

Л.А. БУЛАВІН, Г.М. ВЕРБІНСЬКА, Д.А. ГАВРЮШЕНКО, В.М. СИСОЄВ,
О.С. СОЛОВІЙОВ, К.В. ЧЕРЕВКО

Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601; e-mail: vovkulaka3d@gmail.com)

ВИРОБНИЦТВО ЕНТРОПІЇ В ДИФУЗІЙНОМУ РЕЖИМІ ВИПАРОВУВАННЯ КРАПЛИНИ

УДК 536

Побудовано несуперечливу модель для випаровування сферичної краплини. Отримано вираз для сумарного потоку і виробництва ентропії у випадку ідеального розчину, з урахуванням концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. Отримані результати дозволяють виявити стабілізуючий ефект за потоком навіть при врахуванні виключно ентропійних внесків у зміну термодинамічних потенціалів під час змішування.

Ключові слова: виробництво ентропії, випаровування краплини

1. Вступ

Важливою задачею як з експериментальної, так і теоретичної точки зору є побудова несуперечливої термодинамічної теорії, що описує процес дифузійного випаровування сферичної краплини, виходячи з основних положень термодинаміки нерівноважних процесів, зокрема, з урахуванням концентраційної залежності коефіцієнта дифузії речовини, що випаровується, у фоновому газі. Крім того, у зв'язку з бурхливим розвитком нанотехнологій протягом останніх років, цікавим є дослідження випаровування рідин, що знаходиться всередині вуглецевих нанотрубок. Завдяки наявності поверхневого натягу вільна поверхня таких рідин у нанотрубках набуває викривленої форми, і цю поверхню в першому наближенні можна розглядати як напівсферу, з якої і відбувається випаровування рідини. Радіус цієї напівсфери визначається не лише діаметром нанотрубки, а і коефіцієнтом поверхневого натягу рідини, що знаходиться в нанотрубіці, який, в свою чергу, при характерних для нанотрубок розмірах, сам суттєвим чином залежить від діаметра нанотрубки. Тому при розгляді процесів випаровування за таких умов слушним є врахування зміни радіусу краплини, з поверхні якої йде випаровування, за рахунок наявності сил поверхневого натягу. Також для розрахунку термодинамічних параметрів системи

важливо враховувати неоднорідності температури і тиску.

2. Виробництво ентропії в дифузійному режимі випаровування краплини

Розглянемо таку модель. Сферична краплина радіуса r_1 оточена газовим середовищем – фоновим газом, при цьому фоновий газ є нерозчинним у речовині краплини (тобто потік фонового газу дорівнює нулю). Вважатимемо, що в процесі випаровування краплина залишається кулею фіксованого радіуса, в системі відсутні зовнішні поля та хімічні реакції. Внаслідок процесу випаровування газ навколо краплини через певний час буде являти собою суміш фонового газу (концентрацію якого позначимо через x_2) та газу, утвореного речовиною краплини (концентрацію якого позначимо x_1). Процес випаровування розглядатимемо як стаціонарний. Припустимо, що краплина за рахунок джерела тепла (розташованого всередині краплини) підтримується за сталої температури T_{r_1} – таким чином, в системі не виникає жодних градієнтів температури за рахунок зовнішніх чинників. Розглянемо випадок, коли процес випаровування не впливає на тиск у системі, тобто припустимо, що в системі відсутній градієнт загальної густини речовини. Очевидно, що така задача має сферичну симетрію, тому будемо розглядати її в сферичній системі координат, пов'язаній з центром краплини. Тоді систему рівнянь, що описує процес дифузійно-

© Л.А. БУЛАВІН, Г.М. ВЕРБІНСЬКА,
Д.А. ГАВРЮШЕНКО, В.М. СИСОЄВ,
О.С. СОЛОВІЙОВ, К.В. ЧЕРЕВКО, 2013

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 2

201

го випаровування краплини, можна подати у вигляді закону Фіка з урахуванням градієнта концентрації:

$$\begin{cases} J = -\frac{L_1}{T} \left[\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial r} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_1}{\partial r} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\mu_1}{T} \right) \frac{dT}{dr} \right], \\ 0 = -\frac{L_2}{T} \left[\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial r} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \frac{\partial x_1}{\partial r} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\mu_2}{T} \right) \frac{dT}{dr} \right], \\ 0 = \frac{dx_1}{dr} + \frac{dx_2}{dr}. \end{cases} \quad (1)$$

де J_1 – потік речовини, що випаровується, L_1, L_2 – кінетичні коефіцієнти [5], μ_1 та μ_2 – хімічні потенціали речовини, що випаровується, та фонового газу відповідно.

Вважатимемо, що концентрація речовини, що випаровується, підтримується сталою і рівною x_{r_1} біля поверхні краплини та x_{r_2} на певній (достатньо великій порівняно з r_1) відстані r_2 від її центра. Тоді для концентрації речовини, що випаровується, можна записати граничні умови у вигляді

$$x_1(r_1) = x_{r_1}, \quad x_1(r_2) = x_{r_2}, \quad (2)$$

а для температури граничні умови подати у формальному вигляді

$$T(r_1) = T_1, \quad T(r_2) = T_2, \quad (3)$$

де T_2 – температура, яка не задається постановкою задачі, а є параметром, що визначається її розв'язком системи рівнянь.

Систему рівнянь (1) можна представити у вигляді двох диференціальних рівнянь, перше із яких пов'язує градієнт температури в системі з градієнтом концентрації речовини, що випаровується [1]:

$$\frac{dT}{dr} = -2 \frac{\frac{\partial \mu_2}{\partial T}}{\frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\mu_2}{T}} \frac{dx_1}{dr}, \quad (4)$$

а друге – пов'язує градієнт концентрації речовини, що випаровується, з її потоком:

$$J_1 = -2 \frac{L_1}{T} \left[\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \frac{\frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\mu_1}{T}}{\frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\mu_2}{T}} \right] \frac{dx_1}{dr}. \quad (5)$$

Використовуючи вираз для хімічного потенціалу розчину $\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln(\gamma_i x_i)$, де

$\gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ – так званий коефіцієнт активності, рівнянням (4) та (5) можна надати остаточного вигляду:

$$\frac{dT}{dr} = -2k_B T \frac{\frac{1}{1-x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2}{-s_{20} - \frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_2} \frac{dx_1}{dr}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} J_1 = & -2k_B L_1 \left[\frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \right] \frac{dx_1}{dr} - \\ & -2k_B L_1 \left[\frac{1}{1-x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \right] \times \\ & \times \left[\frac{-s_{10} - \frac{\partial \mu_{10}}{\partial T} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_1}{-s_{20} - \frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_2} \right] \frac{dx_1}{dr}, \end{aligned} \quad (7)$$

а для виробництва ентропії, піднісши вираз для потоку до квадрата, запишемо

$$\begin{aligned} \sigma = & L_1 (2k_B)^2 \left(\frac{dx_1}{dr} \right)^2 \left[\frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{1-x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 \right) \frac{-s_{10} - \frac{\partial \mu_{10}}{\partial T} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_1}{-s_{20} - \frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \gamma_2} \right]^2, \end{aligned} \quad (8)$$

де s_{i0} – парціальна (розрахована на частинку) ентропія чистого i -го компонента.

Отримані рівняння (6), (7) та (8), доповнені умовами (2) та (3), дозволяють побудувати просторову залежність концентрації речовини, що випаровується, та температури, а також визначити потік J_1 і виробництво ентропії σ . Для цього, очевидно, необхідно конкретизувати рівняння стану газової суміші, що оточує краплину. Значимо, що, незважаючи на те, що в системі ззовні не підтримується градієнт температури, внаслідок випаровування краплини, а отже, існування градієнта концентрацій $\frac{dx_1}{dr}$, в системі з'являється градієнт температури, величину якого можна визначити за допомогою виразу (4). Існування такого градієнта знаходиться відповідно до сучасних експериментальних даних з випаровування краплини [2].

3. Виробництво ентропії в дифузійному режимі випаровування краплини у випадку ідеального газу

Розглянемо випадок, коли суміш газів, яка складається з фонового газу та газу, що випаровується, є

ідеальною. Внесок ентропійних факторів у термодинамічні потенціали при змішуванні домінує над енергетичними, якими можна знехтувати.

Враховуючи вираз для хімічного потенціалу ідеального газу $\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln(1 - x_i)$, тобто коефіцієнт активності $\gamma = 1$, рівняння (7) можна подати у вигляді [3]:

$$J_1 = -2L_1 k_B \left[\frac{1}{x_1} + \frac{1}{1-x_1} \right] \frac{x_1}{dr}. \quad (9)$$

Зазначимо, що в даному випадку для знаходження величини потоку у випадку суміші ідеальних газів немає потреби проводити обчислення просторового розподілу температури в середовищі, що оточує краплину. Розв'язок рівняння (9) з урахуванням формальних граничних умов (2) та (3) має вигляд

$$J_1 = -2L_1 k_B \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \frac{1}{r^2} \left[\ln \frac{x_{r_2}}{x_{r_1}} - \ln \frac{1-x_{r_2}}{1-x_{r_1}} \right]. \quad (10)$$

Важливо підкреслити, що, згідно з отриманим виразом, потік речовини, що випаровується, в наближенні суміші ідеальних газів не залежить від співвідношення таких параметрів газів, як їхні молярні маси та парціальні об'єми [4].

На рис. 1 наведено залежність нормованого потоку $-\frac{J_1}{2k_B L_1} \times \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} r^2$ від різниці заданих концентрацій x_{r_1} та x_{r_2} . Наведені результати вказують на значну нелінійність в залежності потоку від величини $x_{r_1} - x_{r_2}$. Аналіз наведених результатів вказує на те, що за малих значень величини $x_{r_1} - x_{r_2}$ спостерігається практично лінійна залежність потоку, але за подальшого зростання $x_{r_1} - x_{r_2}$ залежність $J_1(x_{r_1} - x_{r_2})$ суттєво відхиляється від лінійної, і має місце стабілізуючий ефект – потік починає менше залежати від різниці концентрації на границях системи.

Для виробництва ентропії в даному випадку отримаємо вираз

$$\sigma = (2k_B)^2 L_1 \left(\frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right)^2 \frac{1}{r^4} \left[\ln \frac{x_{r_2}}{x_{r_1}} - \ln \frac{1-x_{r_2}}{1-x_{r_1}} \right]^2. \quad (11)$$

На рис. 2 наведено залежність нормованого виробництва ентропії $\sigma_n = \frac{\sigma}{(2k_B)^2 L_1} \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right)^2 r^4$ від різниці заданих концентрацій x_{r_1} та x_{r_2} . Наведені результати вказують на значне відхилення залежності від квадратичної. Підкреслимо, що виробництво ентропії в наближенні суміші ідеальних

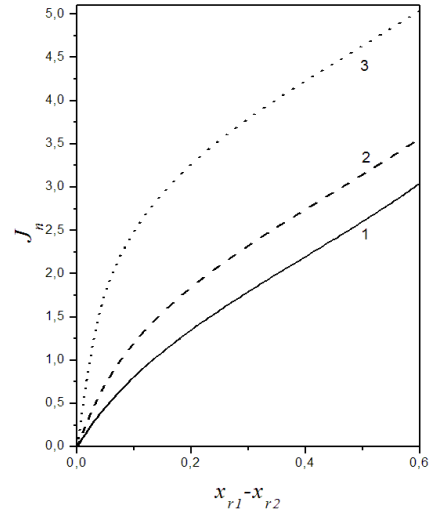


Рис. 1. Залежність нормованого потоку $J_n = -\frac{J_1}{2k_B L_1} \times \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} r^2$ від різниці $x_{r_1} - x_{r_2}$ за різних значень x_{r_2} : 1 – 10^{-1} , 2 – $5 \cdot 10^{-2}$, 3 – 10^{-2} ; $x_{r_1} = 7 \cdot 10^{-1}$

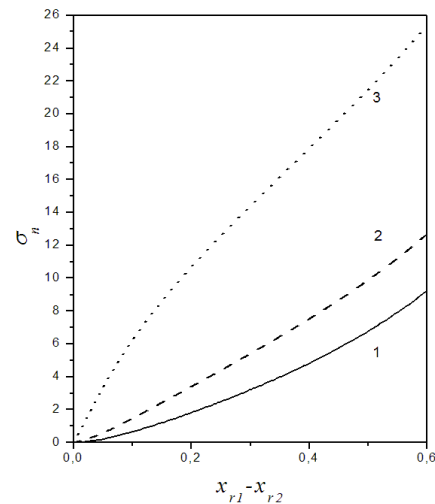


Рис. 2. Залежність нормованого виробництва ентропії $\sigma_n = \frac{\sigma}{(2k_B)^2 L_1} \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right)^2 r^4$ від різниці $x_{r_1} - x_{r_2}$ за різних значень x_{r_2} : 1 – 10^{-1} , 2 – $5 \cdot 10^{-2}$, 3 – 10^{-2} ; $x_{r_1} = 7 \cdot 10^{-1}$

газів також не залежить від співвідношення таких параметрів газів, як їхні молярні маси та парціальні об'єми.

Таким чином, врахування лише ентропійних внесків у термодинамічні потенціали при змішуванні вже призводить до значних відхилень отриманих результатів від класичних, отриманих у наближенні сталого коефіцієнта дифузії. Проте, при

випаровуванні краплини розгляд газу, що оточує краплину, як суміші ідеальних газів, не дозволяє коректно врахувати термодинамічні та молекулярно-кінетичні особливості компонентів суміші.

Крім того, як величина дифузійного потоку (див. вираз (10)), так і величина виробництва ентропії (див. вираз (10)) залежать від радіуса краплини, значення якого може визначатися величиною коефіцієнта поверхневого натягу, яка, в свою чергу, в наноскопічних системах залежить від розмірів системи.

4. Висновки

Наявність потоку речовини, що випаровується, у відсутності потоку фонового газу компенсується виникненням відповідного градієнта температури в системі. В процесі випаровування краплини в системі проявляється значний стабілізуючий ефект потоку навіть при врахуванні виключно ентропійних внесків у зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні – залежність потоку речовини, що випаровується, від концентрації набуває суттєво нелінійного вигляду. Виробництво ентропії при випаровуванні краплини при врахуванні виключно ентропійних внесків у зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні стає значно менше чутливим до зміни градієнта концентрації речовини, що дифундує.

1. С. Де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Мир, Москва, 1964).
2. Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв, К.В. Черевко, *Механізми компенсації градієнту концентрації фонового газу в процесі випаровування краплі: Сучасні проблеми молекулярної фізики* (ВІПЦ “Київський університет”, Київ, 2006).

3. С.А. Ward and G. Fang, *Phys. Rev. F* **59**, 429 (1998).
4. Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв, К.В. Черевко, *Влияние осмотических явлений и обратимых химических реакций на диффузию в мембранных системах и испарение капель* (РКТС-11), 21 СПб (2005).
5. D. A. Gavryushenko, V. M. Sysoev, and K. V. Cherevko, *Ukr. J. Phys.* **52**, 30 (2007).

Одержано 26.04.12

Л.А. Булавин, Г.Н. Вербинская, Д.А. Гаврюшенко,
В.Н. Сисоев, А.С. Соловйов, К.В. Черевко

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ В ДИФФУЗНОМ РЕЖИМЕ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ

Резюме

Построена непротиворечивая модель для испарения сферической капли. Получено выражение для суммарного потока и производства энтропии в случае идеального раствора, с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Полученные результаты позволяют выявить стабилизирующий эффект по потоку даже при учете исключительно энтропийных вкладов в изменение термодинамических потенциалов при смешивании.

L. A. Bulavin, G. M. Verbins'ka, D. A. Gavryushenko,
V. M. Sysoev, O. S. Solov'yov, K. V. Cherevko

ENTROPY PRODUCTION IN THE DIFFUSION-DRIVEN REGIME OF DROPLET EVAPORATION

S u m m a r y

A consistent model describing the evaporation of a spherical droplet has been developed. Expressions for the total flux and production of entropy have been obtained in the case of ideal solution with regard for the concentration dependence of the diffusion coefficient. The results obtained allow the stabilizing effect for the entropy production and flux to be revealed even in the case where only the entropy contributions to thermodynamic potentials at the mixing are taken into account.