

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы.— М.: Наука, 1986.
2. Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О роли неравновесности в кинетике конденсации // ДАН СССР.— 1990.— Т. 311, № 3.
3. Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О причинах влияния газа-носителя на кинетику конденсации // Письма в ЖТФ.— 1989.— Т. 12, вып. 7.
4. Колесниченко Е. Г., Иткин А. Л. О кинетическом описании внутримолекулярных процессов в разреженных газах // Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями.— М.: Изд-во МГУ, 1989.

г. Москва

Поступила 24/II 1989 г.,
в окончательном варианте — 28/III 1990 г.

УДК 536.423.4

А. Л. Иткин, Е. Г. Колесниченко

МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСАЦИИ И АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как установлено в [1, 2], использование классической и квазихимической моделей конденсации в ряде случаев приводит к рассогласованию с экспериментом. Так, данные молекулярно-пучковых исследований [3], полученные при умеренных температурах и давлениях, показывают, что основное влияние на эволюцию мономеров оказывают кластеры больших размеров, а в [2] на основании аналитического и численного решения уравнений модели Сцилларда эта роль отводится димерам и тримерам.

В [4] предпринята попытка объяснить такое расхождение тем обстоятельством, что в модели Сцилларда не учитывается неравновесность распределения внутренних степеней свободы кластеров. В ней исследованы кинетические уравнения, описывающие эволюцию заселенностей $x_j(k)$ кластеров из j молекул с внутренней энергией $E_j(k)$. На основании развитого обобщенного метода квазистационарного состояния получены замкнутые уравнения для концентраций кластеров в пределе высоких и низких давлений. Оказалось, что только при больцмановском распределении мономеров по колебательным и вращательным степеням свободы в пределе высоких давлений, соответствующем большим комплексам ($j > r$, r — параметр теории [4]), данные уравнения совпадают с используемыми в модели Сцилларда. Однако в пределе низких давлений (малые комплексы $j \leq r$) они существенно различны. Систему уравнений, полученную в [4], будем в дальнейшем называть **мономолекулярной моделью конденсации**. Для нее разработан аналитический метод решения, основанный на нелинейной замене переменных, являющейся обобщением замены, использованной в [2].

На основании анализа решений показано, что при обычных давлениях и температурах малые кластеры не влияют на эволюцию мономеров. Эти результаты отчасти схожи с выводами классической жидкокапельной теории нуклеации [1]. При высоких давлениях и температурах, наоборот, эволюция мономеров целиком определяется взаимодействием с малыми кластерами. Полученные аналитические решения мономолекулярной модели конденсации показывают, что в отличие от квазихимической модели при учете неравновесных эффектов возникает несколько режимов конденсации, определяемых соотношением между параметрами r , $j_* = 27j_{*,cl}/8$ и классическим критическим размером $j_{*,cl}$. Существование этих режимов позволяет описать ряд экспериментально наблюдаемых эффектов, не описываемых имеющимися моделями: в частности, аномально большие переохлаждения паров воды в области высоких давлений [5], влияние неконденсирующегося газа на скорость нуклеации [6, 7] и наблюдаемую в некоторых экспериментах [8] бимодальность функции распределения кластеров по размерам.

Физический смысл увеличения максимального переохлаждения ΔT с ростом давления p (или температуры в точке росы) заключается в следующем. Как видно из аналитического решения, скачок конденсации проходит в той точке, где выполняется условие $j_* = r$. Параметр r с увеличением давления падает, поскольку кластеры всё меньших размеров будут отвечать пределу высоких давлений. Величина j_* зависит от T и p , а в точке Вильсона (точке максимального переохлаждения) — только от p . Дифференцируя условие $j_* = r$ в точке Вильсона по p с учетом соотношения $\partial r / \partial p < 0$, можно получить, что $\partial \Delta T / \partial p > 0$.

Соответствующий бимодальности функции распределения кластеров по размерам максимум появляется в теории при $j_{*,c} < r$. Его нельзя отождествить с подобным экстремумом, обнаруженным при численном решении уравнений модели Сцилларда [9], так как этот экстремум находится в точке $j = r$ (r слабо зависит от времени), тогда как описанный в [9] достаточно быстро уходит на бесконечность с течением времени.

ЛИТЕРАТУРА

- Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986.
- Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Аналитическое исследование равновесных и квазистационарных решений квазихимической модели конденсации // Хим. физика. — 1989. — Т. 9, № 5.
- Куенер Ю. С., Приходько В. Г., Симонова Г. В., Фиретов В. Е. О механизме гомогенной конденсации при быстром адабатическом расширении газа // ЖТФ. — 1984. — Т. 54, № 9.
- Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О роли неравновесности в кинетике конденсации // ДАН СССР. — 1990. — Т. 311, № 3.
- Горбунов В. Р., Пирумов У. Г., Рыжков Ю. А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. — М.: Машиностроение, 1984.
- Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О причинах влияния газа-носителя на кинетику конденсации // Письма в ЖТФ. — 1989. — Т. 12, вып. 7.
- Коробицын Б. А., Чуканов В. Н. Влияние концентрации газа-носителя на кинетику гомогенной нуклеации в пересыщенном паре // Тр. 9-й Всесоюз. конф. по ДРГ. — Свердловск. — 1988. — Т. 2.
- Yamada I., Usui H., Takagi T. The formation and kinetics of ionized cluster beams // Z. Phys. D. — Atoms, Molecules and Clusters. — 1986. — N 3.
- Биндер К. Кинетика расслоения фаз // Синергетика. — М.: Мир, 1984.

г. Москва

Поступила 24/II 1989 г.,
в окончательном варианте — 28/III 1990 г.

УДК 532.529

O. Вайн

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТРЕНИЯ В МИКРОДИСПЕРСНЫХ ЖИДКОСТЯХ. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ

1. Введение. В приближении концентрационного пограничного слоя приведено решение задачи о массообменном датчике трения для довольно общего класса профилей скорости. Обсуждается вопрос определения пристенных профилей скорости по данным измерений предельных диффузионных токов.

При электродиффузионном (ЭД) измерении трения в ньютоновских жидкостях [1] безразлично, как интерпретируются результаты: в виде касательных напряжений при стенке τ или соответствующих скоростей сдвига γ . По-другому обстоит дело при ЭД-измерениях в глинистых суспензиях, полимерных растворах и других микродисперсных жидкостях [2], у которых часто наблюдаются аномальные пристенные эффекты. С точки зрения конвективной диффузии это выражается в том, что профили скоростей в непосредственной близости от стенки нельзя считать линейными. В таких случаях необходимо при обработке первичных данных по предельным диффузионным токам понимать полный ток датчика I как некоторый функционал отклика, аргу-