

УДК 536.423

Экспериментальная проверка гомогенности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева*

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

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ermakov-german@mail.ru

Представлены результаты измерений среднего времени ожидания вскипания н-пентана и н-гексана вплоть до границы достижимого перегрева. Опыты проведены в стеклянных капиллярах с существенно уменьшающейся величиной перегреваемого объема жидкости для предварительно заданного метастабильного состояния ($p, T = \text{const}$). Полученные данные не подтверждают соотношение $JV\bar{\tau} = 1$, вытекающее из условия гомогенности и стационарности случайного процесса, приводящего к вскипанию перегретой жидкости (J — частота гомогенного зародышеобразования, V — объем перегреваемой жидкости, $\bar{\tau}$ — среднее время ожидания ее вскипания). Таким образом, опыты по кинетике вскипания перегретых жидкостей, связанные с измерением средних времен ожидания вскипания в стеклянных капиллярах, не могут служить доказательством правильности классической теории нуклеации для перегретых жидкостей, т. к. в них не выполняется одно из основополагающих условий теории — условие гомогенности вскипания.

Ключевые слова: перегретая жидкость, граница достижимого перегрева, стационарное и гомогенное зародышеобразование, среднее время жизни перегретой жидкости, работа образования критического зародыша, частота.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал о свойствах, кинетике и границе вскипания перегретых жидкостей. Разработаны методы расчета различных свойств жидкостей в состоянии перегрева, в том числе границы термодинамической устойчивости (спинодали). Созданы импульсные методы достижения очень высоких частот зародышеобразования в перегретых жидкостях и определения характеристик теплообмена в этих процессах. Рассматриваются продолжения линий равновесия фаз за тройную точку и такие связанные с ними экзотические состояния метастабильной жидкости, как переохлажденная и одновременно перегретая жидкость. Сделаны попытки практического использования перегретой жидкости. Подробное описание методов изучения и достаточно полную библиографию можно найти в монографиях [1–3]. Существенный вклад в эту работу внесли авторы работ [1, 2].

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

Одним из важных результатов этих исследований является сопоставление экспериментальных данных, полученных для температурной границы достижимого перегрева большого количества жидкостей, с расчетами по классической теории нуклеации. Эмпирическая температурная граница перегрева отличается от теоретической обычно на доли градуса, а в редких случаях на 1–3 °С. В опытах обнаруживается случайный характер вскипания. Исследуемые жидкости обычно хорошо смачивают стенки экспериментальных (стеклянных) сосудов. Все это позволяет предполагать, что в опытах реализуется гомогенное стационарное зародышеобразование, которое и рассматривается в теории. Авторы экспериментов обычно в таком предположительном духе и комментируют результаты сравнения своих экспериментов с теорией. Однако при экспериментальной проверке теории, очевидно, необходима уверенность в том, что в опыте реализуются предположения, лежащие в основе теории. На это обращалось внимание еще в 1972 г. в работе [1]. Задача идентификации характера вскипания всегда считалась актуальной: ”Теоретически возможен случай возникновения в метастабильной системе зародышей новой фазы флуктуационным путем. Однако на практике трудно освободиться от действия посторонних факторов (загрязнения, влияние стенок и т. д.), которые облегчают фазовый переход. Как видно из имеющейся литературы, почти всегда остается сомнение в чистоте поставленных опытов. Поэтому всегда актуальны поиски новых экспериментальных методик и способов обработки результатов по зародышеобразованию”. И далее: ”Большую трудность при изучении кинетики зарождения новой фазы представляет отделение эффектов гетерогенной и гомогенной нуклеаций. До сих пор не устранены сомнения в возможности ”чистого” опыта, свободного от действия стенок сосуда и примесей. Это снижает надежность результатов экспериментальной проверки кинетической теории гомогенного зародышеобразования для конденсации пара, вскипания жидкости или кристаллизации” [1, с. 7, 11]. При сопоставлении результатов опытов и теоретических расчетов обычно ограничиваются сравнением температур на границе достижимого перегрева, которые, как уже отмечалось, хорошо согласуются друг с другом. Сравнение по другим параметрам обычно не проводят, хотя это можно было бы сделать для среднего времени жизни и наклона границы достижимого перегрева.

Установление истинного характера вскипания перегретой жидкости тем более важно, что наряду с экспериментальными результатами, согласующимися с теорией, появились эксперименты, которые прямо или косвенно противоречат теории. Впервые на это обратили внимание в работах [4, 5], в которых авторы добились почти теоретических перегревов при контакте жидкости с металлической проволокой, на которой явно присутствовали флуктуационные центры вскипания.

При анализе вопроса о характере вскипания сильно перегретой жидкости следует обратить внимание также на приработку сосуда [6], в котором она перегревается. Приработка — подготовительная стадия, состоящая из 100 и более предварительных вскипаний исследуемой жидкости, в процессе которых время ожидания вскипания растет, а температурная граница перегрева увеличивается. Наличие такой подготовительной стадии свидетельствует о том, что в начальный период вскипания происходит на слабых местах поверхности — флуктуационных центрах вскипания. При приработке вскипание остается случайным, а перегревы, даже в ее начале, довольно высокими. Однако длительность приработки никак не определена и признак перехода от гетерогенного к гомогенному вскипанию отсутствует. Достижение предельных значений температуры перегрева и среднего времени ожидания вскипания, которые в дальнейших опытах не удается изменить, не означают наступления гомогенного режима вскипания. Более того, в работе [7] визу-

ально наблюдали вскипание вблизи границы перегрева и обнаружили, что эта самая граница определяется действием единственного центра.

Результаты измерений средних времен жизни перегретых жидких кислорода и азота [8, 9], полученные при повышенных давлениях на жидкость ($p' \geq 10$ бар) в полированных трубках из нержавеющей стали и из меди, практически совпадают с результатами измерений в трубках из стекла. При более низких давлениях на экспериментальных зависимостях $\lg \bar{\tau} = f(T)$ ($\bar{\tau}$ — среднее время жизни перегретой жидкости, T — температура) не удается наблюдать (фиксируются нулевые времена жизни) участок гомогенного зародышеобразования, на котором обычно среднее время жизни жидкости резко уменьшается с увеличением температуры. В ряде опытов с металлическими трубками наблюдали распределение времен жизни в виде суперпозиции двух экспоненциальных распределений, что интерпретировано как наличие двух центров зародышеобразования.

При внесении в ячейку гладких и даже пористых металлических образцов, богатых поверхностными центрами кипения, в зависимости от технологии приготовления ячейки, образцов и продолжительности приработки оказывается возможным достижение как далеких, так и достаточно близких значений к теоретической температуре перегрева. Плотность распределения вероятностей для времен ожидания вскипания при этом может быть экспоненциальной или кривой с максимумом [10]. В этом случае вопрос о гетерогенном зародышеобразовании не подвергается сомнению.

В работах [11–13] изучалось обычное закипание жидкости при совсем малых перегревах — включение в работу отдельного центра кипения на тонком проволочном нагревателе. У этого процесса обнаруживались все те же свойства, что и у вскипания вблизи границы достижимого перегрева. Время активации отдельных центров кипения (время от подачи на нагреватель напряжения до включения центра в работу) является случайной величиной. В опытах обнаруживается приработка и изменение плотности распределения вероятностей времени ожидания вскипания от экспоненциальной до кривой с максимумом. Зависимость среднего времени ожидания вскипания на исследуемом центре от температурного напора характеризуется большой крутизной.

Гомогенное (объемное) вскипание является предельным режимом, в котором все факторы, нарушающие однородность системы и способствующие вскипанию, устранены. Сделать это чрезвычайно трудно, поэтому каждый эксперимент, претендующий на роль решающего эксперимента для теории гомогенного зародышеобразования, должен проверяться на соответствие этому предельному режиму. Соответствующий критерий для такой проверки предложен в монографии [1] в виде соотношения

$$JV\bar{\tau} = 1. \quad (1)$$

Здесь J — частота гомогенного зародышеобразования — среднее число жизнеспособных (превышающих критический размер) зародышей пара, возникающих в единице объема в единицу времени, V — объем перегреваемой жидкости, $\bar{\tau}$ — среднее время ожидания вскипания. Попытка проверки соотношения (1) предпринята в 1972 г. [1] при сравнении результатов, полученных в чистой пузырьковой камере и при перегреве капелек *n*-гексана в серной кислоте. Однако приведенный в монографии рисунок трудно однозначно истолковать как доказательство правильности формулы (1), т. к. наклоны рассматриваемых кривых заметно отличаются. С тех пор к этому вопросу не возвращались, хотя приведенные выше факты

и соображения дают основания для продолжения анализа вопроса о гомогенности вскипания сильно перегретых жидкостей.

1. ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И УСЛОВИЯ ГОМОГЕННОСТИ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ

В классической теории образования паровых зародышей в перегретой жидкости рассматривается единственный механизм, состоящий в случайном присоединении или отдаче пузырьком одной молекулы. Система предполагается однородной не только в смысле состава, давления и температуры, но и в смысле отсутствия в ней каких-либо факторов, инициирующих возникновение и рост зародышевого пузырька. Она предполагается однородной в смысле равной вероятности образования жизнеспособного пузырька за счет указанного механизма в любой точке объема системы. Таким образом, рассматриваемая теория определяет чисто флуктуационную границу перегрева, границу объемного вскипания жидкости.

Результат классической кинетической теории зародышеобразования в перегретых жидкостях выражается соотношениями [1–3]:

$$J = N_1 B \exp[-W_{\text{кр}}/kT], \quad (2)$$

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

$$p'' - p' = (p_S - p') \left(1 - \frac{v'_S}{v''_S} \right). \quad (4)$$

Температурной и барической зависимостью предэкспоненциального множителя $N_1 B$ в (2), как показано в монографии [2], можно пренебречь и записать (2) в системе СИ в виде (перед логарифмированием соотношение (2) приводится к безразмерному виду делением размерных величин на единицу измерения каждой из них):

$$\ln J = 88 - W_{\text{кр}}/kT. \quad (5)$$

В формулах (2)–(5) N_1 — число молекул в единице объема, B — скорость перехода зародыша через критический размер, $W_{\text{кр}}$ — работа образования критического зародыша, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость–пар, p'' и p' — давления в паровой и жидкой фазах соответственно, p_S — давление насыщенного пара, v'_S и v''_S — удельные объемы жидкости и пара в состоянии насыщения при температуре T . Формула (2) является результатом решения основного кинетического уравнения теории в предположении его стационарности [14, 15]. Вследствие этого в теории оказывается стационарной и функция плотности распределения вероятностей для времени ожидания вскипания. В этом случае она выражается экспоненциальным распределением [16, 17]

$$f(\tau) = \lambda \exp[-\lambda \tau], \quad (6)$$

где λ — средняя частота вскипаний во всей системе. Вероятность образования зародыша, как уже отмечалось, предполагается одинаковой во всех точках однородно перегретой жидкости. Это означает, что величина J не зависит от координат, и зародышеобразование является объемным.

Из формулы (1), используя (5), получаем:

$$\ln \bar{\tau} = - \left(88 - \frac{W_{\text{кр}}}{kT} \right) - \ln V. \quad (7)$$

В формуле (7) выражение в скобках зависит от давления и температуры. Из этой формулы для изобары и для двух объемов перегреваемой жидкости V_1 и V_2 следует соотношение

$$\ln \bar{\tau}_2 = \ln \bar{\tau}_1 + \ln(V_1/V_2). \quad (8)$$

В (8) $\bar{\tau}_2$ соответствует V_2 , а $\bar{\tau}_1$ — V_1 . Будем считать $V_2 < V_1$. Расположение изобар, соответствующих объемам V_1 и V_2 , показано на рис. 1. В соответствии с формулами (7) и (8) они представляют собой линии, сдвинутые по оси ординат относительно друг друга на одну и ту же величину. Изобара, соответствующая меньшему объему перегреваемой жидкости, лежит в области более высоких температур. Таким образом, изобары среднего времени жизни, полученные на капиллярах с уменьшающимся объемом, в координатах $\ln \bar{\tau} - T$ должны представлять собой ряд эквидистантных линий, смещающихся в сторону более высоких температур [1].

Для проверки гомогенности вскипания, следовательно, необходимо измерить средние времена ожидания вскипания на нескольких капиллярах с существенно уменьшающимся объемом. При этом необходимо в максимальной степени исключить факторы, инициирующие вскипание, в частности, дегазировать систему. Пересчет к некоторому, например, наименьшему объему может быть выполнен при заданных p' и T с помощью формулы

$$\bar{\tau}_2 = \bar{\tau}_1 (V_1/V_2), \quad (9)$$

вытекающей из (8). Здесь, $\bar{\tau}_1$, V_1 — измеренные среднее время жизни жидкости в перегретом состоянии и ее объем, V_2 — объем, на который производится пересчет, $\bar{\tau}_2$ — результат пересчета. После пересчета к объему V_2 отдельные линии должны выстроиться в единую зависимость [1] (см. рис. 1, *b*).

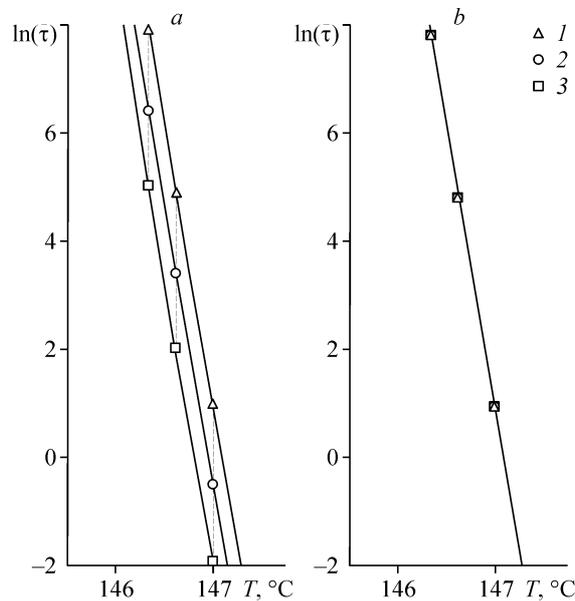


Рис. 1. Теоретическая зависимость среднего времени жизни перегретого н-пентана от температуры и перегреваемого объема при атмосферном давлении — флуктуационная граница гомогенного стационарного зародышеобразования.

a — граница зародышеобразования для разных значений объема перегреваемой жидкости: $V_1 = 0,2 \cdot 10^{-9}$ (1), $V_2 = 4V_1 = 0,8 \cdot 10^{-9}$ (2), $V_3 = 4V_2 = 3,2 \cdot 10^{-9}$ (3) м³; *b* — граница зародышеобразования для разных значений объема перегреваемой жидкости после приведения их к наименьшему объему V_1 по формуле (9).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 2. Она представляет собой обычную чистую пузырьковую камеру [1, 2]. Назначение отдельных элементов ясно из подрисуночной подписи. Установка имеет следующие характеристики: погрешность термостатирования $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, погрешность определения температуры $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (градуировку термопар производили по термометру сопротивления I разряда, изготовленному и проградуированному во ВНИИФТРИ, п. Менделеево). Погрешность определения давления — $0,1\text{ бар}$.

Исследуемая жидкость (см. рис. 2) находится в стеклянном капилляре 1, часть которого длиной 100 мм помещена в типичный для установок этого типа [2] жидкостный термостат. Термостат имеет наружный и внутренний (регулирующий) нагреватели, измерительную и регулируемую термопары, теплоизоляцию, позволяющую при необходимости наблюдать заполнение капилляра и вскипание перегретой жидкости, мешалку с электрическим приводом для создания однородного поля температуры. Вращение мешалки приводит к случайным колебаниям поверхности, амплитуда которых оценивается с помощью катетометра приблизительно в $1,2\text{ мм}$.

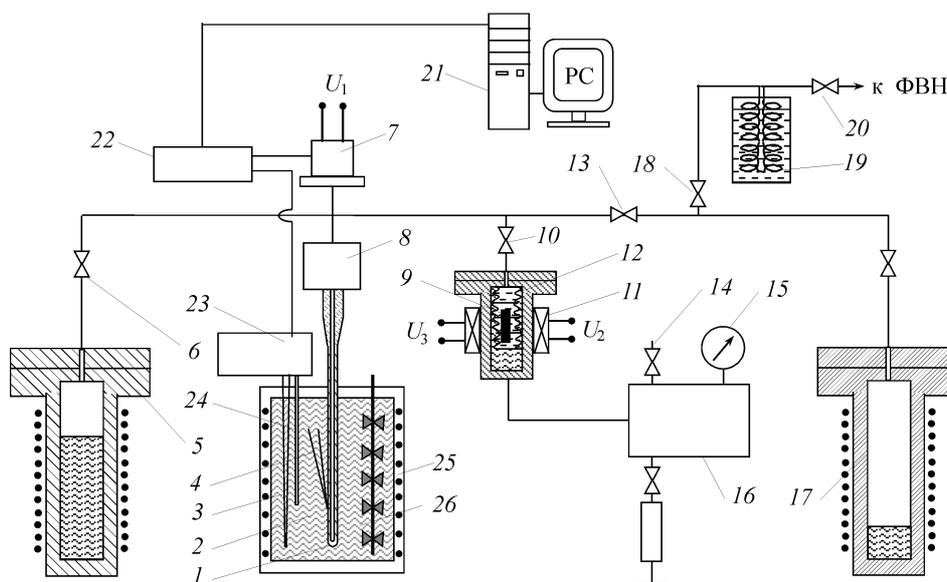


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики вскипания перегретых жидкостей.

1 — стеклянный капилляр с перегреваемой жидкостью, 2 — жидкостный термостат, 3 — медь-константановая термопара для контроля температуры в термостате, 4 — медь-константановая термопара для измерения температуры, 5, 17 — вспомогательные сосуды из нержавеющей стали, входящие в систему заполнения и газоудаления, 6, 10, 13, 18, 20 — запирающие вентили, 7 — мембранно-реостатный датчик давления, 8 — патрон для соединения капилляра с гидравлической системой, 9 — железный сердечник устройства для контроля за степенью деформации сиффона 12, 11 — катушки устройства для контроля за степенью деформации сиффона 12, U_2 — переменное напряжение питания, U_3 — сигнал, связанный с деформацией сиффона, 12 — разделительный сиффон, 14 — вентиль, сообщающий систему нагнетания поршневого манометра с атмосферой, 15 — пружинный манометр МО-160, 16 — масло-поршневой манометр МТ-60, 19 — азотная ловушка, 21 — измерительно-вычислительная система на базе ПЭВМ для измерения времени жизни жидкости в состоянии перегрева, 22 — модуль из аналого-цифровых и цифро-аналоговых преобразователей, 23 — электронный регулятор температуры термостата, 24, 25 — регулирующий внутренний и наружный нагреватели соответственно, 26 — мешалка с электроприводом.

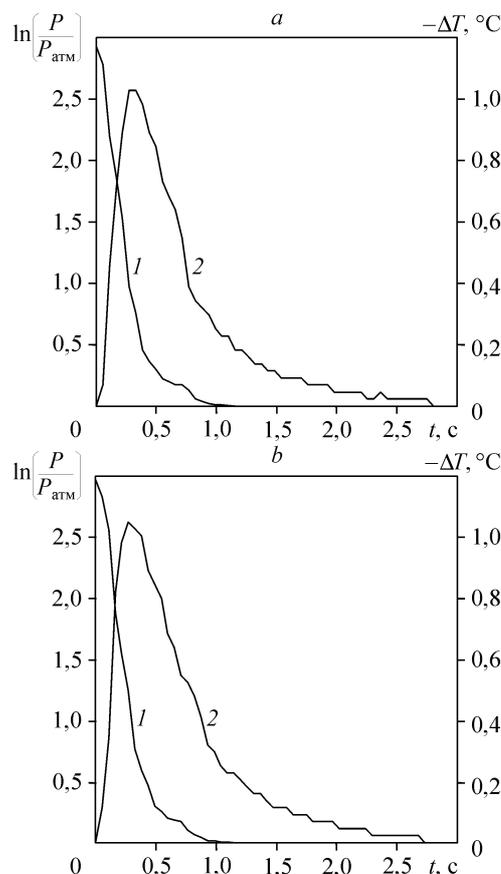
Давление на жидкость создается поршневым манометром и передается на нее через разделительный сильфон, степень растяжения которого контролируется электромагнитным устройством 9, 11. Перевод жидкости в метастабильное состояние осуществляется понижением давления до атмосферного значения. Максимальное давление в системе всегда составляет 20 бар.

Для уменьшения величины адиабатического охлаждения исследуемой жидкости стандартная методика [2] предполагает понижение давления в два этапа с промежуточной выдержкой экспериментальной ячейки при температуре термостата и при давлении, несколько превышающем давление насыщения. Сигнал на начало отсчета времени формируется при выключении электромагнитного клапана на окончательное понижение давления до заданного уровня. Таким образом, часы уже включены, а система еще не пришла в состояние метастабильного равновесия, которое изучается. Полученные значения времени жизни содержат, с одной стороны, погрешность, которую необходимо как-то учесть, а с другой — в процесс зародышеобразования вносится нестационарность, связанная с установлением давления и температуры. Для введения поправки постулируют, что процесс зародышеобразования является стационарным и, следовательно, плотность распределения вероятностей должна быть экспоненциальной. Экспоненциальная выборка обладает свойством отсутствия последействия, которое позволяет вычесть из каждого ее члена одну и ту же величину [16]. На этом основании из членов экспериментальной выборки, которая не является экспоненциальной, производят указанные вычитания до тех пор, пока плотность распределения не станет близкой к экспоненциальной. Полученное при этом значение среднего времени жизни считается свободным от указанных выше погрешностей. В нашей работе эти недостатки устранены.

Определение времен релаксации давления и температуры

Приближение давления к равновесному значению фиксировали с помощью датчика давления 7, осциллографа и измерительно-вычислительного комплекса на базе ПЭВМ с разрешением по времени 0,1 с (см. рис. 2). Измерения произведены с капиллярами диаметром около 0,05 и 0,7 мм. Релаксационная кривая имеет плавно убывающий характер. Равновесное давление в капилляре диаметром 0,05 мм устанавливается приблизительно за 0,6–0,7 с, а в капилляре диаметром около 0,7 мм — за 1,2 с (рис. 3).

Рис. 3. Кривые релаксации давления и температуры в исследуемой жидкости при переводе ее в состояние перегрева: кривая установления равновесного (атмосферного) давления (1), кривая установления равновесной температуры (2), при температуре термостата 115 (а), 130 (б) °С.



Кривую релаксации температуры по отношению к термостату измеряли медь-константановой термопарой, которая уплотнялась в капилляре диаметром 0,7 мм. Ее ЭДС регистрировали тем же измерительно-вычислительным комплексом. Измерения произведены при температурах около 115 и 130 °С, при которых исследуемая жидкость живет достаточно долго. Результаты представлены на рис. 3. Кривая установления температуры имеет максимум и спад, близкий к экспоненциальному. С погрешностью 0,1 °С равновесная температура устанавливается за 1,5 с, а давление — за 1,2 с. У такого крупного капилляра, внутренний диаметр которого 0,7 мм, моменты установления давления и температуры почти совпадают, различие составляет всего 0,3 с. Результаты измерений, обсуждаемые ниже, получены на капиллярах с существенно меньшими наружным и внутренним диаметрами. Если измерения на капиллярах разного диаметра считать удовлетворяющими теории теплового и гидродинамического подобия, то для других капилляров можно сделать оценку времени релаксации температуры, предполагая постоянным критерий Фурье. Для капилляров диаметром от 0,05 мм до 0,6 мм получим время установления температуры от 0,01 с до 1,1 с. За время установления давления исследуемая жидкость приходит в состояние равновесия и по температуре в капиллярах, использованных в измерениях. Таким образом, отсчет времени следует начинать после установления давления в системе.

На начальной стадии измерений с *n*-пентаном время жизни жидкости в состоянии перегрева измерял экспериментатор с помощью электронного секундомера. Секундомер включался после установления в системе атмосферного давления, определяемого по показаниям манометра. Сигналом к выключению секундомера служил характерный щелчок, связанный с вскипанием, повышение давления и выброс пара в холодную зону. При такой технологии экспериментатор вносил случайную погрешность в измерения времени ожидания вскипания, определяемую его реакцией на сигнал включения и выключения секундомера. После подключения установки к компьютеру 21 (см. рис. 2) через устройство связи и управления 22 измерение времени ожидания вскипания производил компьютер по сигналам датчика давления 7. В специальных опытах время ожидания вскипания измерили секундомером и автоматически. Сравнив результаты, установили, что погрешность, вносимая экспериментатором, составляет от 0,2 до 0,5 с. Как будет видно в дальнейшем, это значительно меньше случайной ошибки. Кроме того, эта ошибка входит в случайную погрешность и отдельно может не приниматься во внимание.

Методика дегазации исследуемой жидкости

Перед измерениями исследуемая жидкость обезгаживалась в два этапа. Сначала производилась дегазация охлажденной жидкости до –70–80 °С откачкой до давления 3–5 мм. рт. ст. приблизительно в течение часа. Затем исследуемую жидкость около часа кипятили в сосуде 5 (см. рис. 2) при температуре 120–150 °С с малой интенсивностью. Уходящие пары промывали гидравлическую систему, капилляр и конденсировались в охлаждаемом сосуде 17. В процессе кипячения систему несколько раз заполняли жидкой фазой, а затем сбрасывали ее в охлаждаемый сосуд, который в процессе заполнения несколько раз откачивали. Прокипяченную жидкость охлаждали и заполняли ею гидравлическую систему и капилляр, поддерживая разность температур между сосудом 5 и термостатом в 1–3 °С. Заполнив и выдержав жидкость в капилляре несколько минут, сбрасывали ее в охлажденный сосуд. Эту операцию повторяли 10–15 раз, постепенно повышая температуру стакана 5 до 125–150 °С (см. рис. 2).

Оценка погрешностей

Время ожидания вскипания — случайная величина. Его среднее значение, будучи пропорциональным сумме случайных величин, также является случайной величиной. При числе измерений $n = 10-20$ закон распределения суммы, т. е. закон распределения $\bar{\tau}$, является нормальным. Среднее значение времени жизни, его дисперсию, статистическую погрешность среднего времени жизни для изучаемого метастабильного состояния определяли по формулам, известным из теории вероятностей и математической статистики [16, 17], а также в соответствии с Государственным Стандартом [18]. Эмпирическое среднее время жизни ($\bar{\tau}$) является оценкой теоретического среднего времени жизни ($\bar{\tau}_T$), которую можно записать в виде неравенства

$$\bar{\tau} - \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta} < \bar{\tau}_T < \bar{\tau} + \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta}. \quad (10)$$

Эту оценку можно представить также в виде

$$\bar{\tau}_T = \bar{\tau} \pm \Delta \bar{\tau} = \bar{\tau} \left(1 \pm \frac{\Delta \bar{\tau}}{\bar{\tau}} \right). \quad (11)$$

Разница между эмпирическим и теоретическим средним есть статистическая погрешность и, как видно, она равна произведению среднего квадратичного отклонения среднего времени жизни на коэффициент Стьюдента:

$$\Delta \bar{\tau} = \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta}. \quad (12)$$

Коэффициент Стьюдента определяется числом измерений и доверительной вероятностью β [16]. Для $\beta = 90\%$ и указанного выше числа измерений он лежит в пределах 1,7–1,9. Вычисление статистической погрешности логарифма математического ожидания времени жизни является существенно более сложной задачей. По этой причине для ее оценки воспользуемся приближенным выражением, получающимся из (11) после логарифмирования и разложения второго члена в ряд до первого ненулевого члена

$$\ln \bar{\tau}_T = \ln \bar{\tau} \pm \frac{\Delta \bar{\tau}}{\bar{\tau}}. \quad (13)$$

Найденная таким образом статистическая погрешность показана на всех рисунках вертикальными штрихами. Достоинством этого приближения является возможность показать непосредственно на рисунках относительную случайную погрешность среднего времени ожидания вскипания.

Измерения производились на нескольких капиллярах с заметно отличающимися объемами. Капилляры с меньшим объемом (диаметром) изготавливали из капилляров большего диаметра вытягиванием, из-за этого их форма несколько отличалась от цилиндрической. Форму капилляров изучали с помощью микроскопа, измеряя их внутренний диаметр в нескольких сечениях. Измерительная часть капилляра имела длину 100 мм и форму усеченного конуса, диаметры оснований которого отличались приблизительно на 0,02 мм. Небольшая величина этих различий позволяла вычислять объем по среднему значению диаметров оснований конуса как объем цилиндра.

Оценка погрешности этой замены показывает, что она уменьшает объем приблизительно на 0,3 % по сравнению с точным значением при среднем диаметре капилляра около 0,1 мм. При диаметре около 0,3 мм эта погрешность составляет уже лишь 0,06 % и быстро убывает при дальнейшем увеличении диаметра. Начиная с диаметра 0,5 мм использовали калиброванные цилиндрические капил-

ляры. Таким образом, систематическую погрешность, связанную с заменой объема конуса объемом цилиндра с диаметром, равным среднему значению диаметров оснований конуса, можно не учитывать.

Оценим погрешность определения рабочего объема капилляра в принятом приближении. Внутренний диаметр конца капилляра определяется до запайки прямым измерением в делениях шкалы микроскопа. Диаметр, отстоящий на 100 мкм, измеряется через искривленную поверхность стекла также в делениях шкалы микроскопа. При вычислении истинного значения диаметра учитывается коэффициент увеличения, обусловленный кривизной поверхности, который определяется как отношение истинного диаметра конца капилляра к увеличенному. Найденные в результате описанных измерений средние значения диаметров в делениях шкалы микроскопа умножаются на цену деления.

Относительная погрешность объема, кроме погрешности диаметра капилляра, включает в себя погрешность длины его измерительной части, которая связана с колебаниями уровня теплоносителя в жидкостном термостате и которая, как уже указывалось, имеет абсолютную погрешность 1,2 мм, определенную с помощью катетометра.

Таким образом, с учетом погрешностей определения диаметров, коэффициентов увеличения, цены деления шкалы микроскопа и длины измерительной части для относительной погрешности объема измерительной части получаются следующие результаты. Капилляр диаметром около 0,1 мм имеет погрешность объема около 25 %, диаметром 0,2 мм — около 15 %. При дальнейшем увеличении диаметра погрешность объема уменьшается практически линейно и при $d \cong 0,5$ мм составляет уже только 6 %. При еще больших диаметрах, вплоть до 1 мм, ее можно считать постоянной и равной 3–4 %.

В формуле (9), определяющей приведенное (пересчитанное на объем V_2) значение среднего времени жизни, объем V_2 есть точно заданная величина. Относительная погрешность приведенного времени жизни $\bar{\tau}_2$ складывается, таким образом, из относительных погрешностей измеренных значений времени жизни $\bar{\tau}_1$ и объема капилляра V_1 . С учетом сделанных оценок построены рис. 4 и 5.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичные экспериментальные данные

Измерения проведены с *n*-пентаном и *n*-гексаном марки Ч (ТУ 6-09-3661-74 и ТУ 6-09-3375-78 соответственно).

Первичные экспериментальные данные представлены на рис. 4, *a* и *b* в виде температурной зависимости логарифма среднего времени ожидания вскипания при атмосферном давлении для *n*-пентана и *n*-гексана. Сразу следует отметить, что картина, приведенная на рис. 1, не наблюдается.

По сравнению с литературными данными [2, 19] максимальные значения $\ln \bar{\tau}$, полученные на капиллярах с различными объемами, в 2–3 раза больше, а достигнутые температуры перегрева приблизительно на 1 °С выше. Нарушение критерия (1) и связанных с ним формул (7)–(9) выражается в следующих особенностях рассматриваемого рис. 4. Участки кривых 3 и 4 при температурах выше 146 °С совпадают, хотя они соответствуют объемам, отличающимся приблизительно в четыре раза. Изобары 5 и 4 соответствуют объемам, также отличающимся в четыре раза. Таким образом, при выполнении критерия (1) точки указанных кривых должны были бы отстоять друг от друга по оси ординат на одну и ту же величину, равную приблизительно 1,4, хорошо разрешаемую в масштабе рис. 4. Расстояние между двумя последними точками при температуре 147,0 °С вдоль вертикальной

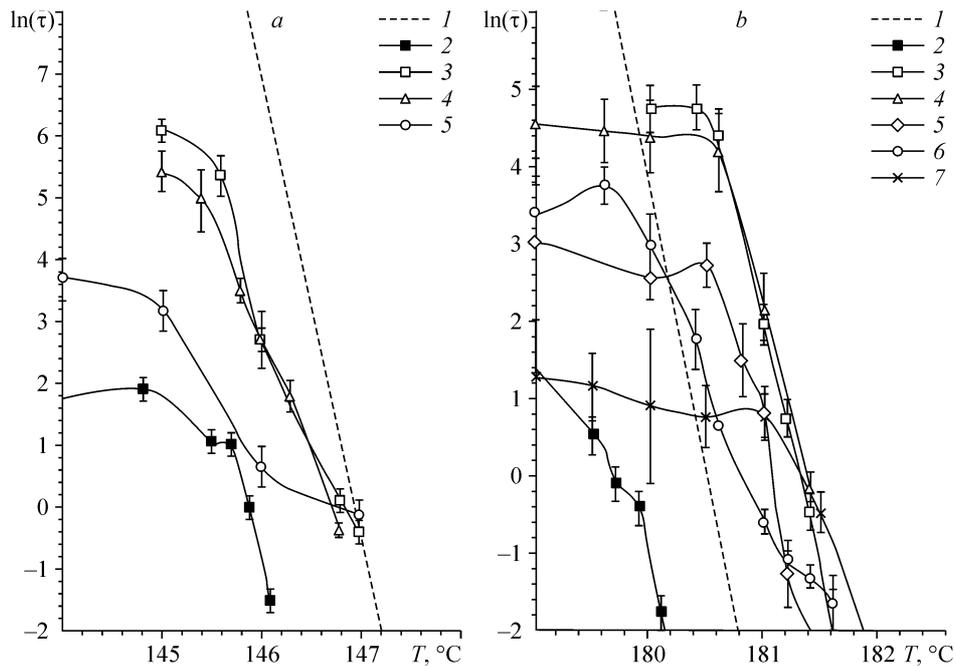


Рис. 4. Результаты измерений зависимости среднего времени ожидания вскипания от температуры при атмосферном давлении, н-пентан (а), н-гексан (б).

1 — классическая теория, $V = 0,20 \cdot 10^{-9}$ (а), $1,77 \cdot 10^{-9}$ (б) м^3 , 2 — данные [2, 19] (а), [2, 20] (б), объем перегреваемой жидкости $V = 30 \cdot 10^{-9}$ м^3 (а, б), 3 — наши результаты (а, б), $V = 0,20 \cdot 10^{-9}$ (а), $0,95 \cdot 10^{-9}$ (б) м^3 , 4 — то же, $V = 0,79 \cdot 10^{-9}$ (а), $1,77 \cdot 10^{-9}$ (б) м^3 , 5 — то же, $V = 3,14 \cdot 10^{-9}$ (а), $11,95 \cdot 10^{-9}$ (б) м^3 , 6 — то же, $V = 12,57 \cdot 10^{-9}$ м^3 (б), 7 — то же, $V = 38,48 \cdot 10^{-9}$ м^3 (б).

оси в соответствии с различием их объемов должно было бы равняться приблизительно 2,8. Однако оно не только существенно меньше, но и взаимное расположение точек противоречит критерию (1).

Экспериментальные данные для н-гексана в качественном отношении близки к результатам для н-пентана. На всех капиллярах также получены более высокие значения температур перегрева (от 1,1 до 1,7 °С) по сравнению с данными работ [2, 20]. При этом теоретическую температуру перегрева для капилляра объемом $V = 0,17710^{-8}$ м^3 опытные результаты превышают на $\sim 0,9$ °С.

При правильном расположении крутых участков изобар 5 и 6, соответствующих критерию (1), они должны были бы совпасть, поскольку объемы капилляров, на которых они получены, почти равны: $1,19510^{-8}$ м^3 и $1,25710^{-8}$ м^3 . Однако расстояния между их точками вдоль оси ординат составляют около 1,5. Кривые же 3 и 4 (см. рис. 4,), полученные на капиллярах с отношением объемов, равном приблизительно двум, практически совпадают. Кривая же 7 является фактически продолжением кривой 4 при различии их объемов приблизительно в 22 раза. Наклоны изобар заметно отличаются.

Наивысшая температура перегрева достигнута на капиллярах с объемами $0,3410^{-8}$ м^3 , $3,84810^{-8}$ м^3 и $1,25710^{-8}$ м^3 , а вовсе не на капиллярах с минимальным объемом.

Результаты измерений после приведения к одному объему

На рис. 5, а и б показаны те же данные, что и на рис. 4, пересчитанные по формуле (9) к капилляру объемами $V = 1,96310^{-10}$ м^3 для н-пентана и $V =$

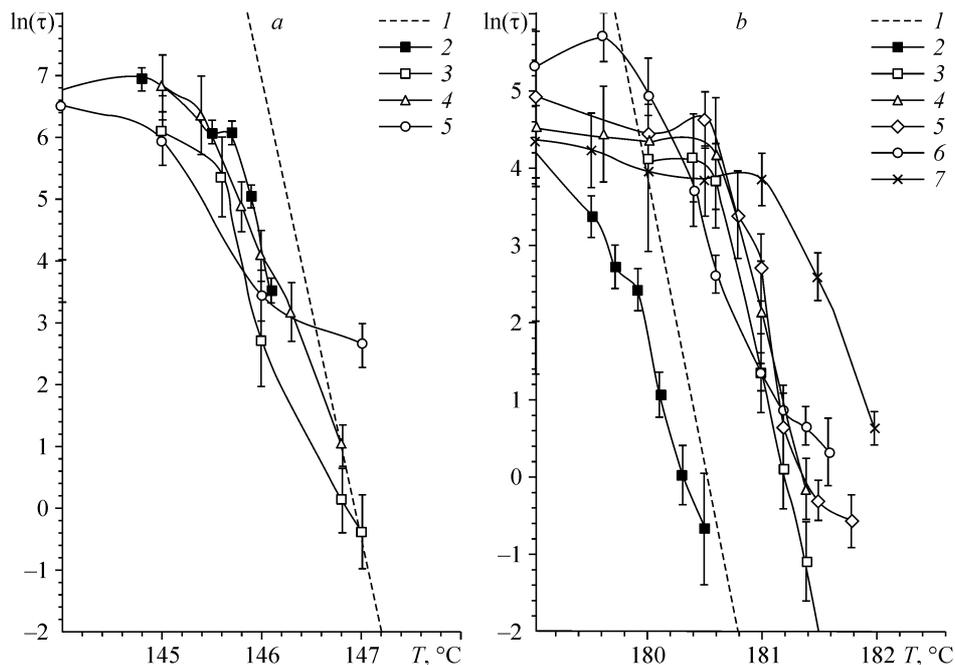


Рис. 5. Результаты измерений зависимости среднего времени ожидания вскипания от температуры при атмосферном давлении после приведения их к наименьшему объему: н-пентан (а), н-гексан (б), объем приведения $V = 0,20 \cdot 10^{-9}$ (а), $1,77 \cdot 10^{-9}$ (б) м³.

1 — классическая теория, $V = 0,20 \cdot 10^{-9}$ (а), $1,77 \cdot 10^{-9}$ (б) м³, 2 — данные [2, 19] (а), [2, 20] (б), $V = 30 \cdot 10^{-9}$ м³ (а, б), 3 — наши результаты, $V = 0,20 \cdot 10^{-9}$ (а), $0,95 \cdot 10^{-9}$ (б) м³, 4 — то же, $V = 0,79 \cdot 10^{-9}$ (а), $1,77 \cdot 10^{-9}$ (б) м³, 5 — то же, $V = 3,14 \cdot 10^{-9}$ (а), $11,95 \cdot 10^{-9}$ (б) м³, 6 — то же, $V = 12,57 \cdot 10^{-9}$ (б) м³, 7 — то же, $V = 38,48 \cdot 10^{-9}$ (б) м³.

$= 0,17710^{-8}$ м³ для н-гексана. При пересчете учтена погрешность определения объема рабочей части капилляра. Однако, как и следовало ожидать, картина, представленная на рис. 1, не наблюдается. Кривые, относящиеся к различным объемам перегреваемой жидкости, не образуют единую зависимость, а точки, относящиеся к одной температуре, не сливаются в одну точку.

Прямое сравнение результатов экспериментов с условием гомогенности по изотермам

На рис. 6, а и б построены кривые, полученные по формуле (7), в зависимости от величины перегреваемых объемов для н-пентана и н-гексана при постоянной температуре и атмосферном давлении. Здесь же для тех же температур и давления нанесены экспериментальные точки вместе с погрешностями определения среднего времени жизни и объема перегреваемой системы, соответствующие рис. 4, а и б. Как видно, экспериментальные результаты лежат довольно далеко от теоретической кривой. Если рассматривать их удаление от теоретической кривой по оси объемов (при постоянстве $\lg \bar{\tau}$), то это удаление превышает величину погрешности определения объема приблизительно от 2 до 10 раз для н-гексана и существенно больше для н-пентана. Если же сравнивать расхождения по величине среднего времени жизни, то экспериментальные и теоретические значения отличаются приблизительно в 50–130 раз для н-пентана и в 120–2000 раз для н-гексана. Разность теоретических и эмпирических значений времени жизни превышает случайную

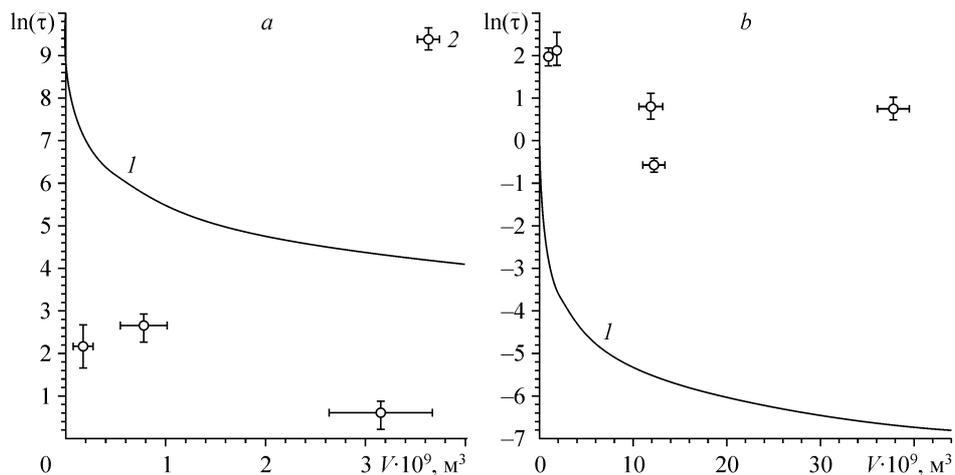


Рис. 6. Прямое сравнение результатов измерений среднего времени ожидания вскипания с условием гомогенности при атмосферном давлении: *a* — н-пентан, $T = 146,0$ °C, *b* — н-гексан, $T = 181,0$ °C.

1 — теоретическая зависимость (7), *2* — наши экспериментальные результаты.

погрешность измерения в 2,5–5,0 раз для н-гексана и в 20–300 раз для н-пентана. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют об одном — экспериментальные точки не имеют никакого отношения к теоретической кривой. Теоретическая зависимость среднего времени ожидания вскипания от объема (7) в опыте не обнаруживается.

ВЫВОДЫ

Из совокупности приведенных результатов следует, что критерий гомогенности вскипания перегретых жидкостей (1) и вытекающие из него соотношения (7)–(9) не выполняются. Вскипание перегретой жидкости в проведенных опытах не определяется величиной перегреваемого объема, а зависит, скорее, от качества поверхности экспериментальной ячейки, т. е. является гетерогенным.

Таким образом, эксперименты по определению времени ожидания вскипания перегретых жидкостей в стеклянных ячейках не могут служить основой для проверки классической теории зародышеобразования, поскольку в этих экспериментах не выполняется одно из основополагающих условий теории — условие гомогенности вскипания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М: Наука, 1972. 312с.
2. 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.
3. Debenedetti P.G. Metastable Liquids: Concepts and Principles; Princeton PU: Princeton, New Jersey. 1996. 412 p.
4. Сеницын Е.Н., Усков И.С. Вскипание перегретой жидкости в присутствии металлической поверхности в изотермических условиях // ИФЖ. 1983. Т. 19, № 1. С. 19–22.
5. Сеницын Е.Н. О вскипании перегретых жидкостей в стеклянных капиллярах // Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22, № 2. С. 400–402.
6. Падерин И.М., Ермаков Г.В., Гулецкая И.Ф. Кинетика вскипания перегретой жидкости в процессе приработки иницирующей поверхности // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33, № 1. С. 77–88.

7. **Ермаков Г.В., Смоляк Б.М.** Гетерогенное вскипание жидкостей вблизи границы достижимого перегрева // ДАН СССР. 1986. Т. 286, № 5. С. 1159–1162.
8. **Каверин А.М., Байдаков В.Г., Скрипов В.П., Катянов А.Н.** Предельные перегревы жидкого кислорода в металлических ячейках // ЖТФ. 1985. Т. 55, № 6. С. 1220–1222.
9. **Байдаков В.Г., Каверин А.М.** Кинетика гомогенного и гетерогенного зародышеобразования в перегретом жидком азоте // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28, № 1. С. 90–96.
10. **Падерин И.М., Усков В.С., Ермаков Г.В.** Кинетика вскипания перегретой жидкости в присутствии пористой и гладкой поверхностей // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 34, № 6. С. 863–866.
11. **Ермаков Г.В., Решетников А.В.** Кинетика вскипания слабо перегретых жидкостей // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23, № 2. С. 405–407.
12. **Ермаков Г.В., Тетюшкина З.А., Михалевич Л.А.** Закипание азота на высокотемпературной сверхпроводящей керамике // Тр. I Рос. нац. конф. по теплообмену. 1994. Т. 4. С. 106–111.
13. **Ермаков Г.В., Михалевич Л.А., Перминов С.А.** Статистические характеристики закипания жидкостей // Тр. II Рос. нац. конф. по теплообмену. 1998. Т. 4. С. 107–110.
14. **Зельдович Я.Б.** К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11–12. С. 525–538.
15. **Каган Ю.М.** О кинетике кипения чистой жидкости // ЖФХ. 1960. Т. 34, № 1. С. 92–101.
16. **Вентцель Е.С.** Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
17. **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1973. 832 с.
18. **ГОСТ Р 50779.21-2004** — Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Ч. 1. Нормальное распределение.
19. **Скрипов В.П., Сеницын Е.Н.** Кинетика вскипания перегретого n-пентана // ЖФХ. 1968. Т. 42. С. 844.
20. **Сеницын Е.Н., Скрипов В.П.** Экспериментальное исследование кинетики вскипания перегретой жидкости // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12, № 1. С. 99.

*Статья поступила в редакцию 24 июня 2008 г.,
после переработки — 16 марта 2009 г.*