

УДК 536.424

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ РАБОТ, СВЯЗАННЫХ С ОЦЕНКОЙ ПРАВИЛЬНОСТИ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОГО ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ermakov-german@mail.ru

Аннотация: В настоящем обзоре экспериментально проверены исходные положения классической теории нуклеации. Измерена плотность распределения вероятностей вскипания жидкости за заданное время. На основе вероятностного анализа гипотеза об экспоненциальности распределения опровергается. Проведены вычисления радиуса критического пузырька по формуле Гиббса и из наклона экспериментальной зависимости логарифма среднего времени жизни от температуры. Разность между теоретической и эмпирической работами, отнесенная к эмпирической, составляет 23 – 159 % и даже 350 %, что существенно больше погрешности расчетов. С помощью скоростной видеосъемки показано, что вскипание перегретой жидкости всегда происходит на стенке ее сосуда в отдельных воспроизводящихся центрах.

Введение

Состояния перегрева жидкостей, т.е. состояния, при которых жидкости оказываются нагретыми до температуры, превышающей температуру насыщения при заданном давлении, были известны еще в 19 веке. Первым состояние перегрева жидкостей, вероятно, наблюдал Берто (1850 г.) в своих опытах по растяжению жидкостей [1,2]. Позднее перегревом жидкостей плодотворно занимались: Висмер (1922 г.), Кенрик (1924 г.), Гильберт (1924 г.), Трефезен (1957 г.), Вакешима и Таката (1958 г.), Бландер (1971 г.), Апфель (1971 г.) и другие исследователи.

Существенный вклад в экспериментальное изучение перегретых жидкостей внесли В.П. Скрипов и его школа [3]. Они впервые изучили на большом количестве жидкостей их свойства в состоянии перегрева, установили границу их достижимого перегрева различными способами и в различных условиях. Впервые изучили время ожидания вскипания жидкости в заданном метастабильном состоянии и показали статистический характер вскипания [4–8].

Основы теории вскипания перегретых жидкостей

В теории вскипания перегретых жидкостей основополагающими являются работы Гиббса [9]. Важную роль сыграли также работы Тамманна, Отмера и Корнфельда, в которых доказывалась связь зародышеобразования с флуктуациями [1]. Кинетику зародышеобразования в перегретых жидкостях рассмотрел, основываясь на работах Фольмера, Вебера и Фаркаша, Дёринг [10]. Итог этого этапа исследований подведен в классической монографии Фольмера [1].

В качестве основной величины в теории вводится частота зародышеобразования J – число сверхкритических зародышей пара, образующихся в единице объема перегретой жидкости в единицу времени. В качестве исходных предположений принимаются стационарность процесса зародышеобразования и гомогенность перегретой жидкости.

Предположение о стационарности приводит к некоторым трудностям. Из него следует, что $J = const$, и родившиеся сверхкритические зародыши пара должны самопроизвольно расти, изменяя параметры исходной системы, разрушая стационарное состояние. Для сохранения стационарного состояния эти зародыши, как предположил М. Фольмер [1], некоторым неопределенным образом изымаются из системы, разбираются на отдельные молекулы и возвращаются обратно в систему. Благодаря этому стационарное состояние сохраняется как угодно долго.

В качестве второго постулата в теории принимается гомогенный характер вскипания. Это означает, что стенка сосуда не оказывает на вскипание иницирующего действия, и вскипание происходит в объеме перегретой жидкости. Принимая предположение о гомогенности вскипания, Фольмер все же считает необходимым заметить, что следует принимать специальные меры предосторожности, чтобы наблюдать процесс гомогенного образования зародышей [1].

В современном виде кинетическую теорию зародышеобразования сформулировали Я.Б. Зельдович [11], и Ю.М. Каган [12].

Я.Б. Зельдович записал для безграничной гомогенной жидкости уравнение баланса.

$$\frac{\partial f_n}{\partial \tau} = -f_n [q_+(n) + q_-(n)] + f_{n-1} \cdot q_+(n-1) + f_{n+1} \cdot q_-(n+1) \quad (1)$$

Здесь f_n - число зародышей, содержащих n молекул, $q_+(n)$ и $q_-(n)$ - вероятности (доли пузырьков) присоединения и отдачи пузырьком одной молекулы. Используя соотношения, выражающие принцип детального равновесия, и считая изменение числа частиц на одну молекулу бесконечно малым шагом, переходят от разностного уравнения к дифференциальному

$$\frac{\partial f_n}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial n} \left[q \cdot f_n^0 \cdot \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{f_n}{f_n^0} \right) \right] \quad (2)$$

Далее полагают $\frac{\partial f_n}{\partial n} = 0$ и решают стационарную задачу

$$J = \dot{n} \cdot f_n - D \cdot \left(\frac{\partial f_n}{\partial n} \right) \quad (3)$$

Здесь \dot{n} - скорость изменения числа молекул в зародыше, $D = q_+$. Опустим промежуточные вычисления и сразу приведем решение уравнения (3) – уравнения Зельдовича – Кагана для частоты зародышеобразования J

$$\ln J = 88 - W_{кр} / kT \quad (4)$$

$$W_{кр} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(p'' - p')^2} \quad (5)$$

$$p'' - p' = (p_s - p') \left(1 - \frac{v'}{v''} \right) \quad (6)$$

Здесь предэкспоненциальный множитель, который слабо зависит от параметров состояния, заменен в соответствии с [5] средним значением – константой 88 (в системе СИ). Как видно, в современной теории сохранены приближения стационарности и гомогенности. Для обеспечения стационарности механизм изъятия закритических пузырьков заменяют таким распределением зародышей по размерам, при котором число зародышей с размером больше критического оказывается равным нулю.

Для вычисления теоретической температуры перегрева необходимо знать частоту зародышеобразования. Фольмер [1] ввел для этого условие вскипания.

$$J \cdot V \cdot \tau = 1 \quad (7)$$

Это соотношение означает, что за время τ в объеме перегретой жидкости V образуется один закритический зародыш. Время τ Фольмер полагал равным 1 секунде. Соотношение (7) уточнил В.П. Скрипов. Он заменил неопределенное время средним временем жизни жидкости в перегретом состоянии:

$$J \cdot V \cdot \bar{\tau} = 1 \quad (8)$$

Изложенная теория прошла многолетнюю проверку сравнением с экспериментами многочисленных исследователей. В опытах обычно измеряли температуру, соответствующую границе достижимого перегрева, и сравнивали ее с расчетом по теории гомогенного зародышеобразования. Использовались различные экспериментальные методы, описанные, например, в [5]. Исследованы десятки жидкостей, сильно отличающихся по структуре, составу молекул, межмолекулярному взаимодействию, свойствам. Результаты измерений температуры их достижимого перегрева отличаются от теоретических значений менее, чем на градус, причем в меньшую сторону. Исключение составляют вода и этиловый спирт, имеющие расхождения значительно больше. Длительное время существовало абсолютное признание справедливости и высокой точности теории. В 1983 году Е.Н. Сеницын и В.С. Усков поместили в капилляр чистой пузырьковой камеры металлическую проволочку и получили столь же хороший результат, что и без нее [13]. Это свидетельствовало о гетергенном вскипании перегретой жидкости. Расчет площади стенки капилляра, участвующей в зародышеобразовании, привел к величине, значительно меньшей площади стенки [14]. Обратили внимание на большие расхождения теоретических и экспериментальных времен ожидания вскипания даже на границе перегрева, где считалось, что все предположения теории выполняются. Наконец пришли к необходимости проверить выполнимость в измерениях со стеклянными капиллярами основных предположений теории – стационарности и гомогенности вскипания перегретых жидкостей.

Определение нестационарности процесса зародышеобразования в перегретых жидкостях

Характер процесса (стационарность, нестационарность) отражается на зависимости от времени его статистических характеристик: вероятности и плотности распределения вероятностей рождения сверхкритического пузырька за заданное время; интенсивности зародышеобразования.

Для экспериментального изучения этих характеристик наиболее подходит «чистая пузырьковая камера» [4, 5, 8]. Это стеклянный капилляр, соединенный через разделительный сильфон с системой изменения и измерения давления. Верхняя часть капилляра термостатируется при некоторой выбранной температуре. Основным параметром, измеряемым этим прибором, является случайная величина – время жизни жидкости в состоянии метастабильного равновесия. Второй важной величиной, измеряемой с помощью пузырьковой камеры, является температура границы достижимого перегрева жидкости, определяемая, например, как температура, при которой жидкость живет одну секунду. На начальной стадии исследований вопросом о стационарности не интересовались, полагая, что имеющиеся оценки времени установления частоты зародышеобразования (около 10^{-9} с) являются достаточно точными и оправдывают это предположение. Переход к изучаемому состоянию перегрева совершался, обычно, понижением давления в два этапа. Включение отсчета времени начинали с началом второго сброса. Такая методика требовала внесения поправок в каждое измеренное время жизни, связанных с более ранним включением часов и некоторой нестационарностью, возникающей вследствие установления давления и температуры. При этом пользовались свойством экспоненциально распределенной выборки – возможностью вычитать из каждого ее члена некоторое число без изменения результата [4, 5]. Таким способом всегда получалось экспоненциальное распределение.

В работе [15] мы изменили методику так, чтобы давление и температура устанавливались одновременно за счет правильного подбора скорости понижения давления. Теперь приходилось принимать распределение таким, каким его давал эксперимент. Оказалось, что в области малых времен обычно существует пустой промежуток тем больший, чем больше среднее время жизни

жидкости. За пустым промежутком следует довольно крутой подъем, максимум и длинный не экспоненциальный спад. Такой вид функции распределения свидетельствует о нестационарности изучаемого случайного процесса [16, 17]. Оценка вероятности появления пустого начального участка показывает, что экспоненциальное распределение допускает его появление от 0,01 до 3,6 раза. В эксперименте же это событие имеет место от 100 до 200 раз.

Экспоненциальное распределение допускает безразмерное беспараметрическое представление. Это дает нам право объединить все измерения в одну выборку размером в 1900 измерений и сделать непараметрическую оценку функции распределения, плотности распределения и зависимости частоты вскипания от времени [18]. Функции распределения времен жизни заметно отличаются от экспоненциальной. На функции плотности распределения наблюдается максимум в интервале $\tau = (0,3 \div 0,6) \bar{\tau}$. Частота вскипания в первый момент времени невелика, затем увеличивается, достигая максимума при $\tau = (1 \div 1,5) \bar{\tau}$. Для параметрической оценки примем три гипотезы. В качестве первой гипотезы будем считать частоту вскипаний постоянной, чему соответствует экспоненциальное распределение. Вторая гипотеза предполагает, что частота вскипаний растет от нуля до некоторой константы. Этой гипотезе соответствует гамма распределение с параметрами формы и сдвига 2 и 0. В третьей гипотезе частота вскипаний сначала растет, а затем плавно падает до нуля. Ей соответствует логнормальное распределение. Проверка гипотезы о согласии эмпирической оценки и экспоненциального распределения сделана по теореме Колмогорова [19, 20]. Результат – эмпирическая оценка выходит за пределы девяносто процентной доверительной области. Следовательно, гипотеза об экспоненциальности распределения отвергается. Для проверки согласия с экспоненциальным распределением эмпирических функций, построенных по исходным выборкам, используют критерий омега – квадрат. Расчет показывает, что эмпирическое значение критерия превышает критическое. Гипотеза об экспоненциальности распределения времен жизни отвергается. Таким образом, мы видим, что плотность распределения времен жизни, полученная из реального эксперимента, не совпадает с

экспоненциальным распределением, и процесс зародышеобразования оказывается нестационарным.

Определение негомогенности вскипания перегретой жидкости

Соотношение (8) выражает условие появления сверхкритического зародыша в гомогенной жидкости. Частота зародышеобразования является функцией давления и температуры. Если зафиксировать эти параметры, то среднее время жизни будет изменяться обратно пропорционально объему перегреваемой жидкости. С уменьшением объема среднее время будет увеличиваться. Обычно с помощью чистых пузырьковых камер измеряют времена жизни при постоянном давлении в зависимости от температуры. В этом случае при разных объемах перегретой жидкости получим совокупность параллельных прямых линий, соответствующих своему объему. Такие измерения были проведены и опубликованы в работе [21]. В опыте не получилась описанная выше зависимость среднего времени жизни перегретой жидкости от объема. Фактически получилось поле случайно разбросанных экспериментальных точек. Таким образом, опыт не подтверждает одно из ключевых соотношений теории гомогенного зародышеобразования (8).

Другой способ косвенной проверки гомогенности вскипания состоит в следующем. Если стенка экспериментальной ячейки не оказывает влияния на процесс зародышеобразования, то значения работы образования критического зародыша, вычисленные по классической теоретической формуле Гиббса и из опыта, например, из наклона зависимости логарифма среднего времени жизни от температуры, должны в пределах погрешности совпадать. Такие расчеты проведены в работе [22]. Оказалось, что разность между значениями теоретической и эмпирической работы образования критического зародыша, отнесенная к величине, полученной из экспериментальных данных, составляет 23% - 159% и даже 350%. При этом величина погрешности отношения теоретической и эмпирической работ составляет от 5,4% до 17,3%. Разность работ заметно превышает погрешность расчета. Таким образом, во всех 16 изученных состояниях эмпирическая работа оказывается меньше теоретической. Это означает, что в опыте мы имеем инициированное вскипание, наиболее вероятно, стенкой.

Наконец рассмотрим еще один метод сопоставления теории и результатов экспериментов, связанный с вычислением статистической погрешности [23]. Для модуля разности между выборочным средним $\bar{\tau}$ и математическим ожиданием m_t с вероятностью β выполняется неравенство [16]

$$|\bar{\tau} - m_t| < \sigma_{\bar{\tau}} t_{\beta} \quad (9)$$

$$\sigma_{\bar{\tau}} = \sqrt{\frac{D}{n}} \quad (10)$$

Здесь $\sigma_{\bar{\tau}}$ - среднее квадратичное отклонение $\bar{\tau}$, t_{β} - коэффициент Стьюдента, D - выборочная дисперсия τ , n - число измерений. Формулу (9) перепишем в виде

$$\bar{\tau} - \Delta\bar{\tau} < m_t < \bar{\tau} + \Delta\bar{\tau} \quad (11)$$

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

Выражение (12) есть статистическая погрешность среднего времени жизни. Учитывая, что математическое ожидание экспоненциального распределения есть λ (условие стационарности), а с другой стороны $\lambda = J \cdot V$ (условие гомогенности), преобразуем (11) к виду

$$1 - \Delta\bar{\tau}/\bar{\tau} < (J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1} < 1 + \Delta\bar{\tau}/\bar{\tau} \quad (13)$$

Таким образом, если в опыте выполняются основные предположения рассматриваемой теории – стационарность и гомогенность зародышеобразования, то с доверительной вероятностью 90% , принятой в расчетах, произведение $(J \cdot V \cdot \bar{\tau})^{-1}$ должно лежать вблизи 1 в симметричном интервале, ограниченном величиной относительной случайной погрешности. При согласии теории и экспериментов в этом интервале должны лежать 90% всех изученных точек. В действительности в него попадает только около 5% точек. Это число можно увеличить до 15%, если учесть некоторое огрубление теории, связанное с пренебрежением зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры и давления. Однако это радикально не изменяет положение.

Визуальное наблюдение вскипания перегретой жидкости в стеклянном капилляре с помощью скоростной видеосъемки.

Как мы видели, случайный процесс зародышеобразования, протекающий в капилляре пузырьковой камеры, не является ни стационарным, ни гомогенным. Однако наиболее убедительны в этом отношении прямые наблюдения вскипания перегретой жидкости с помощью скоростной видеосъемки. Часть этих результатов, полученных в силилированном капилляре, опубликована в работах [25–26]. Видеокадры и раскадровки, которые будут представлены в презентации доклада не оставляют сомнения в том, что вскипание перегретой жидкости в капилляре является гетерогенным.

Выводы

Проведенные экспериментальные и расчетные исследования, анализ их результатов, полученные видеофильмы при частоте до 10 тысяч кадров в секунду показывают, что в опытах по перегреву жидкостей в пузырьковых камерах (в стеклянных капиллярах) процесс зародышеобразования не является стационарным и гомогенным, как предполагается в классической теории. По этой причине результаты, полученные на пузырьковых камерах, не могут служить базой для ее проверки. Хотя гомогенное зародышеобразование, вероятно, никогда еще не было реализовано, но возможность осуществления такого процесса не запрещена физическими законами. В связи с этим возникает вопрос о положении границы гомогенного зародышеобразования. Мы знаем, что реальная, гетерогенная, граница перегрева жидкости очень точно описывается классической теорией. С другой стороны, мы знаем, что на этой границе преодолевается существенно более низкий барьер. При достижении границы гомогенного зародышеобразования энергетический барьер будет выше и преодолевать его будет только за счет флуктуаций. Это несколько поднимет гомогенную границу зародышеобразования по сравнению с гетерогенной по температуре. Таким образом, очевидно, что классическая теория должна быть усовершенствована в этом направлении.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 10-08-00540-а.

Литература

- [1] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: «Наука», 1986. 205 с.
- [2] Хвольсон О.Д. Курс физики. Т. 3. РСФСР, Государственное издательство, 1923.
- [3] P.V. Skripov and A.P. Skripov. The Phenomenon of Superheat of Liquids: in Memory of Vladimir P. Skripov // Int. J. Thermophys. 2010. V. 31. P. 816-831.
- [4] Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: «Наука», 1972. 312 с.
- [5] 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.
- [6] Павлов П.А. Динамика вскипания перегретых жидкостей. Свердловск: УрО РАН СССР, 1988. 245 с.
- [7] Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. 264 с.
- [8] Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.
- [9] Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: «Наука», 1982. 584 с.
- [10] Doring W. Z. Phys. Chem., 1937, Bd 36, S. 376; Bd.38, S. 292.
- [11] Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. ЖЭТФ, 1942. Т. 12, №11 – 12. С. 525 – 538.
- [12] Каган Ю.М. О кинетике кипения чистой жидкости. ЖФХ, 1960. Т. 34, № 1. С. 92 – 101.
- [13] Сеницын Е.Н., Усков В.С. Вскипание перегретой жидкости в присутствии металлической поверхности в изотермических условиях. ИФЖ, 1983. Т. 19, №1. С. 19 – 22.
- [14] Сеницын Е.Н. О вскипании перегретых жидкостей в стеклянных капиллярах. ТВТ, 1984. Т. 22, № 2. С. 400 – 402.
- [15] Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. «Экспериментальное определение плотности распределения вероятностей времен ожидания вскипания перегретых жидкостей». Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 4. С. 633 –640.
- [16] Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: «Наука», 1969. 576 с.

- [17] Королюк В.С., Портенко Н.Н., Скороход А.В., Турбин А.Ф. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. М.: «Наука», 1969. 640 с.
- [18] Перминов С.А., Липнягов Е.В., Ермаков Г.В. «Исследование статистического распределения времени жизни перегретого n-пентана». Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 11. С. 59–64.
- [19] Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: «Наука», 1983. 416 с.
- [20] Орлов А.И. Прикладная статистика. М.: «Экзамен», 2006. 671 с.
- [21] Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. «Экспериментальная проверка гомогенности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева». Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 3. С. 471 – 484.
- [22] Липнягов Е.В., Ермаков Г.В. «Критерий гомогенности вскипания перегретых жидкостей». Теплофизика и аэромеханика, 2008, Т. 15, № 4. С. 667-675.
- [23] Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Перминов С.А. «Новый критерий для сравнения классической теории нуклеации в перегретых жидкостях с экспериментальными данными». Теплофизика и аэромеханика, 2009. Т. 16, № 4. С. 695 – 699.
- [24] Липнягов Е.В., Перминов С.А., Ермаков Г.В., Смоляк Б.М. «Экспериментальная проверка гомогенности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева». Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 3. С. 471 – 484.
- [25] Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A., Gurashkin A.L. «Heterogeneous boiling-up of superheated liquid at achievable superheat threshold». J. Chem. Phys. 2009. V. 131, N. 3. P. 031102 (2).
- [26] Ермаков Г.В., Липнягов Е. В., Гурашкин А.Л., Перминов С.А. «Видеосъемка вскипания перегретой жидкости на границе достижимого перегрева». Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, Вып. 23. С. 70 – 76.
-

G.V.ERMAKOV, E.V.LIPNYAGOV, S.A.PERMINOV
**A REVIEW OF EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL WORK ASSOCIATED
WITH VALIDITY TEST OF THE CLASSICAL THEORY FOR HOMOGENEOUS
BOILING-UP OF SUPERHEATED LIQUIDS.**

Institute of Thermal Physics, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia,
ermakov-german@mail.ru

In this review, the fundamentals of classical nucleation theory have been checked by experiment. The density of distribution of probabilities of liquid boiling-ups in a given time has been measured. On a basis of probabilistic analysis the hypothesis of the exponentiality of distribution is rejected. We calculated the radius of a critical bubble by the Gibbs formula and from the slope of the experimental temperature. The dependence of the theoretical and the empirical work, referred to the empirical one, is 23-159% and even 350%, which is much more than the calculation error. With the help of high-speed video filming it is shown that the boiling-up of a superheated liquid always takes place on the wall of its vessel in separate reproducing centers.