

УДК 533.6.011.8

© 1990 г.

А. Л. ИТКИН, Е. Г. КОЛЕСНИЧЕНКО

## РАСЧЕТ ТЕЧЕНИЙ КОНДЕНСИРУЮЩЕГОСЯ ПАРА НА ОСНОВЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ КОНДЕНСАЦИИ

Большинство современных методов расчета течений с неравновесной конденсацией основано на различных процедурах интегрирования кинетического уравнения для функции распределения кластеров по размерам, полученного в [1]. Входящие в него скорость образования зародышей новой фазы и скорость роста определяются по формулам классической теории нуклеации и формуле Герца – Кнудсена (см. обзор [2]) или их модификациям.

К настоящему моменту накоплен ряд экспериментальных фактов, которые не удается объяснить в рамках этой схемы. Сюда относится рост критического пересыщения конденсирующегося пара с увеличением давления газа-носителя [3], аномально высокие переохлаждения паров воды в области высоких температур и давлений [4], аномальные значения пересыщения аммиака, фреона-11, хлороформа [5], наличие характерных экстремумов у функции распределения паров свинца [6] и ряд других.

Попытки преодолеть эти трудности привели ряд авторов к необходимости отказаться от классической теории и рассматривать образование, рост до- и закритических кластеров единым образом в рамках квазихимической модели. В частности, в [7, 8] были получены аналитические решения уравнений этой модели, которые использовались для расчета течений конденсирующегося водяного пара в соплах. Оказалось, что последовательное применение квазихимической модели не приводит к улучшению согласия расчетных и экспериментальных данных. Это побудило авторов [7, 8] заняться исследованием вопроса об адекватности самой квазихимической модели. Была предложена мономолекулярная модель конденсации [9]. С ее помощью удалось качественно объяснить ряд описанных выше эффектов [9, 10] и показать, что для малых кластеров уравнения квазихимической модели перестают быть справедливыми. Обобщение этих результатов для многоатомного газа выявило ряд дополнительных режимов, когда даже для больших кластеров константы скорости образования и распада кластеров сложным образом зависят от заселенностей энергетических состояний мономера или являются двухтемпературными.

Вместе с тем в [9] рассмотрены лишь пространственно однородные системы. Данная работа посвящена обобщению предложенного подхода на пространственно неоднородный случай и разработке на его основе алгоритма расчета течений конденсирующегося пара.

**1. Метод квазистационарного состояния.** Основные особенности предлагаемого метода рассмотрим на примере простейшего одномерного стационарного сверхзвукового течения газа вдоль трубки тока. Будем считать конденсирующийся пар смесью идеальных газов молекул и кластеров, имеющих единую скорость  $u$  и поступательно-вращательную температуру  $T$ . Основные уравнения газовой динамики, характеризующие течение всей смеси в целом вдоль трубки тока, запишем в виде

$$\begin{aligned} dA/d\xi = B, \quad A = (Q, G, E), \quad B = (0, PdF/d\xi, 0) \\ Q = \rho u F, \quad G = (P + \rho u^2) F, \quad E = u^2/2 + h \end{aligned} \quad (1.1)$$

Уравнения (1.1) есть соответственно уравнения неразрывности, движения и энергии,  $\xi$  — продольная координата,  $F$  — площадь трубки тока,  $\rho$ ,  $u$ ,  $P$ ,  $h$  — плотность, скорость, давление и энтальпия смеси. Их необходимо дополнить уравнением состояния и выражением для удельной эн-

$$P = \rho RT \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j}{\mu_j}, \quad h = \sum_{j=1}^N \sum_{k=0}^{M_j} \alpha_j(k) h_j(k) \quad (1.2)$$

$$\alpha_j(k) = j m x_j(k) / \rho, \quad \alpha_j = \sum_{k=0}^{M_j} \alpha_j(k)$$

где  $\alpha_j(k)$  — массовая доля кластеров  $j$ -го размера с внутренней энергией  $E_j(k)$  в смеси,  $\mu_j = j \mu_1$  — их молекулярный вес,  $m$  — масса мономера,  $h_j(k)$  — удельная энтальпия соответствующего газа кластеров,  $\alpha_j$  — массовая концентрация,  $x_j(k)$  — заселенность энергетического состояния  $k$  в кластере размера  $j$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Для замыкания (1.1)–(1.2) выпишем кинетические уравнения, описывающие эволюцию  $\alpha_j(k)$  вдоль линии тока вследствие процессов конденсации и релаксации колебательной энергии кластеров

$$u \frac{d\alpha_j(k)}{d\xi} = \sum_{i=0}^{M_1} \left[ j \sum_{l=0}^{M_{j-1}} I_{j-1}(l, i | k) - j \sum_{l=0}^{M_{j+1}} I_j(k, i | l) (1 - \delta_{jN}) + \right. \\ \left. + \sum_{l=0}^{M_j} \sum_{v=0}^{M_1} J_j(l, i | k, v) \right], \quad j=2 \dots N, \quad k=0 \dots M_j \quad (1.3)$$

$$u \frac{d\alpha_1(k)}{d\xi} = - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=0}^{M_{j+1}} \sum_{l=0}^{M_1} I_j(l, k | i) (1 + \delta_{j1} \delta_{lk}) - \\ - \sum_{j=1}^N \sum_{i=0}^{M_j} \sum_{l=0}^{M_j} \sum_{v=0}^{M_1} J_j(l, k | i, v) (1 + \delta_{j1} \delta_{lk}), \quad k=0, \dots, M_1$$

$$I_{j-1}(l, i | k) = \frac{C_{j-1}(l, i | k) \alpha_{j-1}^*(l) \alpha_1^*(i) \rho}{m(j-1)} - \frac{E_j(k | i, l) \alpha_j^*(k)}{j}$$

$$J_j(l, i | k, v) = [R_j(l, i | k, v) \alpha_j^*(l) \alpha_1^*(i) - R_j(k, v | l, i) \alpha_j^*(k) \alpha_1^*(v)] \frac{\rho}{mj}$$

$$\alpha_j^*(k) = \frac{\alpha_j(k)}{s_j(k)}$$

Здесь  $t$  — время,  $C_{j-1}(l, i | k)$  — константа скорости образования кластера размера  $j$  с энергией  $E_j(k)$  из кластера размера  $j-1$  с энергией  $E_{j-1}(l)$  путем присоединения мономера с энергией  $E_1(i)$ ,  $E_j(k, |l, i)$  — константа скорости распада кластера размера  $j$  с энергией  $E_j(k)$  на кластер размера  $(j-1)$  с энергией  $E_{j-1}(l)$  и мономер с энергией  $E_1(i)$ ;  $R_j(l, i | k, v)$  — константа скорости релаксации кластера размера  $j$  из состояния с энергией  $E_j(l)$  в состояние с энергией  $E_j(k)$  с одновременной релаксацией мономера из состояния с энергией  $E_1(i)$  в состояние с энергией  $E_1(v)$ ;  $M_j$  — номер последнего энергетического уровня кластера размера  $j$ ,  $s_j(k)$  — статистический вес  $k$ -го состояния кластера размера  $j$ . В дальнейшем индекс у  $M$  будем опускать, так как он понятен из контекста.

При выводе (1.3) пренебрегалось возможностью образования (распада) кластера путем присоединения (отрыва) димера, тримера и т. д., а также тройными столкновениями. Кроме того, в (1.3) уже учтен закон

сохранения полного числа молекул в системе

$$\sum_{j=1}^N \sum_{k=0}^M \alpha_j(k) = 1$$

Заметим, что входящие в (1.1)–(1.3) величины  $\rho$ ,  $u$ ,  $P$ ,  $T$  следует считать функциями зависимых переменных  $Q$ ,  $G$ ,  $E$  и  $\alpha_j(k)$ ,  $j=1 \dots N$ ,  $k=0 \dots M_j$ , а не наоборот, как это обычно принято. Удобство такого представления будет понятно в дальнейшем.

Система (1.2) крайне сложна для решения ввиду ее большой размерности и отсутствия данных по многим константам скоростей. Ее можно упростить, используя метод квазистационарного состояния, развитый в [9]. Суть этого метода состоит в выделении в (1.1)–(1.3) быстрых и медленных переменных и нахождении квазистационарных состояний, в которых быстрые переменные зависят от времени лишь неявно вследствие их зависимости от медленных переменных. Для конкретной его реализации преобразуем (1.1)–(1.3) к виду

$$\begin{aligned} \lambda \frac{d \ln Q}{d \xi} &= 0, & \lambda \frac{d \ln E}{d \xi} &= 0 \\ \lambda \frac{d \ln G}{d \xi} &= \lambda \left[ \frac{P}{(P + \rho u^2)} \right] \frac{d \ln F}{d \xi} \equiv \gamma(Q, G, E, \alpha_1(k), \dots, \alpha_N(k)) \\ \lambda \frac{d \ln \alpha_j(k)}{d \xi} &= \sum_{i=0}^{M_1} \left[ \sum_{l=0}^{M_{j-1}} I_{j-1}^*(l, i | k) - \sum_{l=0}^{M_{j+1}} I_j^*(k, i | l) (1 - \delta_{jN}) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=0}^{M_j} \sum_{v=0}^{M_1} J_j^*(l, i | k, v) \right], & j &= 2 \dots N, \quad k = 0 \dots M_j \\ \lambda \frac{d \ln \alpha_1(k)}{d \xi} &= - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=0}^{M_{j+1}} \sum_{l=0}^{M_j} I_j^*(l, k | i) (1 + \delta_{j1} \delta_{lk}) - \\ &\quad - \sum_{j=1}^N \sum_{i=0}^{M_j} \sum_{l=0}^{M_j} \sum_{v=0}^{M_1} J_j^*(l, k | i, v) (1 + \delta_{j1} \delta_{lk}), & k &= 0 \dots M_1 \\ I_{j-1}^*(l, i | k) &= \frac{E_j(k | i, l)}{K n_{1e} \alpha_j^+(k)} [\alpha_{j-1}^+(l) \alpha_1^+(i) - \alpha_j^+(k)] \\ J_j^*(l, i | k, v) &= \frac{R_j(k, v | l, i) z_1(v)}{K \alpha_j^+(k)} [\alpha_j^+(l) \alpha_1^+(i) - \alpha_j^+(k) \alpha_1^+(v)] \\ \alpha_j^+(k) &= \frac{\alpha_j(k)}{\alpha_{je}(k)} \end{aligned} \tag{1.4}$$

где  $\lambda = u / K n_{1e}$  — характерная длина,  $\alpha_{je}(k)$  — равновесная функция распределения [11],  $z_j(k)$  — бoльцмановский фактор  $k$ -го уровня,  $K$  — свободномолекулярный поток на единицу поверхности. Как уже отмечалось выше,  $I = I(Q, G, E, \alpha_1(k), \dots, \alpha_N(k))$ ,  $J = J(Q, G, E, \alpha_1(k), \dots, \alpha_N(k))$ ,  $k = 0 \dots M$ .

Если исключить из рассмотрения трансзвуковые течения, то на основании оценок [8] для обычно реализуемых в соплах и струях градиентах  $\gamma \ll 1$ . Дополнительно предположим, что скорость релаксации мономеров (скорость  $VRT$  обмена) существенно выше скорости димеризации (другие

случаи в этой работе рассматриваться не будут). Тогда, используя подход [9], можно показать, что быстрыми переменными являются все заселенности  $\alpha_j(k)$ ,  $k=1 \dots M$ ,  $j=2 \dots N$ , а медленными —  $Q$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\alpha_1, \dots, \alpha_N$  (напомним, что  $\alpha_j$  в отличие от  $\alpha_j(k)$  обозначает концентрацию кластеров  $j$ -го размера).

В нулевом приближении по малым параметрам на характерных временах эволюции медленных переменных (1.4) принимает вид

$$\begin{aligned} \lambda \frac{d \ln Q}{d \xi} = 0, \quad \lambda \frac{d \ln G}{d \xi} = \gamma(Q, G, E, \alpha_1, \dots, \alpha_N), \quad \lambda \frac{d \ln E}{d \xi} = 0 \\ \lambda \frac{d \alpha_1}{d \xi} = - \sum_{j=2}^N \lambda \frac{d \alpha_j}{d \xi}, \quad \lambda \frac{d \alpha_j}{d \xi} = (W_j^{(2)} - d_j W_r^{(3)}) j \omega, \quad j=2 \dots r-1 \\ \lambda \frac{d \alpha_r}{d \xi} = -r \omega (B_1 W_{r+1}^{(1)} + B_2 W_{r+1}^{(4)}) \\ \lambda \frac{d \alpha_{r+1}}{d \xi} = \omega (r+1) (W_r^{(3)} - W_{r+2}^{(1)}) - \lambda \frac{d \alpha_r}{d \xi}, \quad \lambda \frac{d \alpha_j}{d \xi} = j \omega [W_j^{(1)} - W_{j+1}^{(1)} (1 - \delta_{jN})] \\ \omega = \frac{m \text{Kn}_{1e}}{\rho u}, \quad W_j^{(1)} = K_j^+ n_{j-1} n_1 - K_j^- n_j, \quad W_j^{(2)} = L_j^+ n_1^{j+1} - L_j^- n_j n_1, \quad n_j = \frac{\rho \alpha_j}{m} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь через  $W_j^{(1)}$  и  $W_j^{(2)}$  обозначены токи, а через  $W_j^{(3)}$  и  $W_j^{(4)}$  — линейные комбинации этих токов (выражения для них приведены в [9]). Коэффициенты  $K_j^+$ ,  $L_j^+$  и  $K_j^-$ ,  $L_j^-$  — неравновесные константы скорости образования и распада кластеров, зависящие не только от температуры  $T$ , но и от  $n_1$ ,  $x_1(1), \dots, x_1(M)$ . Выражения для коэффициентов  $B_1 = B_1(\xi)$ ,  $B_2 = B_2(\xi)$ ,  $d_j = d_j(\xi)$ ,  $\xi = (T, n_1, x_1(1), \dots, x_1(M))$  и расшифровка всех остальных коэффициентов приведены в [9]. Удобство записи (1.5) заключается в том, что в равновесии  $W_j^{(i)}$ ,  $i=1, \dots, 4$ , обращаются в ноль.

В (1.5)  $r$  — номер, такой, что при  $j > r$  конденсация не успевает возмущать равновесное распределение кластеров по внутренним степеням свободы, а при  $j < r$  релаксация не успевает восстанавливать равновесное распределение [9]. Входящие в (1.5) параметры  $\rho$ ,  $u$ ,  $T$ ,  $P$  являются функциями медленных переменных, так же как и квазистационарные значения заселенностей  $\alpha_j(k)$ .

**2. Асимптотический метод решения.** Система (1.5) существенно проще, чем (1.3), однако и она трудна для непосредственного решения. Поэтому, следуя идее [7, 8], сделаем нелинейную замену переменных  $\alpha_1 \dots \alpha_N \Rightarrow \alpha_1, f_1 \dots f_{N-1}$ , где

$$\begin{aligned} f_j = \frac{\alpha_{j+1}^+}{(\alpha_1^+)^{j+1}}, \quad j=1 \dots r-1, \quad f_j = \frac{\alpha_{j+1}^+}{\alpha_1^+ \alpha_j^+}, \quad j=r \dots N-1 \\ \alpha_j^+ = \frac{\alpha_j}{\alpha_{je}} \equiv \frac{n_j}{n_{je}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Здесь  $\alpha_i \equiv S$  — пересыщение. Переменные  $f_j$  в точности совпадают с аналогичными переменными, введенными в [9]. Однако теперь  $\alpha_{je} = \alpha_{je}(\rho, T)$ , а  $T$  и  $\rho$  в свою очередь зависят от  $Q, G, E, \alpha_1 \dots \alpha_N$ .

Используя (2.1), из (1.5) по аналогии с [9] имеем

$$\begin{aligned} \frac{d \ln Q}{d \tau} = 0, \quad \frac{d \ln G}{d \tau} = \gamma(Q, G, E, \alpha_1, f_1 \dots f_{N-1}), \quad \frac{d \ln E}{d \tau} = 0 \\ \frac{d f_j}{d \tau} = Y_j - \left[ (j+1) \frac{d \ln \alpha_1}{d \tau} + A_{1j} \right] f_j, \quad j=1 \dots r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{df_r}{d\tau} &= Y_r - \frac{f_r}{f_{r-1}} Y_{r-1} - \left[ \frac{d \ln \alpha_1}{d\tau} - A_{2r} \right] f_r \\
\frac{df_j}{d\tau} &= R(f_j) - \left[ \frac{d \ln \alpha_1}{d\tau} - A_{2j} \right] f_j + \mu_j, \quad j=r+1 \dots N-1 \\
\alpha_{1e}^{-1} \frac{d\alpha_1}{d\tau} &= - \sum_{j=r+2}^N K_j^* S^{j+1} \beta_{j-1} (1-f_{j-1}) \prod_{i=r-1}^{j-1} f_i - \sum_{j=2}^r j \beta_j S^j Y_{j-1} + \\
&\quad + (r+1) \beta_{r+1} S^{r+1} f_{r-1} Y_r \\
\frac{d}{d\tau} &= \lambda \frac{d}{d\xi}, \quad K^* = \frac{K_j^+}{K}, \quad \beta_j = \frac{n_{je}}{n_{1e}} \\
A_{1j} &= \frac{d \ln (\alpha_{1e}^{j+1} / \alpha_{je})}{(j+1) d\tau}, \quad A_{2j} = \frac{d \ln (\alpha_{1e} \alpha_{je} / \alpha_{j+1,e})}{d\tau}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Выражения для  $R(f_j)$  и  $\mu_j$  приведены в 7, 8, а  $Y_j$  в дальнейшем не понадобятся.

Если члены  $A_{1j}$  и  $A_{2j}$  имеют тот же порядок величины, что и  $d \ln \alpha_1 / d\tau$ , то к системе (2.3) непосредственно применим метод решения, развитый в [11]. Покажем, что это действительно так. Поскольку  $\alpha_{je} = m_j n_{je}(T) / \rho$

$$\begin{aligned}
A_1 &= \frac{j}{j+1} \frac{d \ln \rho}{d\tau} + \frac{d \ln (n_{1e}^{j+1} / n_{je})}{(j+1) dT} \frac{d \ln T}{d\tau} \\
A_2 &= \frac{d \ln (n_{1e} n_{je} / n_{j+1,e})}{dT} \frac{dT}{d\tau} - \frac{d \ln \rho}{d\tau}
\end{aligned}$$

Из [8] с использованием явного вида равновесной функции распределения [11] следует, что

$$\begin{aligned}
\frac{d \ln (n_{1e}^{j+1} / n_{je})}{(j+1) d\tau} \frac{dT}{d\tau} &= \left[ \frac{L\mu_1}{RT} - 1 + Tj^{-1/2} \frac{\partial b}{\partial T} \right] \frac{d \ln T}{d\tau} \\
\frac{d \ln (n_{je} n_{1e} / n_{j+1,e})}{d\tau} \frac{dT}{d\tau} &= \left[ \frac{L\mu_1}{RT} - 1 - \frac{2bj^{-1/2}}{3} \right] \frac{d \ln T}{d\tau}
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Здесь  $bj^{1/2}$  — безразмерная поверхностная энергия кластера размера  $j$ ,  $L$  — удельная теплота конденсации. Можно показать, что величины, стоящие в (2.3) в квадратных скобках, ограничены (для воды при  $T=400$  К  $L\mu_1/RT \approx 12$ ,  $b \approx 4,5$ ), поэтому  $A_1$  и  $A_2$  имеют такой же порядок величины, что и  $d \ln \rho / d\tau$ ,  $d \ln T / d\tau$ . Эти же величины в силу соотношения

$$\frac{d \ln \Psi}{d\tau} = \frac{\partial \ln \Psi}{\partial Q} \frac{dQ}{d\tau} + \frac{\partial \ln \Psi}{\partial G} \frac{dG}{d\tau} + \frac{\partial \ln \Psi}{\partial E} \frac{dE}{d\tau} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \alpha_j} \frac{d\alpha_j}{d\tau}$$

где  $\Psi$  принимает значения  $\rho$  и  $T$ , и уравнений (1.5) имеют порядок величины  $d \ln \alpha_1 / d\tau$ . В свою очередь можно показать, что  $d\alpha_j / d\tau \approx \beta_j \ll d\alpha_1 / d\tau$ .

Таким образом, можно непосредственно использовать результаты работы [9], где показано, что процесс конденсации разбивается на два этапа. Первый из них соответствует случаю, когда  $j_+ = (b / \ln S)^3 > r$ . Тогда  $\alpha_1, f_{i+1} \dots f_{N-2}, Q, G, E$  являются медленными переменными, а  $f_1 \dots f_i$  — быстрыми ( $i = (1/\varepsilon)^3$ , где  $\varepsilon \ll 1$ ). Решение (2.2) для быстрых переменных на характерных временах изменения медленных переменных имеет вид

$$\begin{aligned}
f_1 = f_2 = \dots = f_k = f_{N-1} = 1, \quad f_j &= [1 - (b/3j^{1/2})] \exp [-\ln S + 2b/3j^{1/2}], \\
j &= k+1 \dots i
\end{aligned}$$

где  $k=j_+/27$ . Для медленных переменных имеем систему уравнений

$$\frac{d \ln Q}{d\tau} = 0, \quad \frac{d \ln G}{d\tau} = \gamma(Q, G, E, \alpha_1, f_{i+1} \dots f_{N-2}), \quad \frac{d \ln E}{d\tau} = 0$$

$$\frac{df_j}{d\tau} = R(f_j) - \left[ \frac{d \ln \alpha_1}{d\tau} - A_{2j} \right] f_j, \quad j=i+1 \dots N-2$$

$$\alpha_{1e}^{-1} \frac{d\alpha_1}{d\tau} = - \frac{S^{x+1} \beta_x K_{x+1}^* b}{9(x-1)^{4/3}}, \quad x=1+\max(r, k).$$

Другой случай соответствует ситуации  $j_+ < r$ , так как при этом  $\alpha_1$ , а следовательно, и  $f_j$ ,  $j=i+1 \dots N-2$ , становятся быстрыми переменными. Если интересоваться квазистационарными решениями на характерных временах изменения медленных переменных  $Q, G, E$ , то получающиеся для последних уравнения отличаются от (2.4) лишь заменой дифференциального уравнения для  $\alpha_1$  соотношением  $S=1$ . Таким образом, при переходе точки  $k$ , где  $j_+=r$ , за сравнительно короткое время  $\tau_1$  происходит резкое изменение пересыщения от значения  $S_k$  до единицы, т. е. происходит скачок конденсации. Точка  $k$  называется в литературе точкой Вильсона. Величина  $\tau_1$  — характерное время изменения  $Q, G$  или  $E$ .

Если же интересоваться эволюцией всех параметров на характерных временах изменения  $\alpha_1$ , то при достижении точки Вильсона далее необходимо решать уравнения (2.2) для  $\alpha_1, f_1 \dots f_{N-1}$ . Значения  $Q, G, E$  при этом не меняются и остаются равными их значениям в точке Вильсона. Нетрудно убедиться, что из этого условия вытекают соотношения  $T \simeq \text{const}$ ,  $u \simeq \text{const}$ ,  $P \simeq 1/F$ ,  $\rho \simeq 1/F$ .

Поскольку при  $S \Rightarrow 1$   $j_+$  возрастает, такое решение будет справедливо вплоть до того момента, пока  $j_+$  вновь не станет больше  $r$ , а  $\alpha_1$  соответственно — медленной переменной. Отметим, что подобные процессы подробно изучены в теории релаксационных колебаний [12].

**3. Алгоритм численного решения.** Для построения алгоритма численного решения системы (2.4) конкретизируем входящие в нее зависимости  $h_j(k)$  и  $\alpha_j(k)$  от искоемых медленных переменных. В силу полученного в разд. 1 квазистационарного решения для  $\alpha_j(k)$  справедливо представление (3.1)

$$\begin{aligned} \alpha_1(k) &= \alpha_{1z_1}(k) s_1(k), \quad \alpha_j(k) = \alpha_{jz_j} s_j(k) z_j(k) S_j^j, \quad j=2 \dots r \\ \alpha_j(k) &= \alpha_{jz_j}(k) s_j(k), \quad j=r+1 \dots N, \quad k=0 \dots M_j \\ h &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=0}^M \alpha_j(k) h_j(k) = \sum_{j,k} \alpha_j(k) \left[ \frac{5RT}{2\mu_j} + \frac{\alpha_j(k) E_j(k)}{mj} \right] = \sum_{j=1}^N H_j(T) \alpha_j \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$H_j(T) = \frac{5RT}{2\mu_j} + \sum_{k=0}^M \frac{E_j(k) z_j(k) s_j(k)}{mj}$$

Здесь  $H_j(T)$  — удельная энтальпия газа кластеров  $j$ -го размера. Выражение для  $H_j(T)$  найдем, воспользовавшись полученным в [11] соотношением для свободной энергии кластера  $F_j$  и известным термодинамическим соотношением для энтальпии газа кластеров на молекулу  $D_j$

$$F_j = j(F_1 + \gamma_1 - \epsilon_j) + k_B T b j^{7/6} + \beta \ln j + \gamma_2 \quad (3.2)$$

$$D_j = 5/2 k_B T + F_j - T \partial F_j / \partial T. \quad (3.3)$$

Здесь  $\epsilon_j = \epsilon_\infty (1 - \chi_j)$  — энергия связи на молекулу в кластере,  $\epsilon_\infty$  — аналогичная величина в макрокапле,  $\chi_j \Rightarrow 0$  при  $j \Rightarrow \infty$ . Подставляя (3.2) в (3.3) и вводя теплоту конденсации на молекулу  $L_j = D_{j-1, i} + D_{1, i} - D_{j, i}$ , где  $D_{j, i} =$

$=F_j - T \partial F_j / \partial T$ , находим

$$D_j = 5/2 k_B T + j D_{1,i} - \sum_{i=2}^j L_i, \quad j=2 \dots N \quad (3.4)$$

$$h_j(T) = \frac{5RT}{2\mu_j} + \frac{D_{1,i}}{\mu_1} - L_j^*, \quad L_j^* = \sum_{i=2}^j \frac{L_i}{mj} \simeq L$$

Таким образом, (3.1) можно окончательно записать как

$$h = \frac{5}{2} RT \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j}{\mu_j} + \frac{D_{1,i}}{\mu_1} - \sum_{j=2}^N L \alpha_j = h_1 + \frac{5}{2} RT \Phi_N - L(1 - \alpha_1), \quad \Phi_N = \sum_{j=2}^N \frac{\alpha_j}{\mu_j} \quad (3.5)$$

Что касается величины  $\Phi_N$ , то, основываясь на полученных выше квазистационарных решениях для  $f_j$ , легко показать, что при  $r < j^* \alpha_j / \mu_j \ll \alpha_1 / \mu_1$ ,  $j=2 \dots N$  ( $j^* = 8j_+ / 27$  — классический критический размер). При  $j^* < r$  существенный вклад в эту сумму могут дать члены с номерами, близкими к  $r$ . Поэтому всюду в дальнейшем будем приближенно считать  $\Phi_N \cong \Phi_r$ .

С учетом сделанных предположений система (2.4) расщепляется на две, поскольку уравнения для  $Q$ ,  $G$ ,  $E$  и  $\alpha_i$  могут быть решены независимо от уравнений для  $f_j$ ,  $j=i+1 \dots N-1$ . Если же интересоваться интегральными характеристиками течения, а не видом функции распределения кластеров по размерам для больших  $j$ , то уравнения для  $f_j$  можно вообще исключить из рассмотрения.

Проанализируем систему уравнений для  $Q$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\alpha_i$ . Для исследования поведения решения удобно вернуться к переменным  $T$ ,  $P$ ,  $\rho$ ,  $u$ . Тогда из (2.4) с учетом (1.2) после некоторых преобразований имеем

$$(M^2 - 1) \frac{d \ln u}{d \xi} = \frac{d \ln F}{d \xi} - v \Omega, \quad (M^2 - 1) \frac{d \ln p}{d \xi} = -M^2 \frac{d \ln F}{d \xi} + v \Omega \quad (3.6)$$

$$(M^2 - 1) \frac{d \ln P}{d \xi} = \frac{\rho u^2}{P} \left[ \frac{d \ln F}{d \xi} - v \Omega \right]$$

$$(M^2 - 1) \frac{d \ln T}{d \xi} = \frac{u^2}{\sigma} \frac{d \ln F}{d \xi} + \left[ \frac{u^2}{\sigma} \left( 1 - \frac{L \alpha_1}{\sigma} \right) - \frac{L \alpha_1 (M^2 - 1)}{\sigma} \right] \Omega$$

$$\frac{d \ln \alpha_1}{d \xi} \equiv \Omega = - \frac{S^{x+1} \beta_x K_{x+1}^* B}{9(x-1)^{1/2} \lambda}, \quad v = 1 - L \alpha_1 \left[ \frac{5P}{2\rho} + \frac{T}{\mu_1} \frac{\partial h_{1,i}}{\partial T} \right]^{-1}$$

$$\sigma = u^2 \left( \frac{\rho u^2}{P} - M^2 \right)^{-1} = \left( \frac{5P}{2\rho} + \frac{T}{\mu_1} \frac{\partial h_{1,i}}{\partial T} \right) M = \frac{u}{\alpha}$$

$$a^2 = \frac{\partial P}{\partial \rho} \Big|_{s,\alpha} = \frac{P}{\rho} \sum_{i=1}^r \alpha_i \frac{\partial h_i}{\partial T} - \left[ \sum_{i=1}^r \left( \alpha_i \frac{\partial h_i}{\partial T} - R \frac{\alpha_i}{\mu_i} \right) \right]^{-1}$$

где  $M$  — число Маха, а  $a$  — замороженная скорость звука.

Анализ (3.6) позволяет дать следующую качественную картину процесса конденсации. Пусть в некотором сечении исследуемого сверхзвукового течения реализуются параметры насыщения ( $S=1$ ), а число Маха не слишком велико. В этом случае  $j_+ = x \rightarrow \infty$ , а  $\Omega=0$ , поэтому  $\alpha_i = \text{const}$ . В силу этого  $P$ ,  $\rho$ ,  $u$  и  $T$  меняются адиабатически вдоль трубки тока, а  $S$  растет до тех пор, пока  $\Omega$  не станет величиной порядка  $d \ln F / d \xi$ . С этого момента выделение теплоты конденсации будет существенно влиять на па-

раметры потока, в силу чего они будут заметно отличаться от соответствующих адиабатических значений. Реально на поведение, например, температуры влияние конденсации станет заметным уже тогда, когда в соотношении

$$\delta \frac{d \ln F}{d \xi} = \left[ 1 - \frac{L \alpha_1}{\sigma} - (M^2 - 1) \frac{L \alpha_1}{u^2} \right] \Omega \quad (3.7)$$

величина  $\delta$  станет порядка 0,1—0,3.

Возможны два механизма релаксации параметров течения от адиабатических значений к равновесным: 1) выделение теплоты конденсации так влияет на параметры потока, что они отклоняются от соответствующих адиабатических; 2) при адиабатическом изменении параметров достигается условие  $f_+ = r$  и происходит скачок конденсации. В первом случае в основу определения точки Вильсона можно положить, например, соотношение (3.7), во втором параметры в точке Вильсона находятся из условия  $i_+ = r$ .

Чтобы ответить на вопрос, какой из механизмов будет реализовываться в конкретном течении, перепишем (3.7) в другом виде с учетом определения  $\Omega$ , данного в (3.6)

$$x \ln S - b x^{7/3} = \ln \theta, \quad x = 1 + \max(r, j_+/27) \quad (3.8)$$

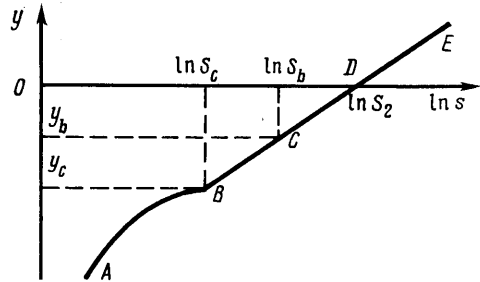
$$\theta = 9 \delta x^{7/3} u \left\{ S b A_x K \alpha_c \left[ \frac{L (\kappa M^2 - 1)}{\kappa R T M^2} - 1 \right] \right\}^{-1} \frac{d \ln F}{d \xi}$$

Здесь  $\kappa$  — показатель адиабаты,  $\alpha_c$  — коэффициент конденсации,  $A_x$  — множитель, появляющийся в выражении для равновесной функции распределения и приведенный в [11].

Построим теперь график функции  $y = x \ln S - b x^{7/3} = \ln \theta$  в зависимости от  $\ln S$  (см. фиг. 1). При больших  $S$   $j_+/27 = (b/\ln S)^3 < r$ , поэтому  $x \approx r$  и  $y = y(\ln S) = r \ln S - b r^{7/3}$ . При малых  $S$   $j_+/27 > r$ , поэтому  $x \approx (b/\ln S)^3$  и  $y = y(\ln S) = -2b/27 \ln^2 S$ . Точка, в которой происходит излом графика, определяется из условия  $j_+/27 = r$ , откуда находим соответствующее значение пересыщения  $S_c = \exp(b/3r^{1/3})$ . Теперь, задаваясь различными значениями  $\theta$ , можно графически решить уравнение (3.8) и определить значение пересыщения  $S$ , являющееся его корнем. При этом будем считать, что зависимость  $\theta = \theta(S)$  — слабая и в нулевом приближении ее можно не учитывать.

Таким образом, задаваясь значениями  $T$ ,  $u$ ,  $d \ln F/d \xi$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$ , можно из формулы, данной после (3.8), вычислить  $\theta$ . Затем, отмечая это значение на оси ординат на фиг. 1 и проводя через него прямую, параллельную оси абсцисс, находим пересечение этой прямой с графиком функции  $y = y(\ln S)$ . Определяя абсциссу точки пересечения, находим значение  $\ln S$ , являющееся корнем (3.8).

Все эти построения проделаны для того, чтобы сравнить искомую величину  $\ln S_1$  с аналогичной, определяемой из условия  $j_+ = r$  или  $\ln S_2 = B/r^{1/3}$ . Теперь ясно, что если  $S_1 < S_2$ , то реализуется первый механизм конденсации (назовем его условно «тепловой»). Действительно, в процессе адиабатического расширения в метастабильной области существования газовой фазы пересыщение  $S$  монотонно растет от единицы вверх, поэтому условие  $S = S_1$  достигается раньше, чем условие  $S = S_2$ . Если же  $S_2 < S_1$ ,



Фиг. 1



то реализуется второй механизм конденсации (его условно назовем «кинетический»).

Входящие в определение  $\theta$  значения параметров  $T$ ,  $u$ ,  $d \ln F/d\xi$  должны браться в точке Вильсона и неизвестны заранее. Однако, как показывают расчеты, величина  $\theta$  слабо меняется на участке от точки росы до точки Вильсона. Это позволяет предсказывать положение точки Вильсона и величину критического пересыщения по значению  $\theta$ , вычисленному в точке росы.

Изложив общую схему определения механизма отклонения параметров течения от адиабатических и нахождения критического пересыщения в точке Вильсона, перейдем к более подробному рассмотрению этих вопросов.

Поскольку точке излома графика  $y=y(\ln S)$  на фиг. 1  $\ln S_c = b/3r^{1/3}$  соответствует значение  $y_c = -2br^{2/3}/3$ , то ясно, что при  $\ln \theta < y_c$  реализуется первый механизм (область  $AB$  на фиг. 1): в этом случае уменьшение пересыщения и отклонение параметров потока от адиабатических вследствие выделения тепла конденсации начинается раньше, чем достигается условие  $j_+ = r$ . В данной ситуации критическое пересыщение находится из условия

$$\ln S_1 = \left[ \frac{2b^3}{27 \ln \theta^{-1}} \right]^{-1}$$

Поскольку значения  $\theta$ ,  $b$  и  $r$  определяются по параметрам в точке росы, то такой подход позволяет заранее приблизительно предсказать величину критического пересыщения и, следовательно, положение точки Вильсона.

Как следует из разд. 2 и результатов работы [9] функция распределения кластеров по размерам может быть монотонной или иметь экстремумы. Последний случай реализуется, если величина  $j_{*,cl} = (2b/3 \ln S)^3$  — классический критический размер — в процессе адиабатического расширения становится меньше  $r$ .

Таким образом, характерное значение пересыщения, при котором унимодальный вид функции распределения меняется на бимодальный, определяется соотношением  $\ln S_b = 2b/3r^{1/3}$ . При  $S > S_b$  функция распределения кластеров по размерам бимодальна (максимумы при  $j=1$  и  $r$ , минимум при  $j_{*,cl} = r$  (см. фиг. 2)); при  $S < S_b$  — унимодальна (максимум при  $j=1$ ). Для рассмотренного нами режима (область  $AB$  на фиг. 1 — режим 1)  $\ln S < b/3r^{1/3} < 2b/3r^{1/3} = \ln S_b$ , поэтому функция распределения кластеров по размерам не имеет экстремумов.

Поскольку в области  $AB$   $\ln S < b/3r^{1/3} < b/r^{1/3}$  или  $r < (b/\ln S)^3 = j_+$ , то в силу результатов разд. 2  $S$  всегда является медленной переменной.

Если  $\ln S > -2br^{2/3}/3 = y_c$ , то  $x = 1 + \max(r, j_+/27) \approx r+1$ . Тогда значение  $S$ , являющееся корнем (3.8), можно представить в явном виде

$$\ln S_1 = br^{-1/3} \left[ 1 + \frac{\ln \theta}{br^{2/3}} \right] = \left[ 1 + \frac{\ln \theta}{br^{2/3}} \right] \ln S_2 \quad (3.9)$$

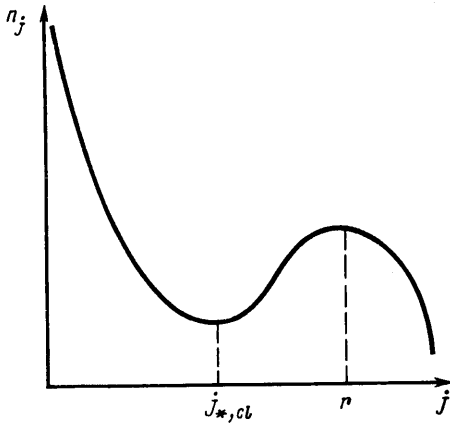
Напомним, что «кинетический» механизм реализуется при  $S > S_2$  (или  $y \equiv \ln \theta > 0$ ), поэтому при  $\ln \theta < 0$  из (3.9) следует  $S_1 < S_2$  и реализуется не «кинетический», а «тепловой» механизм конденсации. При этом  $S$  всегда является медленной переменной, а критическое пересыщение в точке Вильсона определяется из (3.9). Если дополнительно  $-2br^{2/3}/3 < \ln \theta < -br^{2/3}/3 \equiv y_b$ , то функция распределения кластеров по размерам не имеет экстремумов, поскольку из (3.9) тогда следует  $\ln S_1 < 2b/3r^{1/3} = \ln S_b$  (область  $BC$  на фиг. 1). Следовательно, этот случай полностью примыкает к рассмотренному выше и может быть включен в него.

Если же  $\ln \theta > y_b$ , то  $\ln S_1 > \ln S_b$ , поэтому функция распределения становится бимодальной (область  $CD$  на фиг. 1 — «тепловой» режим конденсации с бимодальной функцией распределения — режим 2).

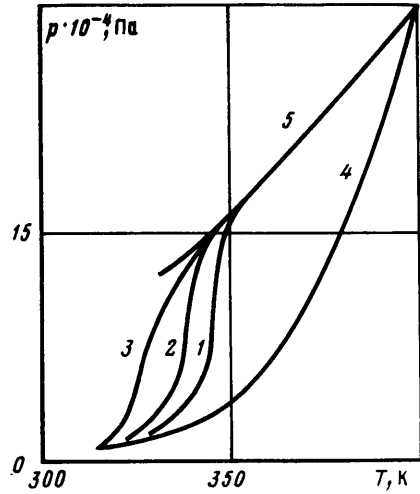
Остался нерассмотренным лишь один случай. Если окажется, что  $\ln \theta > 0$ , то реализуется «кинетический» режим конденсации, функция распределения имеет характерные экстремумы в области  $j=1$ ,  $j=j_{*,cl}$ ,  $j=r$  (область  $DE$  на фиг. 1). При этом в точке  $S=S_2$  пересыщение  $S$  становится быстрой переменной и происходит скачок конденсации (режим 3).

В реальных установках, как правило, повышение температуры и давления газа связано и с увеличением  $ud \ln F/d\xi$ , а следовательно, и  $\theta$ , поэтому при высоких  $P$  и  $T$  насыщения ( $P_s$  и  $T_s$ ) в точке Вильсона реализуется условие  $j_+ = r$  (режим 3). При низких  $T_s$  и  $P_s$  и умеренных градиентах могут иметь место и другие описанные выше ситуации.

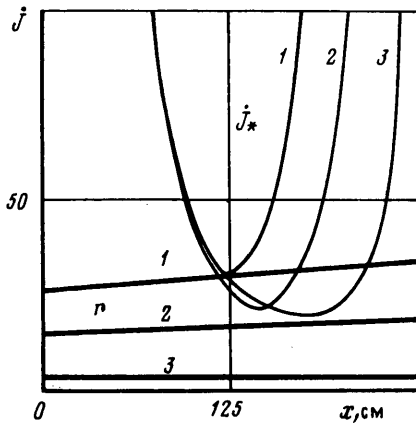
На фиг. 3 приведена  $P$ - $T$ -диаграмма расширения водяного пара в коническом сверхзвуковом сопле с углом полураствора  $5^\circ$ , полученная из численного решения системы (3.6). Начальные параметры в исходном сечении:  $T=400$  К,  $P=P_s(T)$ ,  $\alpha_j = \alpha_{j,c}$ . Здесь 4 — кривая равновесия фаз, 5 — адиабата, кривые 1, 2, 3 соответствуют различным значениям параметра  $r$ , приведенным на фиг. 4 (вообще говоря,  $r$  явля-



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

ется функцией  $P$  и  $T$ , но для определения явного вида этой зависимости требуется вычислить константы  $E_j$  и  $R_j$ ; здесь же для простоты  $r$  считается параметром и моделируется линейной функцией температуры). Видно, что при малых  $r$  достигаются большие пересыщения, а  $j_+ > r$ , в силу чего распределение кластеров по размерам не имеет экстремумов. При больших  $r$  реализуются меньшие пересыщения, и в окрестности точки Вильсона  $j_{*,cl} < r$ . При этом распределение кластеров имеет вид, приведенный на фиг. 2, и качественно соответствует экспериментально наблюдаемой картине [6].

Из аналитических оценок и численных расчетов следует, что в случае «теплового» механизма конденсация протекает без локального увеличения температуры и давления (т. е.  $d \ln T/d\xi < 0$  и  $d \ln P/d\xi < 0$  для всех  $\xi$ ) (см. фиг. 3). При этом, конечно, в зоне развитой конденсации  $d \ln T/d\xi > < d \ln T/d\xi|_{ad}$ , где  $d \ln T/d\xi|_{ad}$  — значение градиента температуры в той же точке  $\xi$  при адиабатическом расширении. Этот вывод противоречит результатам расчетов, выполненных с использованием классической теории. В этих расчетах в области за точкой Вильсона всегда реализуется условие  $d \ln T/d\xi > 0$ , хотя значение  $d \ln P/d\xi$  может быть как больше, так и меньше нуля в зависимости от значений макропараметров в точке росы. Как правило, в экспериментах измеряют лишь распределение давления вдоль оси струи или сопла, а не распределение температуры, в силу чего трудно установить, какая из теорий ближе к истине. Для выяснения этого факта было бы интересно провести экспериментальные исследования про-

цесса конденсации, в которых в точке росы  $\ln \theta < 0$  («тепловой» механизм), а распределение температуры регистрировалось бы непосредственно в эксперименте, а не вычислялось опосредованно. Пока же в силу отсутствия таких данных имеет смысл сравнивать обе теории на примере других экспериментально установленных фактов [10].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баханов В. П., Буйков М. В. Замкнутая система уравнений двухфазной газодинамики при наличии химических реакций и квазистационарной гомогенной конденсации // Тр. Укр. науч.-исслед. гидрометеорол. ин-та. 1971. Вып. 99. С. 21–24.
2. Kotake S., Glass I. I. Flows with nucleation and condensation. // Progr. Aerospace Sci. 1981. V. 19. № 2–4. P. 129–196.
3. Чуканов В. Н., Кулигин А. П. Гомогенная конденсация паров легкой и тяжелой воды при давлениях до 2 МПа // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 1. С. 70–77.
4. Itkin A. L., Pirumov U. G., Ryjov Yu. A. Modified homogeneous condensation model. Comparison of theoretical and experimental results // Proc. 14th Int. RGD Symp. Tsukuba. 1984. Tokyo: Tokyo Univ. Press, 1984. P. 937–943.
5. Dawson D. B., Willson E. J., Hill P. G., Russel K. C. Nucleation of supersaturated vapors in nozzles. II.  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_3F$  and  $C_2H_5OH$ . // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 12. P. 5389–5397.
6. Yamada I., Usui H., Takagi T. The formation and kinetics of ionized cluster beams // Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters. 1986. V. 1. № 3. P. 137–143.
7. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Квазистационарные решения квазихимической модели конденсации. 1. Пространственно однородный случай: Препринт № 1265. Л.: ФТИ им. Иоффе АН СССР, 1988. 30 с.
8. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Квазистационарные решения квазихимической модели конденсации. 2. Пространственно неоднородный случай: Препринт № 1266. Л.: ФТИ им. Иоффе АН СССР, 1988. 30 с.
9. Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О роли неравновесности в кинетике конденсации // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 569–571.
10. Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О причинах влияния газа-носителя на кинетику конденсации // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 7. С. 49–52.
11. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Аналитическое исследование равновесных и квазистационарных решений квазихимической модели конденсации // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 5. С. 677–686.
12. Мищенко Е. Ф., Розов Н. Х. Дифференциальные уравнения с малым параметром и релаксационные колебания. М.: Наука, 1975. 247 с.

Москва

Поступила в редакцию  
11.IV.1989