

УДК 533.2+534.2

ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ПРИ СЖАТИИ ПАРОВОГО ПУЗЫРЬКА

П. И. Мельников, В. Г. Макаренко, М. Г. Макаренко

ОАО “Катализатор”, 630058 Новосибирск

Рассмотрен процесс сжатия парового пузырька под воздействием мгновенно приложенного давления. Проанализировано влияние начальных параметров на динамику сжатия. Выявлены условия возникновения ударной волны внутри пузырька. Показано, что при однородном сжатии температура пара в пузырьке не превышает 10^4 К.

Ключевые слова: паровой пузырек, сжатие, высокая температура, ударная волна.

Введение. При сжатии газового пузырька наблюдается эффект сонолюминисценции [1–3], который связывают с достижением высоких температур — более 10^4 К [4, 5]. Расчеты, подтверждающие возможность достижения таких температур, проводились для инертного газа, обжимаемого в воде [6, 7], при этом ионизация и влияние испаряемого пара не учитывались. Авторы работы [8] наблюдали появление нейтронов при кавитации пузырька, что указывает на еще более высокие температуры (выше $5 \cdot 10^6$ К). Объяснение этого эффекта связывается с конденсацией значительной части паров на стенки пузырька и образованием ударной волны [8].

Наиболее сложная проблема при изучении кавитации парового пузырька — взаимодействие пара с водной поверхностью. Это взаимодействие рассматривается на основе формулы Герца — Кнудсена — Лэнгмюра [9, 10] с коэффициентом аккомодации, изменения которого варьируются в пределах $0,006 \div 1$ [11]. При таком разбросе коэффициент аккомодации используется как свободный параметр [8] либо как подгоночный к эксперименту параметр [12]. Коэффициент аккомодации зависит не только от температуры водной поверхности, но и, возможно, от потока пара [11, 13]. Получаемый путем подгонки к эксперименту коэффициент носит интегральный характер и может применяться лишь для оценок в ситуациях, близких к этому эксперименту [12].

Другая трудность в расчетах кавитации связана с учетом изменения состояния вещества. Многие авторы используют упрощенный подход, выбирая в качестве сжимаемого вещества инертный газ [5, 6] или применяя к описанию состояния пара уравнения для газа с постоянной теплоемкостью [12]. При расчете динамики сжатия парового пузырька в [12] аккуратно учтены практически все возможные эффекты, даже такие незначительные, как скачок температуры и передаваемый импульс на границе сред. Но при этом пар рассматривался упрощенно, как газ Ван-дер-Ваальса с показателем адиабаты 1,3. Учет изменения состояния паров воды (рост теплоемкости и диссоциация) приведет к уменьшению конечной расчетной температуры в несколько раз (в зависимости от степени сжатия). Изменение состояния паров воды учитывалось в работах [14, 15] в связи с детонационными процессами, происходящими внутри пузырька. В этих работах термодинамические параметры пара рассчитывались по “приближенной модели кинетики”, развитой в [16–18]. Мы производили расчет состояния пара в соответствии с законом действующих масс [19] с учетом кинетики быстрого сжатия.

В настоящей работе рассматривается сжатие парового пузырька под воздействием мгновенно приложенного давления. Анализ процесса сжатия проводится для выявления условий достижения высоких температур в конечной фазе сжатия.

1. Модель сжатия парового пузырька. Анализ работ по измерению коэффициента аккомодации [13, 20] показывает, что он высок в экспериментах с быстрой сменой поверхностного слоя воды [21–23], что характерно для кавитации парового пузырька. Предполагая, что коэффициент аккомодации порядка единицы, мы делаем расчет динамики сжатия пузырька для случая с максимально возможной конечной температурой. Такой подход позволяет выявить условия, при которых достигается наибольший нагрев. При большом коэффициенте аккомодации равновесный расчет и расчет с использованием формулы Герца — Кнудсена — Лэнгмюра различаются мало [11]. В своем анализе мы использовали условие равновесия на границе пар — жидкость [24].

При сжатии пузырька с дозвуковой скоростью давление внутри однородно. Расчеты показывают, что при достижении границей пузырька половины скорости звука в пузырьке давления в центре и на периферии различаются не более чем на 20 %. Температура выше в центре пузырька. При достаточно быстром сжатии температура внутри пузырька близка к однородной и резко падает вблизи границы [12]. Большинство частиц пара имеют близкую температуру, если толщина слоя спада температуры много меньше радиуса пузырька ($d_T \ll R$, это соотношение контролировалось в расчетах). При этом, как показывают оценки, теплопроводность слабо влияет на параметры сжатия.

Давление вблизи границы пузырька, а значит, и в центре равновесно и определяется температурой на водной поверхности. При сжатии пузырька равновесное давление поддерживается за счет конденсации пара на границе пар — жидкость. Это ведет к нагреву воды и как следствие к повышению давления внутри пузырька. При достижении приграничным слоем критической температуры $T_{cr} = 647,28$ К конденсация прекращается и давление внутри пузырька перестает быть равновесным. При этом граница пар — жидкость исчезает, но остается перепад плотности. Этот плотный сферический поршень будет продолжать сжимать пар внутри пузырька. Мы полагаем, что далее сжатие пара будет происходить так же, как и не взаимодействующего с водой газа. Процесс сжатия можно разделить на две фазы: “паровую” и “газовую” (после достижения критической температуры T_{cr} на границе).

2. Сжатие пузырька в паровой фазе. Запишем уравнение теплопроводности воды вблизи границы пар — жидкость

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial r} = \varkappa \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial T}{\partial r}.$$

Здесь t — время; r — радиальная координата; v — скорость; \varkappa — температуропроводность. Сделаем замену $x = r^3 - R^3$ (R — радиус пузырька). Учитывая, что $v = \dot{R}(R/r)^2$, получим

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 9\varkappa \frac{\partial}{\partial x} (R^3 + x)^{4/3} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (1)$$

С учетом соотношения $\partial T / \partial t \gg 12\varkappa R \partial T / \partial x$, которое выполняется при всех рассматриваемых нами параметрах, упростим уравнение (1):

$$\frac{\partial T}{\partial u} = 9\varkappa \left(1 + \frac{x}{R^3}\right)^{4/3} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Здесь $u = \int_0^t R(\tau)^4 d\tau$. Считая, что в начальный момент сжатия температура во всем

пространстве равна T_0 , запишем решение уравнения (2) вблизи границы ($x \ll R^3$) в виде

$$T(x, t) = T_0 + \frac{x}{6\sqrt{\pi\alpha}} \int_0^u \frac{T_R(\tau) - T_0}{(u - \tau)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{36\alpha(u - \tau)}\right) d\tau,$$

где T_R — температура на границе. Тогда поток тепла на границе равен

$$-\frac{\lambda}{k} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{C_p \rho_w}{k} R^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^u \frac{\dot{T}_R(\tau)}{\sqrt{u - \tau}} d\tau. \quad (3)$$

Здесь λ — теплопроводность; $C_p \rho_w$ — объемная теплоемкость воды; k — постоянная Больцмана; температура T выражена в энергетических единицах.

Поток тепла за счет конденсации пара равен

$$q = -\frac{H(T_R) + E(T) - E(T_R)}{4\pi R^2} \frac{dN}{dt} = -\frac{H(T_R) + E(T) - E(T_R)}{4\pi R^2} \frac{d}{dt} \frac{PV}{T},$$

где N — количество молекул пара в пузырьке; P , V и T — параметры пара в пузырьке; $E(T)$ — полная энергия молекулы воды; H — теплота парообразования. Сравнивая этот поток с тепловым потоком (3), получим равенство

$$4 \frac{C_p \rho_w}{k} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^u \frac{\dot{T}_R(\tau)}{\sqrt{u - \tau}} d\tau + (H(T_R) + E(T) - E(T_R)) \frac{d}{du} \frac{P(T_R)V}{T} = 0. \quad (4)$$

Здесь учтено, что теплота конденсации H и равновесное давление пара P зависят только от температуры на границе T_R . Динамика изменения объема задается уравнением Херринга — Гилмора [25]

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{P_s - P_w}{\rho_w} + \frac{R}{\rho_w c_w} \frac{dP_s}{dt}, \quad P_s = P(T_R) - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{dR}{R dt}. \quad (5)$$

Здесь R — текущий радиус пузырька; P_s — давление в воде вблизи границы пузырька; $P(T_R)$ — давление газа в пузырьке; P_w — давление в воде на бесконечности; σ — коэффициент поверхностного натяжения воды; μ — вязкость воды; c_w — скорость звука в воде.

Если пренебречь теплопроводностью, то изменение энергии парового пузырька dNE определяется потерей энергии за счет уменьшения количества молекул $E dN$ и работой по сжатию пузырька $P dV$:

$$dNE = E dN - P dV. \quad (6)$$

После замены $dE = C dT$ и $PV = NT$ получим

$$C \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (7)$$

Если $C = \text{const}$, то имеем обычную адиабату $TV^{1/C} = \text{const}$. Заметим, что адиабата, выраженная через давление, связывает три величины $PV^{1+1/C}/N = \text{const}$.

Зависимость давления насыщенных паров от температуры приведена, например, в [26]. Теплоемкость определяется по формулам из [19] и данным из [27]

$$C = 3 + \left(\frac{0,198}{2T \operatorname{sh}(0,198/2T)}\right)^2 + \left(\frac{0,454}{2T \operatorname{sh}(0,454/2T)}\right)^2 + \left(\frac{0,466}{2T \operatorname{sh}(0,466/2T)}\right)^2 \quad (8)$$

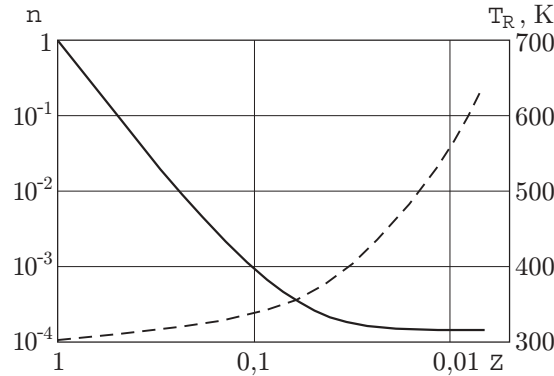


Рис. 1. Относительная масса пара (сплошная линия) и температура на границе (штриховая линия) при $P_w = 5$ бар, $R_0 = 1$ мм, $T_0 = 30$ °С

(здесь и далее температура выражена в электронвольтах). Объединим соотношения (4), (5), (7), сделав очевидную замену $V = 4\pi R^3/3$ и обезразмерив параметры $z = R/R_0$, $\xi = u/(\tau_0 R_0^4)$, где R_0 — начальный радиус; $\tau_0 = 0,915 R_0 \sqrt{\rho_w/P_w}$ — время схлопывания вакуумного пузырька:

$$3 \frac{C_p \rho_w}{k R_0} \sqrt{\frac{\varkappa \tau_0}{\pi}} \int_0^\xi \frac{\dot{T}_R(\tau)}{\sqrt{\xi - \tau}} d\tau + (H(T_R) + E(T) - E(T_R)) \frac{P(T_R) z^3}{T} \times$$

$$\times \left(\frac{dP(T_R)}{P(T_R) d\xi} + 3 \left(1 + \frac{1}{C}\right) \frac{dz}{z d\xi} \right) = 0,$$

$$C \frac{dT}{T} + 3 \frac{dz}{z} = 0, \quad (9)$$

$$z \frac{d^2 z}{d\xi^2} + 5,5 \left[\frac{dz}{d\xi} \right]^2 = 0,915^2 z^{-8} \left(\frac{P_s}{P_w} - 1 \right) + 0,915 \frac{z^{-3}}{c_w} \sqrt{\frac{P_w}{\rho_w}} \frac{dP_s}{P_w d\xi}.$$

Решение системы (9) определяется тремя параметрами: начальным радиусом R_0 , сжимающим давлением P_w и начальной температурой T_0 . Если начальное давление в пузырьке мало ($P_0 \ll P_w$), то на динамику изменения радиуса давление пара влияет лишь в заключительной фазе сжатия. Поэтому, пренебрегая P_s в третьем уравнении (9), получим, что относительный радиус пузырька z практически не зависит от начальных параметров. Температура в пузырьке определяется начальной температурой и относительным радиусом пузырька: $T(T_0, z)$. Начальные параметры входят в первом уравнении (9) только в коэффициент перед интегралом в виде $R_0 \sqrt{P_w}$. Значит, если в начале сжатия температуры воды и пара совпадали, то и температуру на границе можно записать как функцию двух параметров и переменной величины z : $T_R(R_0 \sqrt{P_w}, T_0, z)$. Таким образом, параметры R_0 и P_w определяют динамику изменения параметров пузырька до конечной стадии сжатия (когда становится заметным влияние давления газа P_s) только в сочетании $R_0 \sqrt{P_w}$.

Важнейшей величиной на заключительной стадии сжатия является масса оставшегося пара. Определим величину относительной массы пара $\eta = M/M_0$ (M , M_0 — текущая и начальная массы пара в пузырьке) и проследим ее зависимость от z (рис. 1). Когда скорость уменьшения радиуса пузырька становится большой, происходит стабилизация массы пара. Массообмен с поверхностью пузырька практически прекращается еще до достижения критической температуры 647,28 К на границе, т. е. переход в газовый режим сжатия происходит плавно.

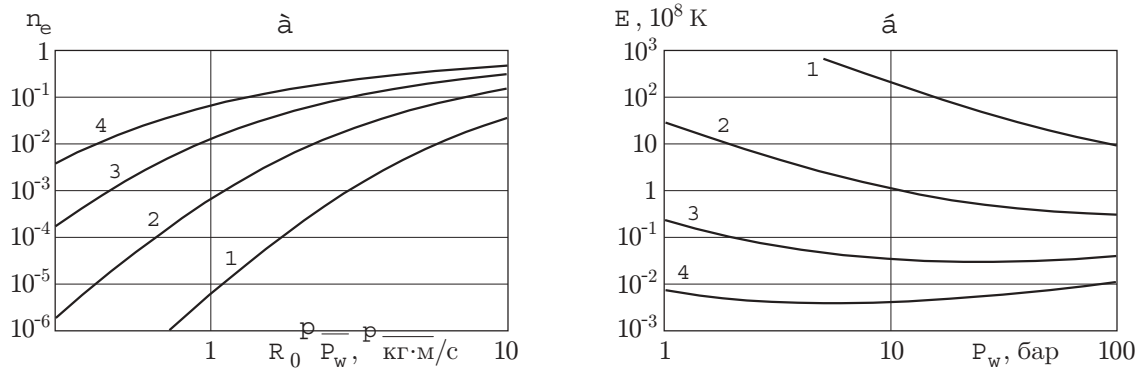


Рис. 2. Остаточная относительная масса пара (а) и ожидаемая энергия пара (б) при $R_0 = 1$ мм:
 1 — $T_0 = 20$ °C; 2 — $T_0 = 30$ °C; 3 — $T_0 = 40$ °C; 4 — $T_0 = 50$ °C

Относительная масса пара в конце сжатия η_e зависит только от двух параметров T_0 и $R_0\sqrt{P_w}$ (см. выше). Как видно из рис. 2, η_e быстро уменьшается с уменьшением величины $R_0\sqrt{P_w}$. Увеличение температуры T_0 ведет к сильному повышению начального давления P_0 и как следствие к повышению η_e . Конечная относительная масса пара η_e может достигать очень малых значений.

Расчет сжатия парового пузырька проводился для чистого пара (без примесей). Другое испаряемое из воды вещество (например, воздух) должно вести себя как не взаимодействующий с водной поверхностью газ. При сильной конденсации пара это вещество из малой добавки может превратиться в доминирующее, что необходимо учитывать при расчете конечной стадии сжатия пузырька.

Сильное уменьшение количества сжимаемого вещества может привести к значительному повышению конечной температуры. Ожидаемая энергия молекулы пара в конце сжатия равна

$$E = \frac{P_w V_0}{N} = \frac{P_w}{P_0} \frac{T_0}{\eta_e(R_0\sqrt{P_w}, T_0)}. \tag{10}$$

Здесь V_0 — начальный объем пузырька. Эта энергия совпадет с реальной величиной при малых потерях на акустическое излучение и нагрев воды на границе пузырька. Величина, определяемая формулой (10), является оценкой сверху для полной энергии на одну молекулу воды в конце сжатия. Чем больше ожидаемая энергия, тем выше максимально достижимая температура в пузырьке. При фиксированном R_0 энергия E с увеличением давления P_w сначала падает, достигая минимума при приближении η_e к единице, а затем возрастает (см. рис. 2, б).

Конденсация пара может привести к тому, что длина свободного пробега l станет меньше радиуса пузырька и тогда произойдет полное схлопывание полости. Введем параметр $s = l/R$ и проследим его зависимость от z . В качестве критерия полного схлопывания примем условие $s_{\max} > 1$. Анализ зависимости $s(z)$ показывает, что она достигает максимума в точке начала стабилизации зависимости $\eta(z)$ (см. рис. 1) и далее вновь уменьшается с уменьшением z . Границей режима полного схлопывания будем считать равенство $s(z) = 1$ в этой “критической” точке. Численные расчеты в широком интервале начальных параметров дали параметрическую связь

$$P_0 R_*^{0,7} P_w^{1/4} = 0,0334, \tag{11}$$

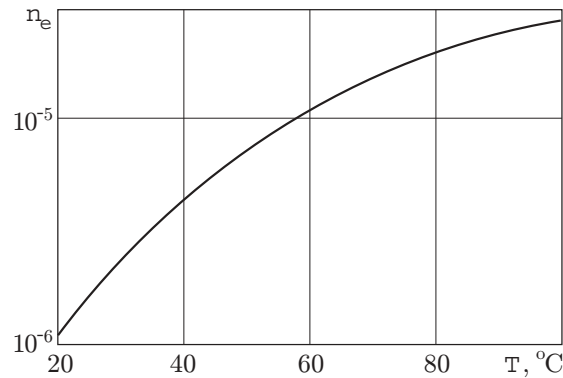


Рис. 3. Зависимость минимальной относительной массы пара от начальной температуры

которая соответствует границе режима полного схлопывания (здесь и далее размерность P — бар, R — мм; R_* — радиус, соответствующий границе полного схлопывания). Отметим также, что соотношение (11) является и границей для принятой модели распределения температуры (см. п. 1). Условие малости толщины слоя спада температуры $d_T \ll R$ нарушается, когда длина свободного пробега становится больше радиуса пузырька. Полное схлопывание будет происходить при $R_0 < R_*$. При фиксированных P_0 и P_w небольшое изменение начального радиуса R_0 относительно R_* дает значительное изменение параметра s в критической точке. Поэтому даже при $R_0 \gtrsim R_*$ полного схлопывания нет. Именно при этих значениях R_0 будет достигаться минимальное (но не нулевое) количество остаточного газа, а значит, наибольшее значение конечной температуры. При фиксированных двух начальных параметрах можно установить, используя соотношение (11), третий, при котором количество пара в заключительной стадии схлопывания будет минимальным. На рис. 3 показана зависимость минимально достижимой величины η_e от начальной температуры T_0 при $P_w = 10$ бар.

Если подставить R_* из соотношения (11) в формулу для энергии молекулы воды (10), то получим максимально возможную энергию при фиксированных P_0 и P_w . Численный анализ показал, что эта величина приближенно описывается формулой

$$E^{\max} = 3 \cdot 10^7 P_w^{1/4} P_0^{-2}.$$

Здесь энергия выражена в Кельвинах. Согласно этой формуле ожидаемая температура в конце сжатия может достигать огромных значений. Однако для этого необходим мягкий режим сжатия, без образования ударных волн.

В процессе сжатия достигается температура, при которой необходимо учитывать диссоциацию.

3. Химически равновесный состав водяного пара. Для описания состава водяного пара введем относительные давления $p_i = P_i/P$, где P_i — парциальное давление i -го газа; $P = \sum_i P_i$ — полное давление газа. При химическом равновесии согласно закону действующих масс для процесса диссоциации молекулы $ab \rightarrow a + b$ получим соотношение

$$\frac{p_a p_b}{p_{ab}} = \frac{g_a g_b}{g_{ab}} \frac{Z_a(T) Z_b(T)}{Z_{ab}(T)} \left(\frac{\mu_{ab}}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{T^{5/2}}{P} \exp\left(-\frac{D_{ab}}{T}\right). \quad (12)$$

Здесь g_i — статистический вес электронного терма i -го компонента; $\mu_{ab} = m_a m_b / (m_a + m_b)$ — приведенная масса; $Z_i(T)$ — статистическая сумма вращательной и колебательной степеней свободы; D_{ab} — потенциал диссоциации; T — температура паровой смеси,

выраженная в единицах энергии. Пары воды состоят из шести компонентов — четырех молекул и двух атомов: H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O . Четыре соотношения (12) и два соотношения баланса частиц

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} + p_{\text{O}} &= 1, \\ 2(p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{O}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{O}}) &= 2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} \end{aligned}$$

дают возможность определить все величины $p_i(T, P)$ при известных зависимостях $Z_i(T)$ (предполагается, что в паровой смеси всегда выполняется соотношение между ядрами водорода и кислорода 2 : 1, как в молекуле воды).

Статистические веса атомов (см. [28]) выражаются через спин и полный момент терма $g_i = (2S_i + 1)(2L_i + 1)$. Для водорода $g_{\text{H}} = 2$, для кислорода $g_{\text{O}} = 9$. Статистический вес двухатомных молекул с нулевой проекцией полного момента равен $g_i = (2S_i + 1)$. Так, $g_{\text{H}_2} = 1$, $g_{\text{O}_2} = 3$. Состояния двухатомных молекул с ненулевой проекцией полного момента двукратно вырождены $g_i = 2(2S_i + 1)$. Поэтому $g_{\text{OH}} = 4$. Согласно теореме Яна — Теллера (см. [28]) основное состояние симметричной трехатомной нелинейной молекулы невырождено, а следовательно, $g_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

Статистическая сумма разлагается на две компоненты: вращательную и колебательную

$$Z_i(T) = Z_i^r(T)Z_i^v(T).$$

Вращательная часть статистической суммы (см. [19]) для несимметричных двухатомных молекул (OH) равна

$$Z_i^r(T) = 2IT/\hbar^2,$$

где I — момент инерции молекулы. Для симметричных двухатомных молекул (H_2 и O_2) статистическая сумма в два раза меньше

$$Z_i^r(T) = IT/\hbar^2.$$

У молекул, имеющих три разных главных момента инерции I_1 , I_2 и I_3 , вращательная часть статистической суммы равна (см. [19])

$$Z_i^r(T) = (2T)^{3/2} \sqrt{\pi I_1 I_2 I_3} / (f \hbar^3).$$

Число симметрии f для молекулы воды равно 2.

Колебательная часть статистической суммы двухатомных молекул для низких температур ($T < 1$ эВ, когда можно пренебречь ангармоничностью колебаний) равна

$$Z_i^v(T) = 1/(1 - \exp(-\hbar\omega/T)),$$

где $\hbar\omega$ — энергия кванта колебаний молекулы. Практически эта формула верна для всех температур, поскольку для температур больше 1 эВ подавляющее большинство молекул диссоциирует и вклад колебательной части статистической суммы становится ничтожным. В молекуле H_2O одновременно могут существовать три ортогональных колебательных движения:

$$Z_{\text{H}_2\text{O}}^v(T) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_1/T)} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_2/T)} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_3/T)}.$$

После подстановки статистических весов и всех компонентов статистической суммы в (12) получим систему уравнений, определяющую величины $p_i(T, P)$:

$$\frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}} = 8,13 \cdot 10^6 \left(1 - \exp\left(-\frac{0,502}{T}\right) \right) \frac{T^{3/2}}{P} \exp\left(-\frac{4,48}{T}\right),$$

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}} &= 8,23 \cdot 10^7 \left(1 - \exp\left(-\frac{0,191}{T}\right)\right) \frac{T^{3/2}}{P} \exp\left(-\frac{5,12}{T}\right), \\ \frac{p_{\text{OH}} p_{\text{H}}}{p_{\text{OH}}} &= 3,67 \cdot 10^6 \left(1 - \exp\left(-\frac{0,433}{T}\right)\right) \frac{T^{3/2}}{P} \exp\left(-\frac{4,4}{T}\right), \\ \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{OH}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} &= 1,14 \cdot 10^8 \frac{(1 - \exp(-0,198/T))(1 - \exp(-0,456/T))(1 - \exp(-0,466/T))}{(1 - \exp(-0,433/T))} \times \\ &\quad \times \frac{T^2}{P} \exp\left(-\frac{5,17}{T}\right), \end{aligned} \quad (13)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} + p_{\text{O}} = 1,$$

$$4p_{\text{O}_2} + p_{\text{OH}} + 2p_{\text{O}} = 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}}.$$

Потенциалы диссоциации и энергии колебательных квантов взяты из [27]. Результаты расчета по формулам (13) хорошо согласуются с данными из [26].

По вычисленным значениям p_i определяется теплоемкость паровой смеси. Она равна сумме теплоемкостей компонентов смеси

$$C = N \sum_i c_i p_i.$$

Здесь N — полное число частиц; $p_i N$ — число частиц i -го компонента; c_i — теплоемкость молекулы или атома i -го компонента. Например, теплоемкость молекулы воды определяется формулой (8). Число частиц N в процессе диссоциации меняется. Для использования в дальнейших вычислениях введем неизменяемый в процессе диссоциации параметр — количество ядер кислорода N_{O} , совпадающее с количеством молекул воды при полной рекомбинации паровой смеси:

$$N_{\text{O}} = N(p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{O}} + 2p_{\text{O}_2}),$$

и относительные концентрации

$$\nu_i = \frac{p_i N}{N_{\text{O}}} = \frac{p_i}{p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{O}} + 2p_{\text{O}_2}}.$$

Тогда теплоемкость можно записать в виде

$$C = N_{\text{O}} \sum_i c_i \nu_i.$$

4. Учет диссоциации при сжатии пузырька. Химическое равновесие на протяжении всего процесса сжатия подразумевает, что во время процесса скорость изменения параметров пара меньше скорости химических реакций. Проверка выполнения этого условия была проведена по химической реакции диссоциации молекул воды, которая является определяющей на начальном этапе диссоциации паровой смеси. По данным из [29] была вычислена скорость диссоциации K_d молекул воды в процессе схлопывания пузырька. Сам процесс сжатия рассчитывался по формулам (9) без учета диссоциации. Результаты этого расчета приведены на рис. 4 в сравнении с логарифмическими производными от параметров пара.

До температуры 5000 К скорость диссоциации много меньше характерной скорости схлопывания. Значит, до этой температуры диссоциация фактически не идет. При химически равновесном процессе диссоциация становится значительной уже при температуре 2500 К. Это означает, что для расчета диссоциации необходим кинетический подход. Введем параметр химического равновесия $\gamma = \alpha/(1 - \nu_{\text{H}_2\text{O}})$ (α — коэффициент диссоциации).

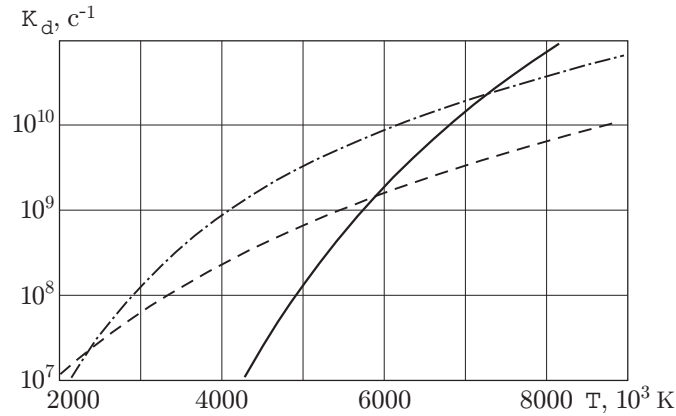


Рис. 4. Скорость изменения параметров пара в процессе схлопывания пузырька без учета диссоциации при начальных параметрах $R_0 = 0,5$ мм; $T_0 = 30$ °С; $P_w = 10$ бар:
 сплошная линия — скорость диссоциации K_d молекул воды; штрихпунктирная — скорость роста плотности $\rho^{-1} d\rho/dt$; штриховая — скорость роста температуры $T^{-1} dT/dt$

При химическом равновесии $\gamma = 1$. Для описания процесса сжатия примем следующую упрощенную модель: количество диссоциированных молекул воды αN_O рассчитываем кинетически по скорости диссоциации K_d , далее состав пара определяем умножением химически равновесной величины на γ . В расчетах следует также учесть скорость рекомбинации. Основную роль в образовании молекул воды играют, как и при распаде, парные столкновения, например реакция $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$. Поэтому скорость рекомбинации квадратична по γ и, следовательно, скорость уменьшения количества воды равна $(1 - \gamma^2)K_d$. Поскольку скорость других реакций, приводящих к равновесию, либо такая же, как скорость диссоциации воды (например, $OH + H_2O \rightarrow O + H + H_2O$), либо больше (скорость реакции $H + H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$ много выше скорости диссоциации воды при сравнимых концентрациях водорода и воды), такой упрощенный подход дает хорошее согласие с точным кинетическим расчетом.

С учетом принятой модели внутренняя энергия молекулярного газа равна $E_{H_2O} - \alpha u$, где $u = E_{H_2O} - \sum_i \nu_i \frac{E_i}{1 - \nu_{H_2O}}$ (суммирование производится по всем компонентам паровой смеси). Здесь в энергию E_i включен потенциал диссоциации молекулы. Например, энергия воды определяется формулой $E_{H_2O} = \int c_{H_2O} dT - D_{H-OH} - D_{OH}$. Уравнение (6) с учетом диссоциации следует переписать так:

$$d(E_{H_2O} - \alpha u)N_O = E_{H_2O} dN_O - P dV. \tag{14}$$

Величина α определяется кинетическим уравнением

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha) dt} = (1 - \gamma^2)K_d.$$

Применяя (14) вместо (6), получим новую систему уравнений, аналогичную (9), но гораздо более громоздкую.

Учет диссоциации практически не влияет на динамику сжатия пузырька. Это влияние существенно лишь на заключительной стадии. Слабо ее воздействие и на массообмен пара с поверхностью воды. Так, учет диссоциации изменяет конечную массу пара меньше, чем

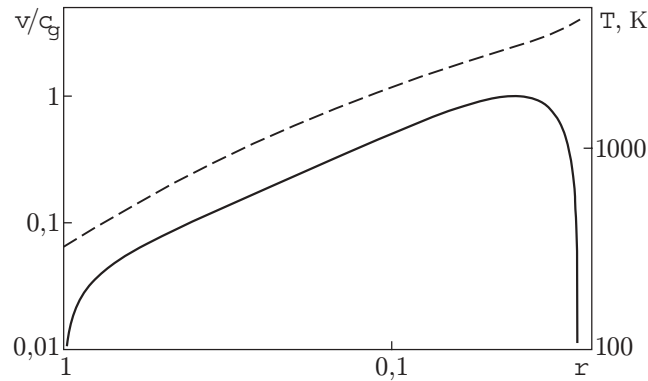


Рис. 5. Динамика изменения параметров пара в процессе схлопывания пузырька при $R_0 = 3$ мм; $T_0 = 323,16$ К; $P_w^* = 5,2$ бар: сплошная линия — отношение скорости границы раздела фаз к скорости звука внутри пузырька, пунктирная линия — температура внутри пузырька

на 1 %. Значительное влияние диссоциация оказывает на температуру и давление внутри пузырька.

5. Условие возникновения ударной волны. После перехода в газовый режим сжатия плотность сжимаемого пара может достигать больших значений. Для дальнейших вычислений в качестве уравнения состояния будем использовать двухпараметрическую формулу Редлиха — Квонга

$$P = \frac{N_A T}{V_\mu - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_\mu (V_\mu + b)}. \quad (15)$$

Здесь N_A — число Авогадро; V_μ — молярный объем; a и b — параметры Редлиха — Квонга. При схлопывании пузырька уменьшение объема сопровождается повышением температуры. Анализ показывает, что для такого процесса вторым слагаемым уравнения (15) можно пренебречь. Параметр b имеет смысл объема, занимаемого электронными оболочками одного моля частиц, и, очевидно, не меняется в процессе диссоциации при неизменном количестве ядер. С учетом этого запишем уравнение состояния в виде

$$PV = \frac{\nu N_O T}{1 - \beta N_O / V}, \quad (16)$$

где $\beta = b/N_A = 2,43 \cdot 10^{-23}$ см³; $\nu = \sum_i \nu_i$. Формула (16) корректна до концентрации ядер кислорода, равной концентрации молекул воды в жидком состоянии $3,3 \cdot 10^{22}$ см⁻³. При больших концентрациях P формально стремится к бесконечности, и тогда необходимо применить другое уравнение состояния.

Для анализа достаточных условий возникновения ударной волны воспользуемся уравнением Херринга — Гилмора (5). Как показывают расчеты, до возникновения ударной волны распределения плотности и давления в пузырьке близки к однородным. Например, в [7] показано, что при образовании ударной волны динамика изменения радиуса пузырька практически совпадает с расчетом, выполненным по уравнению (5) с однородным распределением давления. Далее расчет условия возникновения ударной волны будем производить, считая давление однородным.

Ударная волна возникает при превышении скоростью границы пузырька $v = \dot{R}$ скорости звука в газе c_g . Определим для каждого начального давления газа P_0 и начального

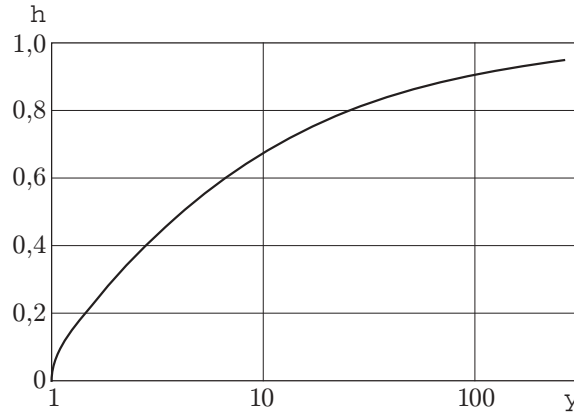


Рис. 6. Функция $h(y)$ границы возникновения ударной волны

радиуса R_0 минимальное давление P_w^* , при котором это условие выполняется. Рассчитывая скорость границы пузырька по уравнению (5), будем подбирать P_w^* так, чтобы отношение v/c_g в максимуме достигало единицы, как проиллюстрировано на рис. 5. Такая ситуация реализуется во многом благодаря нелинейному влиянию плотности в уравнении состояния (16). В связи с этим плотность в этой точке слабо зависит от начальных параметров и составляет $0,1 \div 0,2$ г/см³. При обработке результатов такого расчета была выявлена зависимость

$$P_w^* = 100P_0^{3/4}h(y), \tag{17}$$

где $y = 36R_0P_0^2$, а зависимость $h(y)$ приведена на рис. 6. При давлении воды больше, чем P_w^* , отношение v/c_g в процессе сжатия становится больше 1, что приводит к возникновению ударной волны. Как видно на рис. 6, при

$$R_0 < 1/(36P_0)$$

ударная волна формально будет возникать при любом $P_w > P_0$. Действительно, даже при небольшом превышении P_w над P_0 начнется сжатие. При таком медленном сжатии температура на поверхности пузырька будет расти слабо, а значит, давление внутри пузырька остается прежним и сжатие будет продолжаться. Если при этом выполняется условие схлопывания (11) $R_0 < R_*$, то пузырек просто схлопнется, если же $R_0 > R_*$, то образуется ударная волна. Таким образом, при малом R_0 условие образования ударной волны $P_w > P_0$ следует совместить с условием

$$P_w > \left(\frac{0,0334}{R_0^{0,7} P_0} \right)^4.$$

Например, при начальном радиусе $R_0 = 2$ мм и начальной температуре 20 °С ($P_0 = 0,0234$ бар) для образования в пузырьке ударной волны необходимо, чтобы $P_w > 0,6$ бар.

После установления условий возникновения ударной волны стало возможным определение максимально достижимой температуры при однородном сжатии. Согласно (10) при фиксированных P_w и P_0 конечная энергия молекул пара растет с уменьшением R_0 . Значит, формула (17) определяет поверхность параметров, при которых достигается максимальная температура при однородном сжатии. Если фиксировать T_0 и двигаться вдоль кривой $h(y)$ (см. рис. 6) от малых значений к большим, изменяя P_w и R_0 , то обнаружится, что энергия E сначала быстро растет, а затем (при $y > 2$) ее рост замедляется, приближаясь к некоторому максимальному значению. Оказалось, что это максимальное значение слабо зависит от T_0 и примерно равно $6 \cdot 10^4$ К. Интегральная теплоемкость молекулы

воды (E/T) при высокой температуре приближается к 6. Значит, без учета диссоциации максимальная температура будет 10^4 К (диссоциация при больших P_w и R_0 мала). При начальных данных расчета, приведенного на рис. 5, энергия одной молекулы составила $3,6 \cdot 10^4$ К ($y = 1,65$), и, следовательно, температура, с учетом интегральной теплоемкости, равна $6 \cdot 10^3$ К, что несколько превышает результат динамического расчета (см. рис. 5), в котором учитывается и диссоциация.

При образовании ударной волны температура может быть гораздо выше, но задача ее определения требует отдельного рассмотрения.

Выводы. Конденсация пара в процессе сжатия парового пузырька приводит к значительному уменьшению нагреваемого вещества. Такое уменьшение может привести к полному схлопыванию пузырька. Условие схлопывания определяется соотношением начальных параметров. В широком интервале начальных параметров возникает ударная волна. При этом возможно достижение высоких (больше 10^4 К) температур. Условие возникновения ударной волны задается функциональной зависимостью начальных параметров пузырька. При однородном сжатии максимально достижимая температура пара составляет 10^4 К.

Значительная конденсация уменьшает количество пара в пузырьке на несколько порядков. Этот эффект может быть использован для концентрации в зоне нагрева вещества, добавленного в воду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barber B. P., Wu C. C., Lofstedt R., et al. Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. P. 1380–1383.
2. Gaitan D. F., Crum L. A., Roy R. A., Church C. C. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable cavitation bubble // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1992. V. 91, N 6. P. 3166–3172.
3. Hiller R. A., Putterman S. J., Weninger K. R. Time-resolved spectra of sonoluminescence // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 1090–1093.
4. Crum L. A. Sonoluminescence, sonochemistry, and sonophysics // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1994. V. 95, N 1. P. 559–562.
5. Moss W. C., Clarke D. B., White J. W., Young D. A. Hydrodynamic simulation of bubble collapse and picosecond sonoluminescence // *Phys. Fluids.* 1994. V. 6, N 9. P. 2979–2985.
6. Нигматулин Р. И., Ахатов И. Ш., Вахитова Н. К. Вынужденные колебания газового пузырька в сферическом объеме сжимаемой жидкости // *ПМТФ.* 1999. Т. 40, № 2. P. 111–118.
7. Аганин А. А., Ильгамов М. А. Численное моделирование динамики газа в пузырьке при схлопывании с образованием ударных волн // *ПМТФ.* 1999. Т. 40, № 2. P. 101–110.
8. Taleyarkhan R. P., West C. D., Cho J. S., et al. Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitation // *Science.* 2002. V. 295. P. 1868–1873.
9. Hertz H. Uber die verdunstung der flussigkeiten, insbesondere des quecksilbers, im iufteren raume // *Ann. Phys.* 1882. V. 17. P. 177–190.
10. Knudsen M. Maximum rate of vaporization of mercury // *Ann. Phys.* 1915. V. 47. P. 697–705.
11. Gumerov N. A., Hsiao Ch.-Ts., Goumilevski A. G. Determination of the accomodation coefficient using vapor/gas bubble dynamics in an acoustic field // Technical Report 98001. NASA/CR-2001-210572. 2001 (available at <http://gltrs.grc.nasa.gov/gltrs>).
12. Akhatov I., Lindau O., Topolnikov A., Vakhitova N. Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble // *Phys. Fluids.* 2001. V. 13, N 10. P. 2805–2819.
13. Schwartz S. E. Historical perspective on heterogeneous gas-particle interaction // Mass Accomodation Workshop, Billerica MA, USA. February 2002 (available at <http://www.ecd.bnl.gov/steve/>).

14. **Васильев А. А., Кедринский В. К., Таратута С. П.** Динамика одиночного пузырька с химически активным газом // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 2. С. 121–124.
15. **Кедринский В. К., Фомин П. А., Таратута С. П.** Динамика одиночного пузырька в жидкости при наличии химических реакций и межфазного тепло- и массообмена // ПМТФ. 1999. Т. 40, № 2. С. 119–127.
16. **Николаев Ю. А., Фомин П. А.** Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ — конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 6. С. 49–58.
17. **Николаев Ю. А., Зак Д. В.** Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 4. С. 87–90.
18. **Фомин П. А., Троцюк А. В.** Приближенный расчет изоэнтропы химически равновесного газа // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 4. С. 59–62.
19. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5.
20. **Pruppacher H. R., Klett J. D.** Microphysics of clouds and precipitation: second revised and enlarged edition with an introduction to cloud chemistry and cloud electricity. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996.
21. **Hickman K. C.** Maximum evaporation coefficient of water // Chem. Engng Sci. 1954. V. 18. P. 1442–1451.
22. **Mills A. F., Seban R. A.** The condensation coefficient of water // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 1967. V. 37. P. 1815–1827.
23. **Narasawa U., Springer G. S.** Measurements of evaporation rates of water // J. Coll. Intern. Sci. 1975. V. 50. P. 392–395.
24. **Кутателадзе С. С., Накоряков В. Е.** Тепломассообмен и волны в газожидкостных средах. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
25. **Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф.** Кавитация. М.: Мир, 1974.
26. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М.: Наука, 1972.
27. **Равдель А. А., Пономарева А. М.** Краткий химический справочник. 8-е изд. Л.: Химия, 1983.
28. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. Т. 3.
29. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций: Справ. М.: Наука, 1971.

*Поступила в редакцию 27/І 2003 г.,
в окончательном варианте — 29/ІІІ 2003 г.*
