966, гл. 2.
11. O. Knacke, *Ztschr. Phys.*, **130**, 259 (1951).
12. R. Ruedy, *Canad. J. Phys.*, **22A**, 77 (1944).
13. A. Barnard, *Proc. Roy. Soc.*, **220**, 132 (1953).
14. W. Yang, *Doct. diss. Univ. Yale*, 1960.
15. T. Asami, *Busseiron Konkyu*, **1951**, № 44, 115.
16. W. Courtney, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2249 (1951).
17. W. Robedush, *Chem. Revs.*, **44**, 269 (1949).
18. F. Kuhrt, *Ztschr. Phys.*, **131**, 185 (1952).
19. J. Lothe, G. Pound, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080 (1962).
20. R. Oriani, B. Sundquist, *Там же*, **38**, 2082 (1963).

21. W. Courtney, *Heterogeneous Combustion*. N. Y., Acad. Press, 1964, стр. 15, стр. 677.
22. M. Volmer, H. Flood, *Ztschr. phys. Chem.*, **A170**, 273 (1934).
23. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950, стр. 304.
24. J. Kennan, *Thermodynamics*, N. Y., 1941, стр. 440.
25. R. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949).
26. J. Kirkwood, F. Buff, Там же, **17**, 338 (1949).
27. J. Kirkwood, Там же **18**, 1510 (1950).
28. T. Hill, *J. Phys. Chem.*, **56**, 527 (1950).
29. J. Kirkwood, F. Buff, *J. Chem. Phys.*, **18**, 991 (1950).
30. I. Plesner, Там же **40**, 1510 (1964).
31. L. Tonk, *Phys. Rev.*, **50**, 955 (1963).
32. Л. М. Щербаков, Колл. ж., **14**, 379 (1952).
33. Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев, Н. П. Филиппова, Там же, **23**, 338 (1961).
34. A. Bellemans, *Physica*, **29**, 548 (1958).
35. Дж. Майер, М. Гелперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, М., 1952, гл. 13 и 14.
36. J. Cahn, J. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).
37. J. Cahn, J. Hilliard, Там же **31**, 688 (1959).
38. E. Hart, *Phys. Rev.*, **113**, 412 (1952).
39. F. Stillinger, F. Buff, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1 (1962).
40. E. Hart, *Fundamental Phenomena Material Sci.*, **3**, 195 (1966).
41. A. Lebowitz, *J. Math. Phys.*, **4**, 116 (1963).
42. E. Hart, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3075 (1963).
43. Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, «Металлургия», 1966, стр. 27.
44. S. Reed, *J. Chem. Phys.*, **20**, 208 (1952).
45. J. Kilpatrick, S. Katsuga, Там же, **45**, 1866 (1966).
46. G. Benson, R. Schuttlesworth, Там же, **19**, 130 (1951).
47. H. Girarden, *J. Math. Phys.*, **4**, 1096 (1963).
48. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1946, стр. 346.
49. W. Rodebush, *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1289 (1952).
50. R. Adams, W. Band, G. Ingram, C. Perry, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1703 (1962).
51. J. Hirth, *Ann. New York Acad. Sci.*, **101**, 805 (1963).
52. K. Russel, J. Feder, J. Lothe, G. Pound, *Adv. in Phys.*, **15**, 111 (1966).
53. J. Feder и др., *Heterogeneous Combustion*, Acad. Press, 1964, стр. 667.
54. М. Вуколович, В. Новиков, Уравнение состояния реального газа, Госэнергоиздат, 1948.
55. М. Окуяма, J. Zung, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1580 (1967).
56. H. Wakeshima, H. Takata, *Japan. J. Appl. Phys.*, **2**, 792 (1963).
57. H. Reiss, J. Katz, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2496 (1967).
58. W. Courtney, *J. Phys. Chem.*, **72**, 421 (1968).
59. J. Lothe, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2678 (1966).
60. М. В. Буйков, В. П. Баханов, Колл. ж., **29**, № 6 (1967).
61. F. Collins, *Ztschr. Electrochem.*, **59**, 404 (1955).
62. H. Wakeshima, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1614 (1954).
63. H. Wakeshima, *Rev. Kobe Univ., Scient. and Technol. Section*, 1956, № 3, стр. 1—17.
64. A. Kantrowitz, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1097 (1951).
65. H. Frisch, Там же, **27**, 90 (1957).
66. W. Courtney, Там же, **36**, 2009 (1962).
67. R. Andres, M. Boudart, Там же, **42**, 2057 (1965).
68. F. Farley, *Proc. Roy. Soc.*, **212A**, 530 (1952).
69. J. Christiansen, D. Turnbull, *Acta chem. scand.*, **8**, 909 (1954).
70. D. Turnbull, *Metal. Techn.*, 1948, June, стр. 74.
71. W. Courtney, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1018 (1962).
72. B. Chakraverty, *Surface Sci.*, **4**, 205 (1966).
73. A. Sutugin, N. Fuchs, *J. Coll. Interface Sci.*, **27**, 216 (1968).
74. R. Probstein, *J. Chem. Phys.*, **19**, 619 (1951).
75. K. Luke, *J. Coll. Interface Sci.*, **25**, 214 (1966).
76. А. Быков, Е. Теверовский, ЖЭТФ, **19**, 328 (1949).
77. R. Larson, *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1289 (1952).
78. A. Chatterji, A. Bose, R. Rostogi, *J. Indian. Chem. Soc.*, **26**, 283 (1949).
79. Л. М. Щербаков, Сб. Иссл. в обл. поверхностных сил. Ин-т физ. химии АН СССР, 1961, стр. 28.
80. Д. Холломон, Д. Тернбалл, Сб. Усп. физики металлов и металлургии, 1956, т. 1, стр. 309.



81. G. Borelis, *Arkiv Mat. Astr. Fusick*, **32A**, 1 (1945).
82. R. Becker, *Ann. Phys.*, **32**, 128 (1938).
83. А. И. Русанов, *Усп. химии*, **33**, 873 (1964).
84. В. П. Баханов, М. В. Буйков, *Колл. ж.*, **27**, 432 (1965).
85. Л. Г. Качурин, *ЖФХ*, **30**, 2137 (1956).
86. H. Frisch, C. Willis, *J. Chem. Phys.*, **22**, 248 (1954).
87. J. Katz, H. Salsburg, *J. Coll. Interface Sci.*, **21**, 560 (1966).
88. R. Neumann, W. Doring, *Ztschr. phys. Chem.*, **186**, 203 (1940).
89. H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 840 (1950).
90. J. Barker, P. Leonard, Там же, **44**, 4206 (1966).
91. J. Christiansen, *Acta Chem. scand.*, **5**, 676 (1951).
92. V. La Mer, *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1270 (1952).
93. W. Courtney, *Am. Pocket Soc. J.*, **31**, 751 (1963).
94. H. Reiss, *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1281 (1952).
95. Т. Хилл, *Статистическая механика*, ИЛ, М., 1960.
96. D. Storgun, J. Hirshfelder, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1531 (1959).
97. В. Я. Никандров, *Труды ГГО*, 1951, вып. 31, стр. 7.
98. В. Я. Никандров, *Сб. Иссл. облаков, осадков и грозозного электричества*. Изд. АН СССР, 1961.
99. Ю. И. Петров, М. Я. Ген, И. В. Еремин, *ЖТФ*, **29**, 1407 (1959).
100. J. Harvey, H. Matthews, *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 113 (1960).
101. J. Holmgren, J. Gibson, C. Sheer, *J. Electrochem. Soc.*, **11**, 362 (1964).
102. E. Matievic, M. Kerker, W. Espenschied, *J. Coll. Sci.*, **18**, 91 (1963).
103. W. Espenschied, E. Matievic, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2831 (1964).
104. L. Dufour, R. Defay, *Publ. Inst. roy. Meteorol. Belg.*, 1960, N 28, стр. 12.
105. I. Stranski, K. Kaischev, *Phys. Ztschr.*, **36**, 393 (1935).
106. I. Stranski, K. Kaischev, *Ztschr. phys. Chem.*, **26B**, 317 (1934).
107. W. Burton, N. Carrera, *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 40 (1949).
108. R. Becker, W. Doring, *Ann. Phys.*, **24**, 719 (1935).
109. H. Taylor, M. Eyring, A. Sherman, *J. Chem. Phys.*, **1**, 68 (1935).
110. Н. Н. Туницкий, *ЖФХ*, **15**, 1061 (1941).
111. K. Oswatitsch, *Ztschr. angew. Math. Mech.*, **22**, 1 (1942).
112. Х. Стивер, *Основы газовой динамики*, Под ред. Эммонса, ИЛ, М., 1963, гл. 6.
113. J. Corner, *Proc. Roy. Soc.*, **211**, 417 (1952).
114. Ю. П. Райзер, *ЖЭТФ*, **37**, 1741 (1959).
115. H. Reiss, V. La Mer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1 (1950).
116. H. Reiss, Там же, **19**, 482 (1951).
117. H. Frisch, F. Collins, Там же, **20**, 1797 (1952).
118. А. Г. Амелин, *Колл. ж.*, **28**, 787 (1966).
119. J. Griffin, P. Sherman, *AAIA J.*, **3**, 1813 (1963).
120. H. Stever, *Fundamentals of Gas Dynamics*, Princeton, New Jersey, 1958, t. 3, стр. 526.
121. P. Hill, H. Wittig, E. Demetri, *J. Heat Transfer*, **85**, 303 (1963).
122. L. Lund, J. Rivers, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4613 (1966).
123. W. Higuchi, C. O'Conski, *J. Coll. Sci.*, **15**, 19 (1960).
124. S. Dunham, *J. rech. Atm.*, **2**, 95 (1966).
125. J. Carstensi др., Там же, **2**, 95 (1966).
126. S. Friedlander, *Phys. Fluids*, **3**, 693 (1960).
127. И. В. Петрянов, Н. Н. Туницкий, *ЖФХ*, **13**, 1131 (1939).
128. G. Hidy, A. Lilly, *J. Coll. Sci.*, **20**, 123 (1965).
129. S. Friedlander, C. Wang, *J. Coll. Interface Sci.*, **22**, 126 (1966).
130. L. Mocros, J. Quon, R. Hjelmfelt, *J. Coll. Interface Sci.*, **23**, 90 (1967).
131. J. Rosinski, R. Snow, *J. Meteorol.*, **18**, 736 (1961).
132. J. Stockman, *Microscope*, **15**, 106 (1966).
133. Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, *Колл. ж.*, **28**, 131 (1966).
134. Н. Дас Гупта, С. Гхош, *Камера Вильсона и ее применения в физике*, ИЛ, М., 1947.
135. H. Flood, *Doct. diss.*, Berlin, 1933.
136. D. Stachorska, *Acta Phys. Polonica*, **15**, 5 (1956).
137. B. Mason, *Disc. Faraday Soc.*, **30**, 20 (1960).
138. G. Pound, L. Madonna, L. Scullii, *Proc. Conf. Interf. Phenom.*, 1955, v. 1, стр. 85.
139. L. Madonna и др., *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1219 (1961).
140. C. Wilson, C. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, **A120** (1929).
141. M. Volmer, H. Flood, *Kinetik den Phasenbildung*, Leipzig, 1939, гл. 4.
142. F. Frey, *Ztschr. Phys. Chem.*, **49B**, 83 (1941).
143. A. Sander, G. Dahmkohler, *Naturwiss.*, **31**, 460 (1943).
144. A. Barnard, *Proc. Roy. Soc.*, **A220** (1953).

- J. Hollomon, D. Turnbull, *Progr. in Metal Phys.*, **4**, 340 (1953).  
J. Clark, W. Rodebush, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **44**, 536 (1958).  
W. Courtney, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1448 (1963).  
L. Andren, *Ann. Phys.*, **52**, 1 (1917).  
C. Borus, Там же, **24**, 225 (1907).  
D. Stachorska, *Ann. Univ. Curie-Sklodowska*, **12AA**, 143 (1957).  
E. Allard, J. Kassner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1401 (1965).  
J. Kassner, R. Schmidt, Там же, **44**, 4166 (1966).  
B. Schuster, W. Good, Там же, **44**, 3132 (1966).  
L. Lund, J. Rivers, Там же, **45**, 4613 (1966).  
M. Edwards, W. Woodbury, *Canad. J. Phys.*, **38**, 335 (1960).  
G. Pound, V. La Mer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 506 (1951).  
H. Byers, K. Chary, *Ztschr. angew. Math. Phys.*, **14**, 428 (1963).  
B. Mason, J. Maybank, *Proc. Phys. Soc.*, **74**, 61 (1959).  
H. Flood, *Ztschr. phys. Chem.*, **A170**, 286 (1934).  
P. Wegener, L. Mack, *Adv. in Appl. Mech.*, **5**, 307 (1958).  
J. Binnie, H. Woods, *Proc. Inst. Mech. Engrs*, **138**, 229 (1938).  
X. Yellot, *Engineer*, **143**, 647 (1937).  
G. Gyarmathy, M. Meyer, *VDI Forschungs.*, **1965**, N 508.  
P. Wegener, A. Pouring, *Phys. Fluids*, **7**, 353 (1964).  
P. Wegener, S. Reed, E. Stollework, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1077 (1951).  
W. Willmarth, H. Nagamatsu, Там же, **23**, 1089 (1952).  
F. Daum, *AIAA J.*, **1**, 1043 (1963).  
J. Faro, T. Small, F. Hill, *J. Appl. Phys.*, **23**, 40 (1952).  
J. Griffin, P. Sherman, *AIAA J.*, **3**, 1813 (1965).  
C. Norgen, *Electric Propulsion Development*, Acad. Press, 1963, v. 15, стр. 407.  
C. Norgen, D. Goldin, *AIAA J.*, **3**, 1943 (1963).  
H. Thomann, *Medd. Flygtechn. forsoksanst.*, **101**, 80 (1964).  
H. Thomann, *Phys. Fluids*, **9**, 897 (1966).  
A. Kantrowitz, J. Grey, *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 328 (1951).  
E. Becker, R. Klingerhofer, P. Lohse, *Naturforsch.* **17a**, 432 (1962).  
W. Henkes, Там же, **17a**, 786 (1962).  
R. Lecenby, E. Robbins, P. Trevalion, *Proc. Roy. Soc.*, **A280**, 409 (1964).  
F. Greene, T. Milne, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3150 (1963).  
P. Bentley, *Nature*, **190**, 432 (1961).  
W. Danning, *Heterogeneous Combustion*, Acad. Press, 1964, t. 15, стр. 692.  
T. Milne, *J. Chem. Phys.*, **47**, 408 (1967).  
A. Г. Амелин, *Колл. ж.*, **25**, 3 (1963).  
N. Fuchs, N. Oschmann, *Acta Physicochim. URSS*, **3**, 61 (1935).  
H. А. Фукс, А. Г. Сутугин, *Колл. ж.*, **26**, 110 (1964).  
А. Г. Амелин, Там же, **10**, 169 (1948).  
А. Г. Амелин, М. И. Беляков, Там же, **17**, 10 (1955).  
Я. И. Коган, А. В. Бурнашева, *ЖФХ*, **34**, 2630 (1960).  
Я. И. Коган, ДАН, **161**, 386 (1965).  
Е. Н. Рыбин, *Материалы Всес. научно-техн. конф. по применению аэрозолей в народном хозяйстве*, М., 1967, стр. 5.  
М. Я. Ген, М. Зискин, Ю. И. Петров, ДАН, **127**, 366 (1959).  
J. Turkevitch, *Fundamental Phenomena Material Sci.*, **3**, 195 (1966).

Физико-химический ин-т  
им. Л. Я. Карпова,  
Москва