

УДК 536.423

Новый критерий для сравнения классической теории нуклеации в перегретых жидкостях с экспериментальными данными*

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

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ermakov-german@mail.ru

Получено неравенство $1 - \Delta\bar{\tau}/\bar{\tau} < (J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1} < 1 + \Delta\bar{\tau}/\bar{\tau}$, где J — частота гомогенного зародышеобразования, V и $\bar{\tau}$ — соответственно, объем и среднее время жизни перегретой жидкости, $\Delta\bar{\tau}/\bar{\tau}$ — относительная статистическая погрешность $\bar{\tau}$. Неравенство является следствием использования при его выводе условий гомогенности и стационарности зародышеобразования, принятых в теории в качестве исходных, определяющих предположений. Расчеты с использованием экспериментальных данных для границ достижимого перегрева показывают, что неравенство не выполняется. Таким образом, экспериментальные данные не подтверждают основополагающие положения теории.

Ключевые слова: классическая стационарная теория зародышеобразования в перегретых жидкостях, гомогенное и гетерогенное вскипание, среднее время жизни в состоянии перегрева, его статическая погрешность, критерий для сравнения эмпирических времен жизни с теорией.

Классическая теория вскипания перегретых жидкостей [1–4] описывает случайный процесс образования сверхкритического зародыша, детерминированный рост которого превращает метастабильную жидкость в макроскопическую двухфазную систему. При этом рассматривается безграничная гомогенная система (т. е. объемное вскипание), а кинетическое уравнение, описывающее рассматриваемый случайный процесс, решается в предположении, что он является стационарным. В итоге рассмотрения получается выражение для частоты зародышеобразования J — среднего числа жизнеспособных (сверхкритических) зародышей пара, образующихся в единице объема в единицу времени:

$$\ln J = 88 - W_k/kT, \quad (1)$$

$$W_k = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(p'' - p')^2}, \quad (2)$$

* Работа выполнена при поддержке Президента РФ (ВНШ – 2999.2008.8) и РФФИ (№ 07-08-00575).

$$p'' - p' = (p_s - p') \left(1 - \frac{v'}{v''} \right), \quad (3)$$

$$\lambda = JV. \quad (4)$$

Здесь W_k — работа образования критического зародыша (неустойчиво равновесного), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, σ — коэффициент поверхностного натяжения, p'' , p' , p_s — давления соответственно в паре, жидкости и насыщенного пара при температуре T , v' и v'' — удельные объемы жидкости и пара в состоянии насыщения при температуре T . Последнее соотношение выражает предположение о гомогенном (объемном) характере зародышеобразования. Предполагается, что стенки сосуда очень хорошо смачиваются жидкостями и, благодаря этому, не влияют на нуклеацию. Частота зародышеобразования в рассматриваемом приближении не зависит ни от времени, ни от координат. В связи с этим число жизнеспособных зародышей, возникающих в некотором объеме V (или во всей системе) в единицу времени — плотность потока жизнеспособных зародышей λ по терминологии теории массового обслуживания [5] — может быть вычислена по формуле (4). Приведенные уравнения записаны в системе СИ.

Первые сравнения результатов экспериментов с первыми вариантами кинетической теории зародышеобразования были, вероятно, сделаны Висмером, Кенриком, Гильбертом и Фольмером в 20–30 годах прошлого века. Сравнение производили по температуре достижимого перегрева. Позднее такие же сравнения представили Вакашима и Таката. Примерно в это же время (1960–1964 гг.) начинаются исследования В.П. Скрипова и его учеников, которые продолжаются и сегодня. В перечисленных работах определяли, обычно, температурную границу перегрева и сравнивали ее с теоретическим значением. С появлением метода измерения среднего времени жизни жидкости в состоянии перегрева с помощью чистой пузырьковой камеры (В.П. Скрипов, Е.Н. Сеницын) положение не изменилось. Расхождения измеренного времени жизни с теоретическим оказались довольно большими. Однако, как и раньше, температурные границы перегрева отличались на доли градуса. Большие расхождения средних времен объяснили большой крутизной зависимости $\ln(\bar{\tau}) = f(T)$ и детально вопрос не анализировали. Более подробно история исследования перегретых жидкостей и многочисленные ссылки на публикации представлены в монографиях [6, 7].

Для сравнения теории с результатами, полученными методом измерений среднего времени жизни перегретой жидкости, необходимо некоторое дополнительное соотношение, связывающее его с частотой зародышеобразования. Впервые, вероятно, подобное соотношение было записано в работе [2] для определения температурного предела перегрева, а с учетом случайного характера зародышеобразования — в работе [6].

Из предполагаемой стационарности зародышеобразования следует, что распределение вероятностей времен ожидания вскипания должно быть экспоненциальным (показательным) [5]:

$$F(t) = 1 - e^{-\lambda t} \quad (5)$$

(Обратим внимание на то, что здесь речь идет не о процессах релаксации, связанных с установлением давления и температуры при переходе в метастабильное состояние, которые в опыте всегда минимизируются, а о стационарности случайного процесса образования жизнеспособного зародыша.) Формула (5) содержит только одну константу λ , которая, как указывалось выше, в теории массового обслуживания [5] носит название плотности потока — среднего числа событий

в единицу времени. В нашем случае событием является появление сверхкритического пузырька пара. Таким образом, применяя формулу (5) к зародышеобразованию, мы должны понимать параметр λ как поток зародышеобразования во всей системе (4). Экспоненциальное распределение времени жизни определяет его математическое ожидание

$$m_t = \lambda^{-1}. \quad (6)$$

Обратимся теперь к опытам по измерению времени жизни перегретой жидкости. В результате n измерений мы получаем выборку случайных чисел: $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$. Среднее значение этой выборки $\bar{\tau}$, являясь суммой случайных величин, само является случайной величиной. Это выборочное среднее естественно принять в качестве оценки математического ожидания. Показано [5], что такая оценка является состоятельной и несмещенной. Уже при 10–20 измерениях $\bar{\tau}$ распределено по нормальному закону. Для среднего квадратичного отклонения $\sigma_{\bar{\tau}}$ получаем

$$\sigma_{\bar{\tau}} = \sqrt{\frac{D}{n}}, \quad (7)$$

где D — выборочная дисперсия τ . Для модуля разности между выборочным средним и математическим ожиданием с вероятностью β выполняется неравенство [5, 8]

$$|\bar{\tau} - m_t| < \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta}, \quad (8)$$

где $\sigma_{\bar{\tau}}$ определяется формулой (7), а коэффициент Стьюдента t_{β} зависит от числа измерений и величины доверительной вероятности β и приводится, например, в [5] в виде таблицы.

Формулу (8) перепишем в виде

$$\bar{\tau} - \Delta\bar{\tau} < m_t < \bar{\tau} + \Delta\bar{\tau}, \quad (9)$$

где

$$\Delta\bar{\tau} = \sigma_{\bar{\tau}} \cdot t_{\beta} \quad (10)$$

есть статистическая погрешность среднего времени жизни.

Учитывая формулы (4) и (6), выражающие гомогенность и стационарность процесса нуклеации, и деля неравенство (9) на положительную величину $\bar{\tau}$, получим:

$$1 - \Delta\bar{\tau}/\bar{\tau} < (J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1} < 1 + \Delta\bar{\tau}/\bar{\tau}. \quad (11)$$

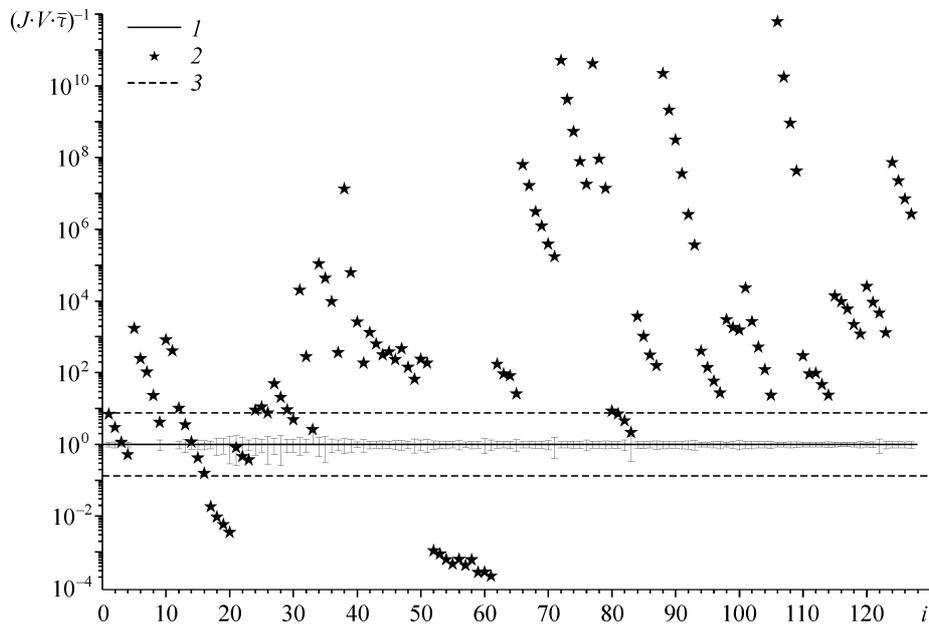
Таким образом, если в опыте выполняются основные предположения рассматриваемой теории — стационарность и гомогенность зародышеобразования, то с доверительной вероятностью 90 %, принятой в дальнейших расчетах, произведение $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1}$ должно лежать вблизи 1 в симметричном интервале, ограниченном величиной относительно случайной погрешности.

Расчеты проведены для границы достижимого перегрева *n*-пентана, *n*-гексана, диэтилового эфира и бензола при давлениях от 1 до 15 бар [9, 10]. Необходимые для расчетов значения теплофизических свойств взяты в [7, 11].

Результаты расчетов показаны на рисунке. По оси ординат в логарифмической шкале отложены значения величины $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1}$ в зависимости от номера точки. Доверительная область, в которой должны были бы лежать точки, находится около значения $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1} = 1$ и ограничена вертикальными штрихами, представ-

ляющими относительно случайную погрешность в логарифмической шкале. Как видно, в эту область попадают лишь пять точек, что составляет около 4,0 % от всего массива точек. Вычисление частоты зародышеобразования по формулам (1)–(3) характеризуется довольно высокой погрешностью. Эта погрешность связана с константой 88 в (1), которая имеет погрешность ± 2 единицы. Записав десятичный логарифм $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1}$, с учетом этой погрешности, легко увидеть, что она постоянна для всех точек и в логарифмической шкале составляет $2 \cdot \lg(e) = 0,87$.

Будем считать, что точка попадает в доверительную область, если конец отрезка, изображающего эту погрешность, достигает значения, равного единице. Тогда неравенству (11) будут удовлетворять все точки, попадающие в полосу $\pm 0,87$ около единицы. Общее число “правильных” точек составит 18. Это 14,3 % от всех точек. При расчетах случайной погрешности (коэффициента Стьюдента) мы принимали доверительную вероятность, равной 90 %. При согласии теории и эксперимента итог должен быть близким к 90 %. Опыт же показывает, что более 85 % точек не удовлетворяют неравенству (11). Напомним, что это неравенство получено из условия гомогенности (4) и стационарности (6) случайного (флуктуационного) процесса образования жизнеспособного зародыша. Таким образом, эксперименты, связанные с измерением среднего времени жизни перегретой жидкости, не согласуются с основополагающими положениями классической теории нуклеации. Полученному результату можно дать дополнительную интерпретацию. Результат проведенного сравнения показывает, что в опыте реализуется гетерогенное вскипание, инициированное стенкой сосуда. “Теоретически возможен случай возникновения в метастабильной системе зародышей новой фазы флуктуационным



Результаты расчета $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1}$ для различных метастабильных состояний $((p', T) = \text{const})$ на границах достижимого перегрева: 1 — значения $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1} = 1$, 2 — значения $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1}$, вычисленные по формулам (1–3) и эмпирическим значениям V и $\bar{\tau}$, 3 — погрешность вычисления $\lg(J)$, i — номер эксперимента.

путем” [6], чисто флуктуационным путем. Очевидно, что граница такого зародышеобразования, не стимулированного внешними причинами (стенкой сосуда), должна находиться при более высокой температуре. Тогда близость экспериментальных и теоретических значений температур предельного перегрева означает не высокую точность теории, а совсем наоборот — ее неточность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Döring W.** Die Überhitzungsgrenze und Zerissfestigkeit von Flüssigkeiten // Z. Phys. Chem., (B), 1937. Bd.36, H. 5/6. S. 371–386.
2. **Фольмер М.** Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986. 206 с.
3. **Зельдович Я.Б.** К теории образования новой фазы. Кавитация // Журн. эксперим. и теор. физ. 1942. Т. 12, № 11-12. С. 525–538.
4. **Каган Ю.М.** О кинетике кипения чистой жидкости // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, № 1. С. 92–101.
5. **Вентцель Е.С.** Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
6. **Скрипов В.П.** Метастабильная жидкость. М: Наука. 1972. 312 с.
7. **Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В. и др.** Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
8. **ГОСТ Р 50779.21-2004.** Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Ч. 1. Нормальное распределение.
9. **Сеницын Е.Н.** Исследование кинетики зародышеобразования в перегретых жидкостях: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1967. 231 с.
10. **Липнягов Е.В.** Исследование характера вскипания перегретых жидкостей вблизи границы достижимого перегрева: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14: Екатеринбург, 2006. 171 с. (РГБ ОД, 61:07-1/20).
11. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.

Статья поступила в редакцию 17 июля 2009 г.