Динамика испарения капли на твёрдой подложке

Михеев Александр Алексеевич
Кафедра статистической физики
СПбГУ 2017

План доклада

- Постановка задачи
- Основные уравнения динамики сидячей бинарной капли
- Уравнения эволюции капли в приближении идеального раствора
- Испарение капель водного раствора серной кислоты: сравнение выводов стационарной теории с данными эксперимента
- Заключение

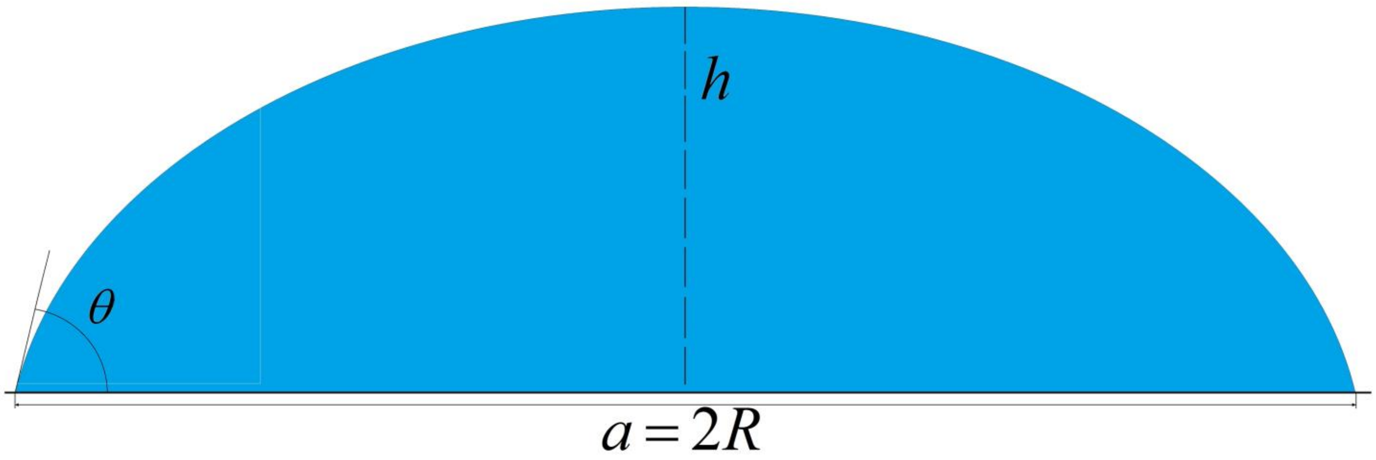
Сидячая капля на твёрдой подложке

Объём капли:

$$V = \frac{\pi h}{6}\left(h^2 + \frac{3a^2}{4}\right)$$

Краевой угол:

$$\theta = 2\mathrm{arctg}\left(\frac{2h}{a}\right)$$



Основные уравнения динамики сидячей бинарной капли

- Число частиц растворенного вещества в капле есть N_1, а растворителя (воды) N_2, соответственно $N = N_1 + N_2$ - полное число молекул в капле.
- Концентрация растворенного вещества в капле определяется как

$$x = \frac{N_1}{N}.$$

- Концентрация растворителя равна, очевидно, $1 - x$.
- Производную по времени от концентрации растворенного вещества в капле можно записать в виде

$$\dot{x} = \frac{1}{N}\Big((1 - x)\dot{N}_1 - x\dot{N}_2\Big).$$

Основные уравнения динамики сидячей бинарной капли

- Выражение для потоков $\dot{N}_1$ и $\dot{N}_2$ записываются в виде[1,2]

$$\dot{N}_i = \dot{N}_i(x, R, \theta) = \pi R D_i\big(n_{i0} - n_{i\infty}(x)\big)F(\theta), \qquad i = 1,2$$

$$F(\theta) = \mathrm{tg}\frac{\theta}{2} + 8\int_0^{+\infty} d\lambda \frac{\mathrm{ch}^2\theta\lambda}{\mathrm{sh}2\pi\lambda}\mathrm{th}[(\pi-\theta)\lambda].$$

- Подставляя эти выражения в уравнение для производной $\dot{x}$, имеем

$$\dot{x} = \pi R\frac{F(\theta)}{N}\left[(1-x)D_1\big(n_{10} - n_{1\infty}(x)\big) - xD_2\big(n_{20} - n_{2\infty}(x)\big)\right]$$

- Из этих соотношений получаем уравнение, связывающее концентрацию раствора и полное число частиц в капле:

$$\frac{dN}{N} = \frac{D_1\big(n_{10} - n_{1\infty}(x)\big) + D_2\big(n_{20} - n_{2\infty}(x)\big)}{(1-x)D_1\big(n_{10} - n_{1\infty}(x)\big) - xD_2\big(n_{20} - n_{2\infty}(x)\big)}dx.$$

1. Popov Y.O. //Physical Review E. 2005. V. 71. 036313.
2. Stauber Jutta M. etc.//Physics of Fluids. 2015. V. 27. 122101

Уравнения эволюции капли в приближении идеального раствора

- Соответствующий данному текущему значению концентрации объём капли V связан с полным числом N молекул в капле соотношением

$$V = v(x) \cdot N,$$

где $v(x)$ - зависящий от концентрации раствора средний объем на одну молекулу в капле.

- В приближении идеального раствора имеют место соотношения

$$n_{1\infty}(x) = x n_{1\infty},$$
$$n_{2\infty}(x) = (1 - x) n_{2\infty},$$
$$v(x) = v_2 + (v_1 - v_2)x \equiv v_2(1 + \alpha x).$$

- Будем считать, что на удалении от капли $n_{10} = 0$.
- Положим также $\varepsilon = \frac{D_1 n_{1\infty}}{D_2 n_{2\infty}}, \quad \gamma = \frac{n_{20}}{n_{2\infty}} < 1, \quad x_\gamma = \frac{\varepsilon + \gamma - 1}{\varepsilon - 1}.$
- Интегрируем дифференциальное уравнение связи N и x:

$$\frac{V(x)}{V(x_0)} = \frac{1 + \alpha x}{1 + \alpha x_0} \left(\frac{x_0 - x_\gamma}{x - x_\gamma} \right)^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1 + \gamma}} \left(\frac{x}{x_0} \right)^{\frac{1 - \gamma}{\varepsilon - 1 + \gamma}}.$$

Уравнения эволюции капли в приближении идеального раствора

- Запишем в явном виде уравнение, определяющее эволюцию концентрации растворённого вещества со временем:

$$\frac{dx}{dt} = \pi R \frac{F(\theta)}{N} D_2 n_{2\infty}(\varepsilon - 1)x\left(x - x_\gamma\right).$$

- В зависимости от значений параметров ε и γ возможны 3 случая:

1. если $\varepsilon > 1$, то $x_\gamma > 1$, тогда $\frac{dx}{dt} < 0$.
2. если $1 - \gamma < \varepsilon < 1$, то $x_\gamma < -1$, тогда $\frac{dx}{dt} < 0$, как и в первом случае.
3. если $1 - \gamma > \varepsilon$, то $0 < x_\gamma < 1$, тогда $\forall x_0 \neq 0$: $x \to x_\gamma$.

Уравнения эволюции капли в приближении идеального раствора

- Уравнение, описывающее эволюцию объема капли, в рассматриваемом случае приобретает вид

$$\frac{dV}{dt} = \pi R F(\theta)\, v_2 D_2 n_{2\infty} \left(1 - \varepsilon \frac{v_1}{v_2}\right)(x - x_V),$$

где

$$x_V = \frac{1-\gamma}{1 - \varepsilon\, v_1/v_2}.$$

- При условии $\varepsilon\, v_1/v_2 < \gamma < 1$ имеем $0 < x_V < 1$. Таким образом, если в процессе эволюции капли концентрация раствора в капле проходит через значение $x = x_V$, то в этот момент величина $\frac{dV}{dt}$ меняет знак.

Испарение капли раствора серной кислоты

- Для водного раствора серной кислоты имеем

$$n_{10} = 0, \qquad \varepsilon = \frac{D_1 n_{1\infty}}{D_2 n_{2\infty}} \sim 10^{-5}.$$

- Имея в виду малость параметра ε , ожидаем, что концентрация кислоты в процессе испарения капли будет стремиться к некоторому стационарному значению x_s.
- Уравнение, описывающее эволюцию концентрации кислоты в капле, записываем в виде

$$\frac{dx}{dt} = -\pi R \frac{F(\theta)}{N} D_2 n_{2\infty} \left[\varepsilon (1-x) \frac{n_{1\infty}(x)}{n_{1\infty}} + x \left(\gamma - \frac{n_{2\infty}(x)}{n_{2\infty}} \right) \right].$$

- Отсюда получаем для величины x_s уравнение

$$\frac{n_{2\infty}(x_s)}{n_{2\infty}} = \gamma + \varepsilon \frac{1-x_s}{x_s} \frac{n_{1\infty}(x_s)}{n_{1\infty}}.$$

Сравнение стационарной теории с экспериментом

- На протяжении практически всего времени релаксации состава капли, пока выполняется неравенство

$$D_2|n_{20} - n_{2\infty}(x)| >> D_1 n_{1\infty},$$

можно пренебречь потоком частиц кислоты с поверхности капли.

- Это условие позволяет записать уравнение эволюции объема капли в процессе релаксации к стационарному режиму в виде

$$\frac{dV}{dt} \approx \pi RF(\theta) D_2 v_2 n_{2\infty}\left(\gamma - \frac{n_{2\infty}(x)}{n_{2\infty}}\right).$$

- Полагая концентрацию насыщенного пара функцией массовой концентрации и имея в виду очевидное равенство

$$\frac{n_{2\infty}(x_m)}{n_{2\infty}} = \frac{P_{2\infty}(x_m)}{P_{2\infty}(1)},$$

где $P_{2\infty}(z)$ - давление насыщенного пара воды вблизи поверхности раствора с массовой концентрацией z, получаем

$$\frac{P_{2\infty}\big(x_m(t)\big)}{P_{2\infty}(1)} = \gamma - \frac{2}{\pi a(t) F\big(\theta(t)\big) D_2 v_2 n_{2\infty}} \frac{dV(t)}{dt}.$$

Сравнение стационарной теории с экспериментом

- Условие сохранения количества молекул кислоты в капле можно записать в виде равенства
$$\frac{xV(x)}{v_l(x)} = \frac{x_0 V(x_0)}{v_l(x_0)}.$$
- Если вместо концентрации x использовать массовую концентрацию x_m, то соответствующее условие переписывается в виде
$$x_m(t)\rho\big(x_m(t)\big) = \frac{x_{m0}\rho(x_{m0})V_0}{V(t)},$$
- При всех численных расчетах для функции $F(\theta)$ используется аппроксимация вида[3] $F(\theta) = 1{,}3 + 0{,}27\theta^2,$

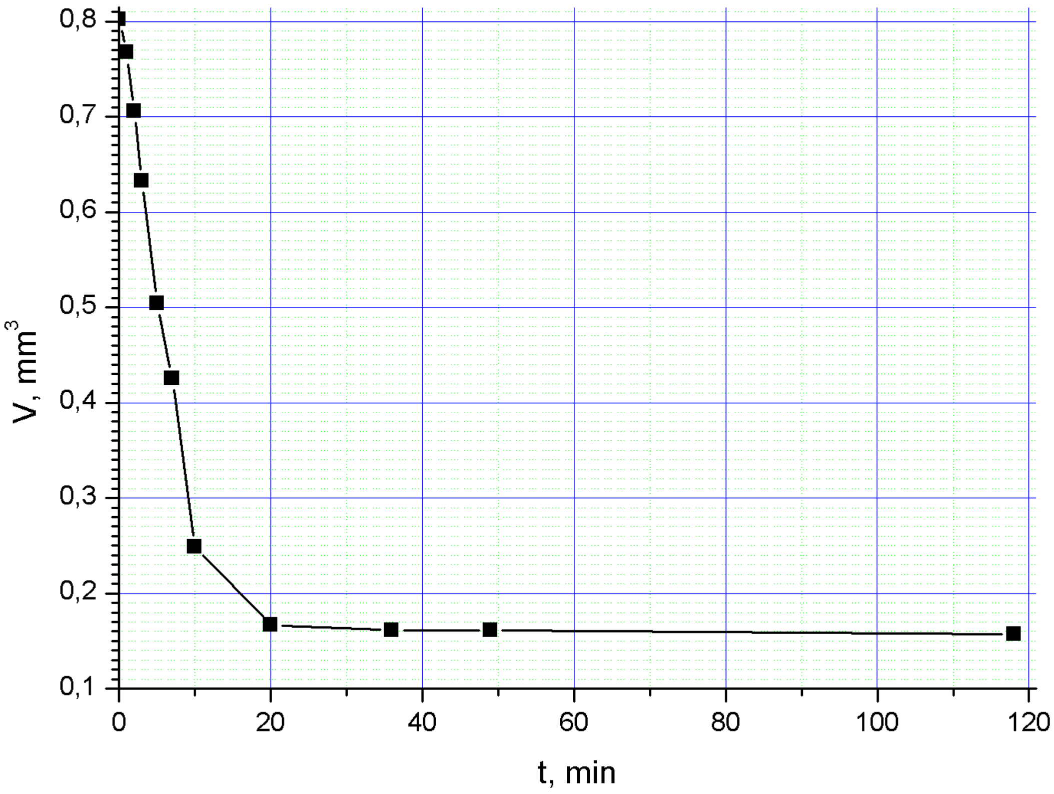
  обеспечивающая хорошую точность в диапазоне углов

  $0 < \theta < 1{,}8.$
- Расчёты сравниваем с результатами прямого эксперимента[4]

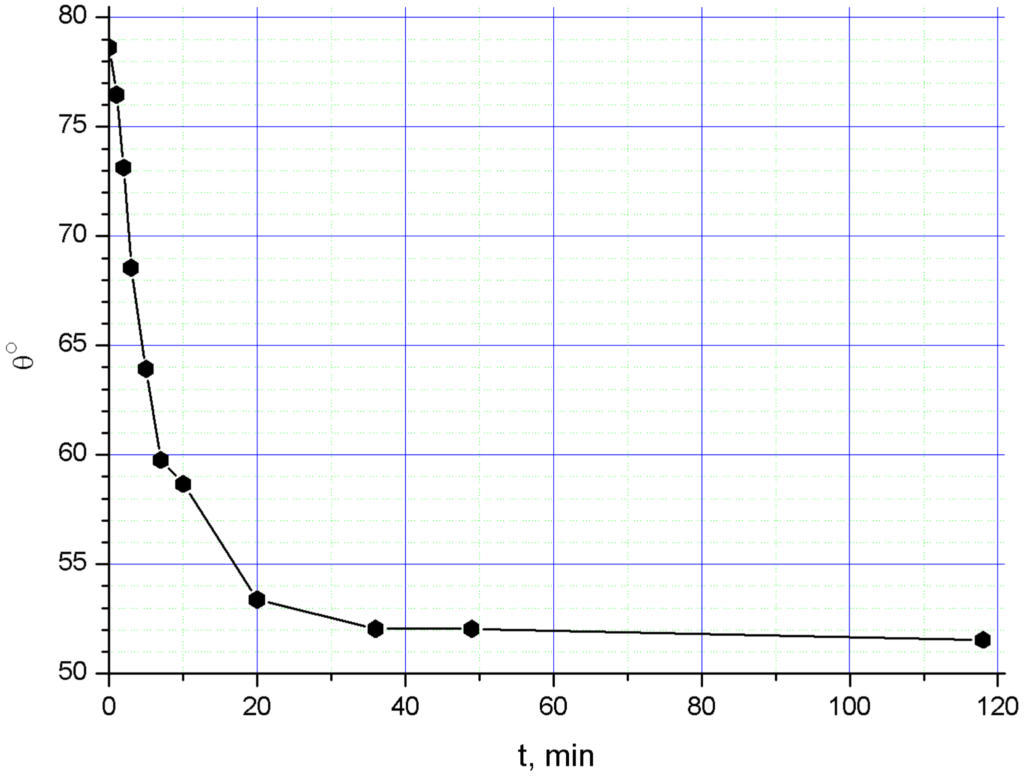
3. Hu H., Larson, R.G., 2002.//J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P.1334.

4. Данные Н.Е. Есиповой и С.В. Ицкова(получены в рамках совместного проекта ИФХЭ РАН и СПбГУ, грант РФФИ 16-03-01140а, руководитель А.Е. Кучма)

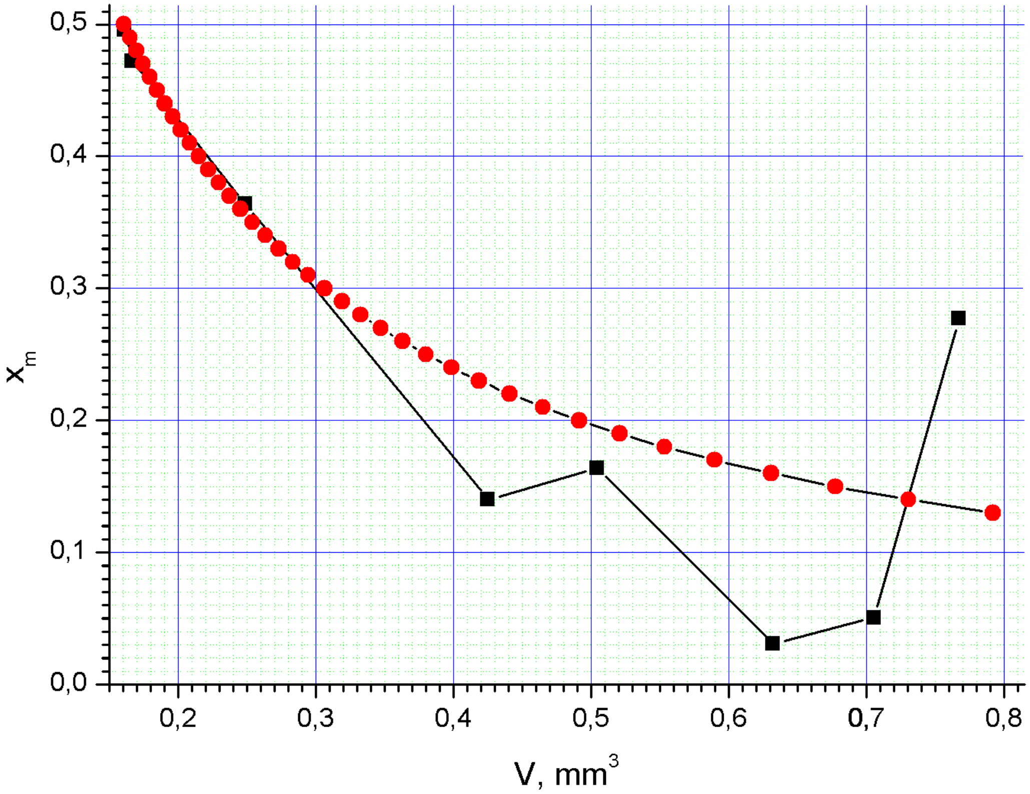
Зависимость объёма капли от времени (10%раствор)



Зависимость краевого угла капли от времени (10%раствор)



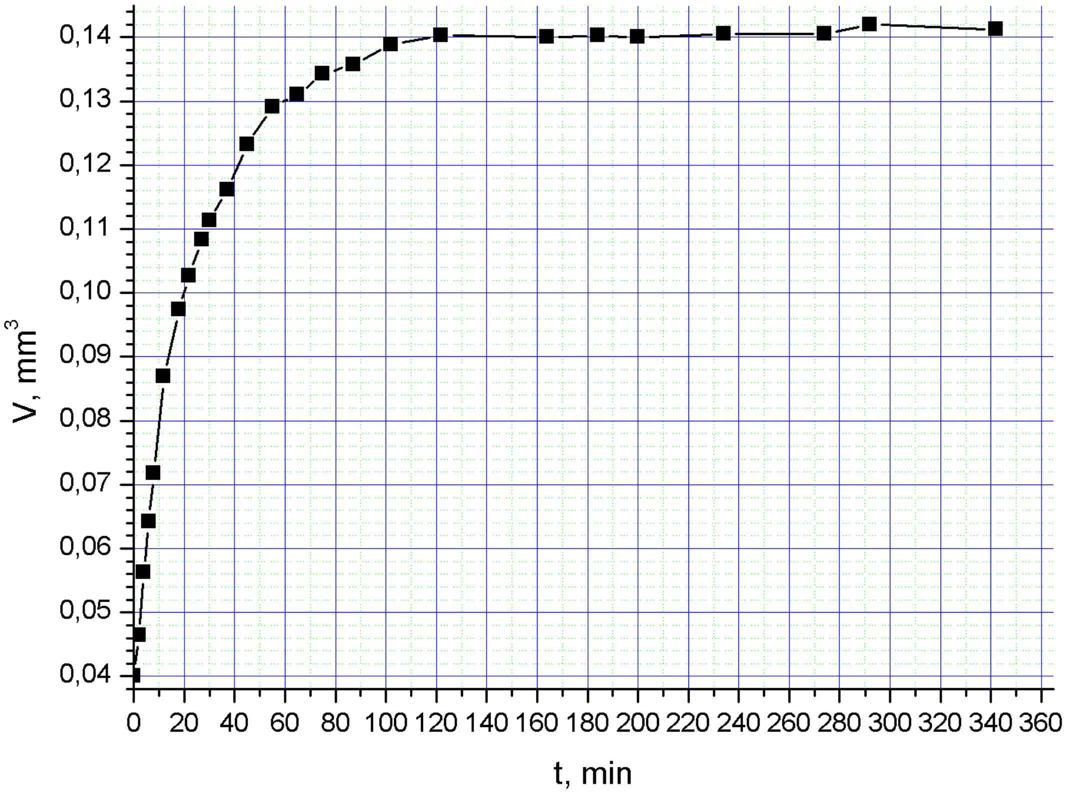
Зависимость массовой концентрации кислоты от объёма капли (10%раствор)



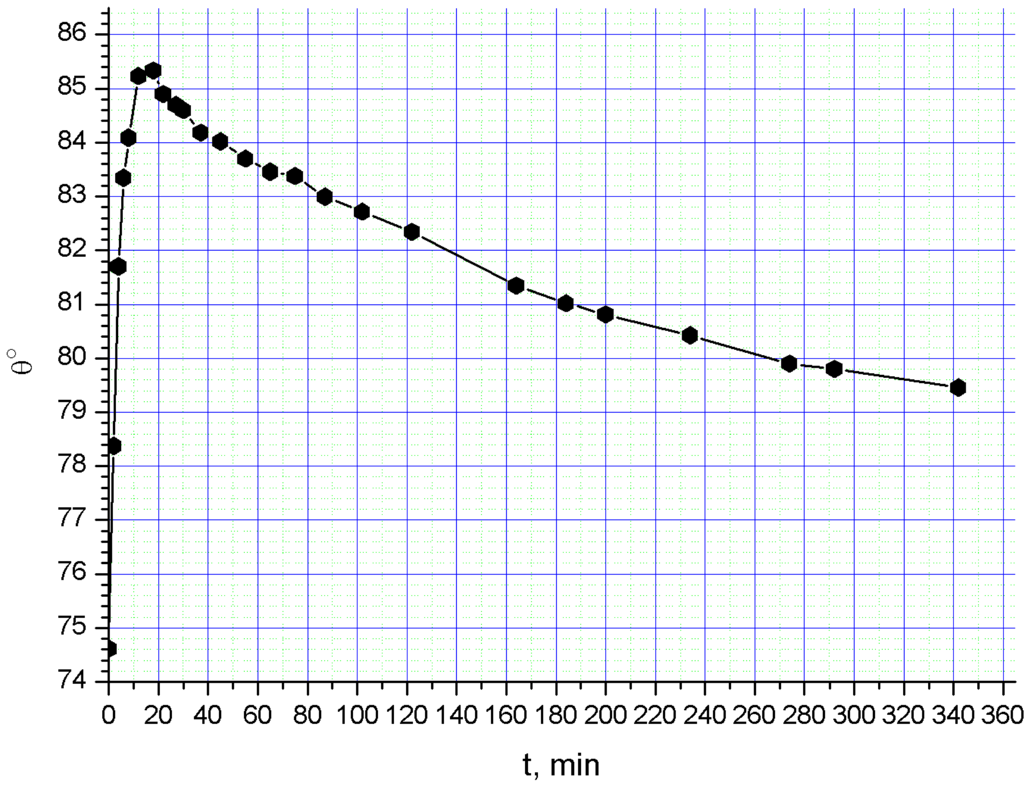
- Экспериментальные данные

- Расчёт из уравнения баланса вещества в капле

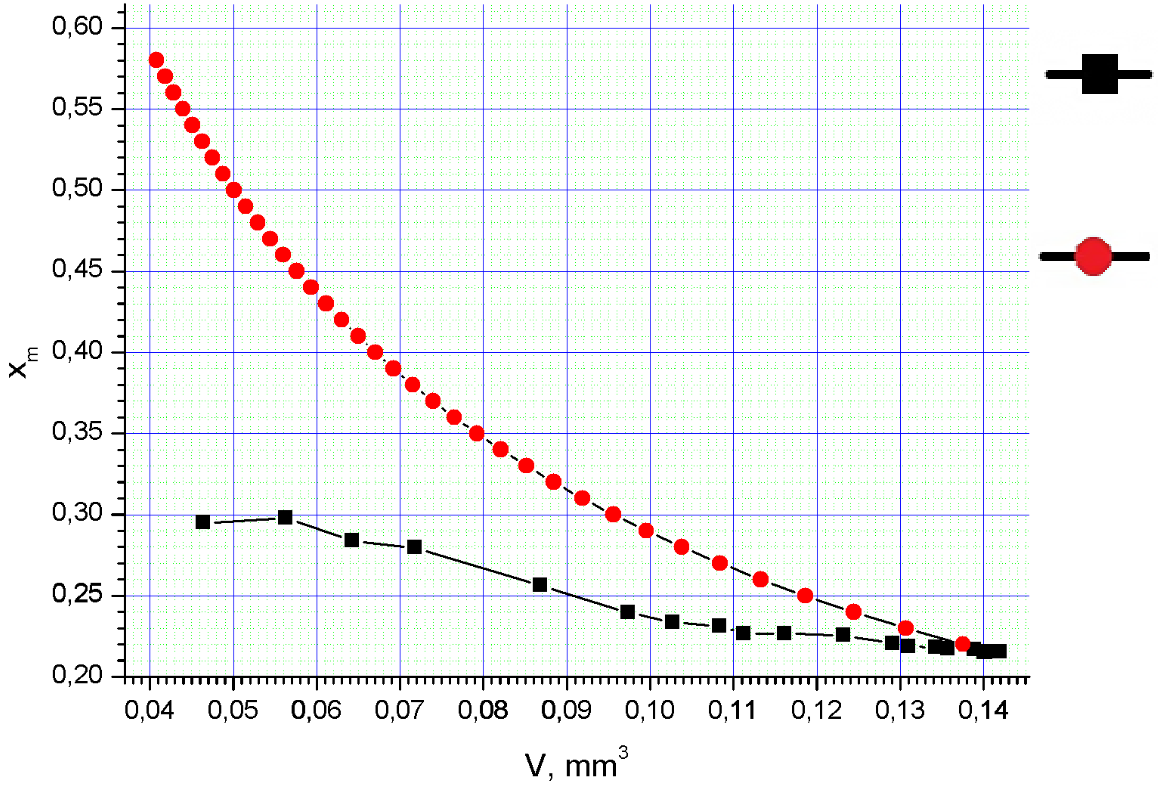
Зависимость объёма капли от времени (58%раствор)



Зависимость краевого угла капли от времени (58%раствор)



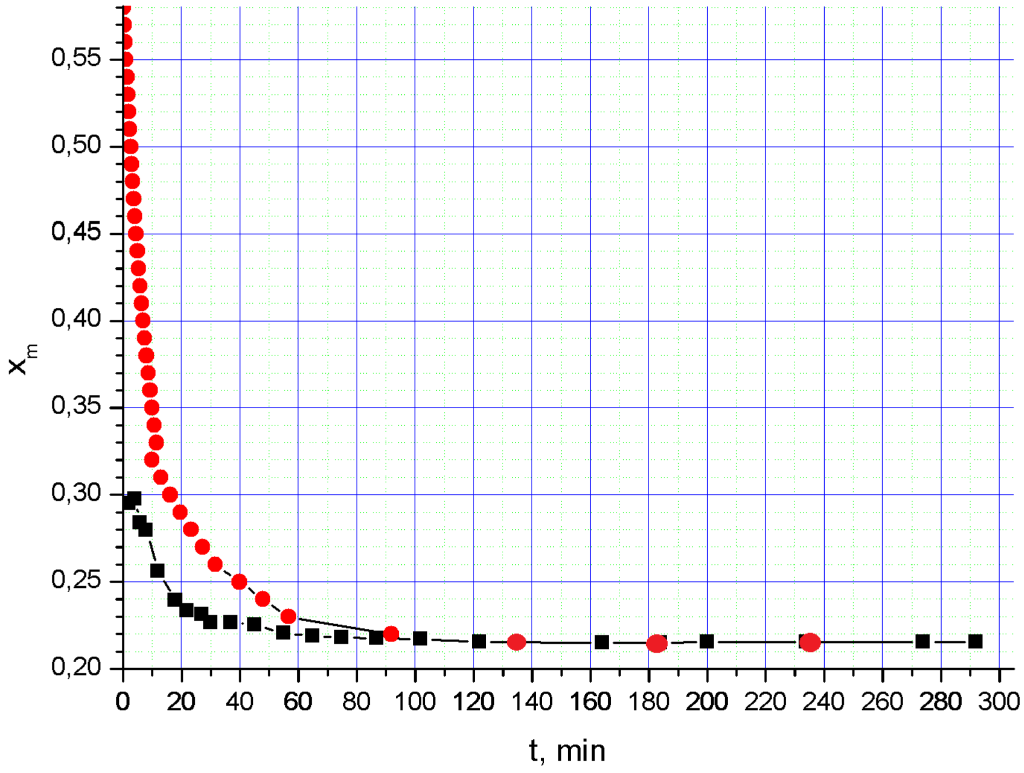
Зависимость массовой концентрации кислоты от объёма капли (58%раствор)



- Экспериментальные данные

- Расчёт из уравнения баланса вещества в капле

Зависимость массовой концентрации кислоты от времени (58%раствор)



- Экспериментальные данные

- Расчёт из уравнения баланса вещества в капле

Заключение

- В изотермическом приближении рассмотрена задача об испарении сидячей бинарной капли, состоящей из двух жидкостей, способных смешиваться друг с другом в произвольной пропорции.
- В приближении идеального раствора получена в явном виде связь текущих значений концентрации раствора в капле с ее объемом.
- Показано, что в процессе испарения объем бинарной капли может немонотонно меняться с течением времени.
- Результаты, получаемые в рамках стационарной изотермической теории, проанализированы в сравнении с данными эксперимента.

Спасибо за внимание!