

ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ РАСТВОРА В СИДЯЧЕЙ БИНАРНОЙ КАПЛЕ НА ДИНАМИКУ ЕЕ ИСПАРЕНИЯ

© 2019 г. А. Е. Кучма^{1, *}, Н. Е. Есипова², А. А. Михеев¹, А. К. Щёкин¹, С. В. Ицков²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: an.kuchma@gmail.com

Поступила в редакцию 22.06.2019 г.

После доработки 25.06.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

На основе системы уравнений, описывающей эволюцию объема и состава при испарении сидячих бинарных капель, состоящих из жидкостей, способных смешиваться в любом соотношении, рассмотрена динамика испарения сидячих капель водных растворов серной кислоты, 1-пропанола и этанола в атмосфере влажного воздуха. Показано, что наблюдаемые на опыте особенности эволюции капель могут быть объяснены при учете неидеальности раствора в капле и влияния тепловых эффектов. В частности, полученные численные оценки параметров, при которых реализуется тот или иной наблюдаемый сценарий эволюции капель водных растворов 1-пропанола и этанола, согласуются с соответствующими экспериментальными данными.

DOI: 10.1134/S0023291219060089

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение испарения сидячих капель является задачей более сложной по сравнению с испарением свободных капель, имеющих сферическую форму [1–3]. Форма сидячей капли, существенно влияющая на процесс ее испарения, определяется эффектами поверхностного натяжения и свойствами подложки, прежде всего, степенью ее гидрофобности. Капли малого размера, для которых незначительно влияние силы тяжести, имеют форму шарового сегмента. Обычно предполагается, что испарение происходит в режиме стационарной диффузии пара. Теория такого режима для однокомпонентной капли в форме шарового сегмента при изотермическом испарении была разработана в [4] с использованием полученного ранее аналитического решения сходной задачи электростатики [5]. В дальнейшем подход [4] использовался многими авторами, в частности, в недавних работах [6, 7] при рассмотрении испарения сидячей капли в условиях гистерезиса краевого угла. В работе [8] проведено сравнение теоретических предсказаний, полученных в рамках предположения о стационарности и изотермичности процессов, с результатами прямого эксперимента по наблюдению за изменением объема и краевого угла при испарении сидячей капли воды.

Состояние бинарной капли, в отличие от капли чистой жидкости, задается не только ее геометрическими параметрами, но и концентрацией раствора в капле, контролировать изменение которой в процессе испарения достаточно сложно. Этим обстоятельством значительно усложняется теоретическое описание, поскольку требуется тем или иным способом найти связь концентрации раствора в капле с измеряемыми ее характеристиками. В работе [9] в изотермическом приближении рассматривалась задача об испарении бинарной капли, состоящей из двух жидкостей, полностью смешивающихся друг с другом. Была сформулирована система уравнений, в общем случае описывающая рассматриваемую ситуацию, и на ее основе проанализированы экспериментальные данные по испарению капель водного раствора серной кислоты в атмосфере воздуха с заданной влажностью. В ходе анализа установлено, что с течением времени концентрация кислоты в капле во всех случаях стремится к некоторому стационарному значению, определяемому температурой и влажностью окружающего воздуха, а капля переходит в стационарный режим медленного испарения. Совершенно иное поведение продемонстрировано в работе [10], в которой представлены результаты опытов по испарению капель водных растворов 1-пропанола. Наблюдаются два сценария поведения таких капель в за-

висимости от начальной концентрации раствора и влажности воздуха. В одном случае краевой угол капли монотонно уменьшается со временем, в другом случае наблюдается этап его значительно-го роста. Аналогичная ситуация при испарении капель водных растворов этанола была описана ранее в работе [11], в которой исследовалось поведение краевого угла испаряющейся капли при различных значениях относительной влажности окружающего воздуха. Такое поведение краевого угла естественно связать, как указано в [10, 11], с различным характером изменения концентрации спирта в капле в процессе ее испарения. Наблюдаемый рост краевого угла объясняется испарением спирта из капли (стремление концентрации раствора к нулю) и соответствующим увеличением поверхностного натяжения на границе капли с воздухом вследствие роста содержания воды. Монотонное уменьшение краевого угла реализуется в ситуации, когда в процессе испарения капли концентрация спирта остается конечной. Таким образом, на качественном уровне объяснялась причина того или иного сценария в наблюдаемом поведении краевого угла капли. При этом, однако, количественные оценки для начальной концентрации спирта в капле и влажности воздуха, при которых реализуется один или другой вариант изменения краевого угла, в этих работах не рассматривались.

Основной целью данной работы является количественная оценка влияния параметров растворов и среды на характер эволюции бинарной капли в процессе испарения и сопоставление полученных оценок с экспериментальными результатами [9–11].

2. УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ СИДЯЧЕЙ БИНАРНОЙ КАПЛИ

Рассмотрим сидячую бинарную каплю на твердой подложке. Если число частиц первого компонента (растворенного вещества) в капле равно N_1 , а растворителя – N_2 , то мольная доля первого компонента в растворе есть

$$x = \frac{N_1}{N}, \quad (1)$$

где $N = N_1 + N_2$ – полное число молекул в капле. При этом мольная доля растворителя равна, очевидно, $1 - x$. Дифференцирование (1) по времени приводит к выражению

$$\dot{x} = \frac{1}{N}(\dot{N}_1 - x\dot{N}), \quad (2)$$

которое можно переписать в виде

$$\dot{x} = \frac{1}{N}((1-x)\dot{N}_1 - x\dot{N}_2). \quad (3)$$

Потоки частиц \dot{N}_1 и \dot{N}_2 в предположении о стационарности процесса диффузии молекул пара в окружающем каплю воздухе находятся на основе решения уравнения Лапласа для концентрации пара каждого компонента с соответствующими граничными условиями на поверхности капли и на поверхности подложки [4, 6]. Получаемое при этом выражение для потока \dot{N}_i может быть записано в виде

$$\dot{N}_i = \dot{N}_i(x, R, \theta) = \pi R D_i (n_{i0} - n_{i\infty}(x)) F(\theta), \quad (4)$$

$$i = 1, 2,$$

$$F(\theta) = \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} + 8 \int_0^{+\infty} d\lambda \frac{\operatorname{ch}^2 \theta \lambda}{\operatorname{sh} 2\pi \lambda} \operatorname{th}[(\pi - \theta)\lambda]. \quad (5)$$

Здесь D_i – коэффициент диффузии пара i -го компонента раствора в воздухе, $n_{i\infty}(x)$ – объемная концентрация насыщенного пара i -го компонента вблизи поверхности капли, n_{i0} – объемная концентрация пара i -го компонента на удалении от капли, R – радиус основания капли, θ – краевой угол.

Подставляя выражение (4) в (3), получаем

$$\frac{dx}{dt} = \pi R \frac{F(\theta)}{N} \times \times [(1-x) D_1 (n_{10} - n_{1\infty}(x)) - x D_2 (n_{20} - n_{2\infty}(x))]. \quad (6)$$

Уравнение, описывающее изменение объема V капли со временем, записывается при этом в виде

$$\frac{dV}{dt} = \pi R F(\theta) \times \times [v_1 D_1 (n_{10} - n_{1\infty}(x)) + v_2 D_2 (n_{20} - n_{2\infty}(x))], \quad (7)$$

где v_1 и v_2 – парциальные объемы молекул соответствующих компонентов в растворе в капле. По измеряемым в опыте зависимостям от времени радиуса основания $R(t)$ и высоты капли $h(t)$ текущие значения объема капли и краевого угла рассчитываются с использованием выражений

$$V = \frac{\pi h}{6} (h^2 + 3R^2), \quad \theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{h}{R}. \quad (8)$$

Для того, чтобы приведенные уравнения позволяли полностью описать динамику процесса испарения бинарной капли, необходимо знание зависимостей $n_{1\infty}(x)$ и $n_{2\infty}(x)$. С учетом неидеальности раствора в капле эти зависимости можно представить в виде

$$n_{1\infty}(x) = x f_1(x) n_{1\infty}, \quad (9)$$

$$n_{2\infty}(x) = (1-x) f_2(x) n_{2\infty},$$

где $n_{1\infty}$ и $n_{2\infty}$ – концентрации насыщенного пара у поверхности чистых жидкостей соответствующих

компонентов, $a f_1(x)$ и $f_2(x)$ – коэффициенты активности компонентов в растворе. Для зависимостей $f_1(x)$ и $f_2(x)$ в случае реального раствора можно использовать табличные данные или полумпирические аппроксимации [12, 13].

Будем рассматривать ситуацию, когда в окружающем воздухе изначально присутствует только водяной пар, так что $n_{10} = 0$. В этом случае уравнение (7), описывающее эволюцию объема капли, можно представить в виде

$$\frac{dV}{dt} = \pi R F(\theta) \times \left[-v_1 D_1 n_{1\infty} \frac{n_{1\infty}(x)}{n_{1\infty}} + v_2 D_2 n_{2\infty} \left(\frac{n_{20}}{n_{2\infty}} - \frac{n_{2\infty}(x)}{n_{2\infty}} \right) \right]. \quad (10)$$

Введем обозначение $\gamma = n_{20}/n_{2\infty} < 1$ для относительной влажности воздуха и определим параметр ε выражением $\varepsilon = v_1 D_1 n_{1\infty} / v_2 D_2 n_{2\infty}$ и параметр α выражением $\alpha = D_1 n_{1\infty} / D_2 n_{2\infty}$. Тогда, с учетом соотношений (9), уравнения (6) и (10) после несложных преобразований приобретают вид

$$\frac{dV(t)}{dt} = \pi R F(\theta) v_2 D_2 n_{2\infty} \times (\gamma - (1-x) f_2(x) - \varepsilon x f_1(x)), \quad (11)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\pi R F(\theta) \frac{D_2 n_{2\infty}}{N} x \times [(1-x)(\alpha f_1(x) - f_2(x)) + \gamma]. \quad (12)$$

3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Приближение идеального раствора отвечает условию $f_1(x) = f_2(x) = 1$. Уравнения (11) и (12) в этом случае можно представить в виде

$$\frac{dV(t)}{dt} = \pi R F(\theta) v_2 D_2 n_{2\infty} [\gamma - 1 + (1-\varepsilon)x], \quad (13)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\pi R F(\theta) x \frac{D_2 n_{2\infty}}{N} [(\alpha - 1)(1-x) + \gamma]. \quad (14)$$

Эта система уравнений детально проанализирована в [9], где получена, в частности, в явном виде связь между концентрацией раствора в капле и ее объемом. Здесь мы, следуя [9], детально рассмотрим эволюцию мольной доли первого компонента в растворе в капле со временем.

Как видно из (14), скорость изменения мольной доли x со временем противоположна по знаку выражению

$$(\alpha - 1)(1-x) + \gamma \equiv \varphi(x, \gamma), \quad (15)$$

в квадратных скобках в правой части этого уравнения. При условии $\alpha > 1$ имеем $\varphi(x, \gamma = 0) > 0$, и из уравнения (14) в этом случае следует, что при

любых значениях начальной мольной доли x_0 и влажности воздуха γ мольная доля x раствора в капле монотонно убывает с течением времени. Условие $\alpha > 1$ выполняется, в частности, для водного раствора этанола, для которого при комнатной температуре имеем $\alpha \approx 1.24$.

В случае $\alpha < 1$ возникают различные ситуации в зависимости от величины влажности. При условии $\gamma > 1 - \alpha$ имеем $\varphi(x, \gamma) > 0$, так что концентрация раствора в капле, как и в случае $\alpha > 1$, монотонно убывает с течением времени. Если же $\gamma < 1 - \alpha$, то функция $\varphi(x, \gamma)$ меняет знак при значении $x = \bar{x}(\gamma)$, определяемом выражением

$$\bar{x}(\gamma) = 1 - \frac{\gamma}{1 - \alpha}. \quad (16)$$

Как следствие, относительная концентрация раствора при любом начальном значении x_0 будет с течением времени монотонно стремиться к значению $\bar{x}(\gamma)$, а капля постепенно переходит в режим стационарного испарения, при котором ее состав остается неизменным. Для скорости изменения объема капли со временем в таком режиме из выражения (13) с использованием (16) находим

$$\frac{dV(t)}{dt} = -\pi R(t) D_1 n_{1\infty} F(\theta(t)) \times (\bar{x}(\gamma) v_1 + (1 - \bar{x}(\gamma)) v_2). \quad (17)$$

Условие $\alpha < 1$ выполняется для рассматриваемых нами здесь водных растворов серной кислоты и 1-пропанола. Для водного раствора серной кислоты имеем $\alpha \approx 10^{-6}$. Аномальная малость этого параметра обусловлена крайне низким значением плотности насыщенного пара серной кислоты по сравнению с плотностью водяного пара. Таким образом, практически при любом значении влажности воздуха выполнено условие $\gamma < 1 - \alpha$, и относительная концентрация кислоты в капле должна монотонно стремиться к стационарному значению $\bar{x}(\gamma)$, определяемому выражением (16). Изменение объема капли со временем будет при этом различным в зависимости от начальной концентрации кислоты в растворе капли. Если начальная мольная доля x_0 ниже $\bar{x}(\gamma)$, то объем капли должен монотонно уменьшаться. При условии $x_0 > \bar{x}(\gamma)$ объем капли вначале (в процессе установления стационарного режима испарения) будет увеличиваться за счет поглощения водяного пара, а затем монотонно уменьшаться. При этом, как видно из (17), это уменьшение должно быть очень медленным в силу малости величины $n_{1\infty}$.

В экспериментах [9] по испарению водных растворов серной кислоты с различной начальной концентрацией исследовалась, прежде всего,

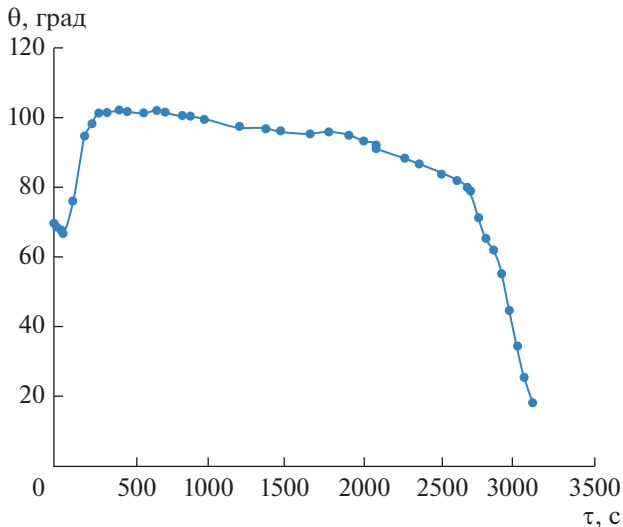


Рис. 1. Изменение краевого угла капли раствора 1-пропанола со временем при $x_0 = 0.14$ и $\gamma = 0.87$.

зависимость объема капли от времени. Наблюдаемое поведение качественно вполне соответствует выводам приближения идеального раствора, а именно, при низкой начальной концентрации кислоты в капле ее объем вначале сравнительно быстро уменьшался с течением времени, а затем очень долго (на протяжении нескольких суток) оставался практически неизменным. При высоком начальном содержании кислоты объем капли вначале интенсивно возрастал, а впоследствии, как и в случае капли с низкой начальной концентрацией, практически не изменялся. Такое поведение соответствует указанному выше установлению стационарного режима испарения капли при постоянстве ее состава. Уменьшение объема капли в этом режиме не было зафиксировано в силу крайней медленности процесса испарения. Что касается мольной доли серной кислоты в капле в режиме стационарного испарения, то ее значение, которое с высокой точностью определяется из условия практически постоянного количества кислоты в капле в процессе установления стационарного режима, отличается от предсказываемого в приближении идеального раствора. Это отличие обусловлено влиянием неидеальности раствора. Действительно, из (13) имеем для стационарного значения мольной доли \bar{x} уравнение

$$(1 - \bar{x})(\alpha f_1(\bar{x}) - f_2(\bar{x})) + \gamma = 0. \quad (18)$$

Это уравнение, которое с учетом чрезвычайной малости величины α в рассматриваемом случае сводится к $\bar{x} \approx 1 - \gamma/f_2(\bar{x})$, имеет, как и соответствующее уравнение в приближении идеального раствора, единственное решение. Получаемое из (18) с использованием табличных данных для зависимостей $f_1(x)$ и $f_2(x)$ стационарное значение

\bar{x} вполне согласуется с найденным из экспериментальных данных. Для скорости изменения объема капли в стационарном режиме испарения из уравнения (12), используя (18), находим

$$\frac{dV(t)}{dt} = -\pi R(t) D_1 n_{\infty} F(\theta(t)) \times f_1(\bar{x})(\bar{x}v_1 + (1 - \bar{x})v_2). \quad (19)$$

Таким образом, наблюдаемый характер эволюции испаряющейся капли водного раствора серной кислоты качественно соответствует описанию в приближении идеального раствора. Учет неидеальности приводит только к изменению количественных характеристик стационарного состава капли и скорости уменьшения ее объема в стационарном режиме испарения.

Для раствора 1-пропанола при комнатной температуре имеем $\alpha \approx 0.38$. Таким образом, условие $\gamma > 1 - \alpha$, при выполнении которого концентрация спирта в капле должна монотонно уменьшаться в процессе испарения, сводится к неравенству $\gamma > 0.62$. При влажности $\gamma < 0.62$ мольная доля спирта в процессе испарения должна стремиться к значению $\bar{x}(\gamma) = 1 - \gamma/0.62$. В качестве примера рассмотрим данные из [10] по испарению капли раствора 1-пропанола с его начальной мольной долей $x_0 = 0.14$ при двух различных значениях влажности воздуха.

Зависимость краевого угла капли от времени при влажности $\gamma = 0.87$ показана на рис. 1. Согласно рис. 1 для капли раствора 1-пропанола при указанных условиях наблюдается быстрый рост краевого угла, который достигает значения, отвечающего капле чистой воды на той же подложке (103°). Таким образом, спирт практически полностью испаряется из капли. Подобное поведение при влажности $\gamma = 0.87$ соответствует, по крайней мере на качественном уровне, предсказываемому в приближении идеального раствора при $\gamma > 0.62$.

При уменьшении влажности воздуха до значения $\gamma = 0.26$ поведение кривой зависимости краевого угла капли от времени изменяется. Это поведение иллюстрируется рис. 2. В приближении идеального раствора в капле мольная доля 1-пропанола при влажности $\gamma = 0.26$ должна в процессе испарения возрастать и стремиться к стационарному значению $\bar{x}(\gamma) = 1 - \gamma/0.62 \approx 0.42$. Соответственно краевой угол должен был бы монотонно уменьшаться, а не демонстрировать область значительного роста, наблюдаемого в эксперименте. Таким образом, в рассматриваемом случае наблюдаемое поведение капелек раствора 1-пропанола качественно отличается от предсказываемого в модели идеального раствора, и для адекватного описания необходим явный учет неидеальности.

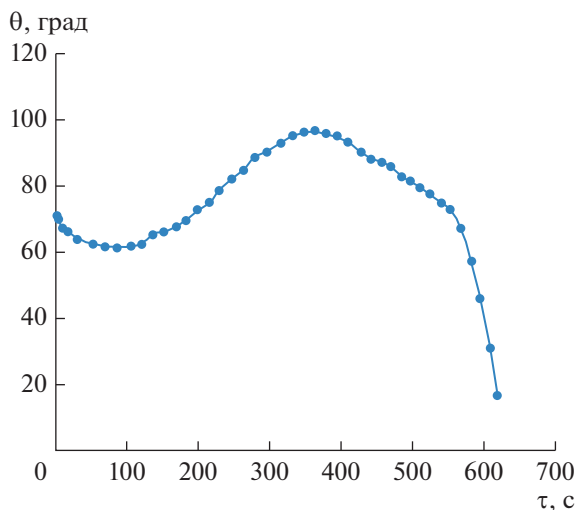


Рис. 2. Изменение краевого угла капли раствора 1-пропанола со временем при $x_0 = 0.14$ и $\gamma = 0.26$.

4. ЭВОЛЮЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ 1-ПРОПАНОЛА В КАПЛЕ ПРИ УЧЕТЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ

Исходим из общего уравнения (12), содержащего коэффициенты активности обоих компонентов раствора. Скорость изменения мольной доли x со временем противоположна по знаку выражению

$$\psi(x, \gamma) = (1-x)(\alpha f_1(x) - f_2(x)) + \gamma, \quad (20)$$

которое, в отличие от рассмотренного ранее выражения $\varphi(x, \gamma)$, является существенно нелинейной функцией концентрации. Для входящих в (20) коэффициентов активности $f_1(x)$ и $f_2(x)$ воспользуемся в расчетах данными из [13]. Графики соответствующих зависимостей приведены на рис. 3. Стационарные значения мольной доли 1-пропанола $\bar{x}(\gamma)$ определяются корнями уравнения $\psi(\bar{x}(\gamma), \gamma) = 0$ и могут быть найдены путем соответствующего графического построения. Из представленного на рис. 4 графика видно, что, в отличие от приближения идеального раствора, когда функция $\varphi(x, \gamma = 0)$ имела один корень $\bar{x}(\gamma = 0) = 1$, функция $\psi(x, \gamma = 0)$ имеет два корня. На рис. 4 это корни $\bar{x}_1(\gamma = 0) \approx 0.21$ и $\bar{x}_2(\gamma = 0) = 1$. Функция $\psi(x, \gamma = 0) > 0$ в области $x < \bar{x}_1$. Соответственно, при $\gamma = 0$ (испарение в сухом воздухе) концентрация 1-пропанола в капле будет монотонно уменьшаться в процессе испарения, если $x_0 < 0.21$, и монотонно возрастать, если $x_0 > 0.21$. Минимальное значение функции $\psi(x, \gamma = 0)$ достигается при мольной доле 1-пропанола $x \approx 0.58$ и составляет $\psi_{\min}(x, \gamma = 0) \approx -0.66$.

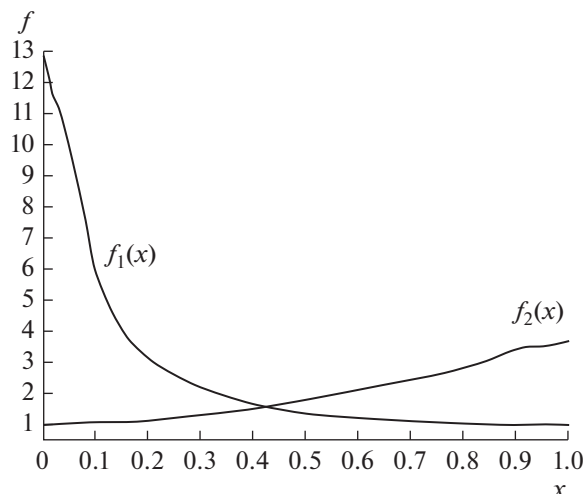


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности 1-пропанола $f_1(x)$ и воды $f_2(x)$ от мольной доли 1-пропанола в капле.

Поскольку $\psi(x, \gamma) = \psi(x, \gamma = 0) + \gamma$, то при влажности воздуха $\gamma > 0.66$ имеем $\psi(x, \gamma) > 0$ для любой концентрации раствора в капле. При таких значениях влажности концентрация спирта в испаряющейся капле, независимо от ее начального значения, будет монотонно уменьшаться, что приводит к наблюдаемому возрастанию краевого угла капли.

В диапазоне значений влажности $0 < \gamma < 0.66$ уравнение $\psi(x, \gamma) = 0$ имеет, очевидно, два корня: $\bar{x}_1(\gamma)$ и $\bar{x}_2(\gamma)$, причем $\bar{x}_1(\gamma = 0) < \bar{x}_1(\gamma) < \bar{x}_2(\gamma) < \bar{x}_2(\gamma = 0)$, что соответствует условию $0.21 < \bar{x}_1(\gamma) < \bar{x}_2(\gamma) < 1$. Функция $\psi(x, \gamma)$ положи-

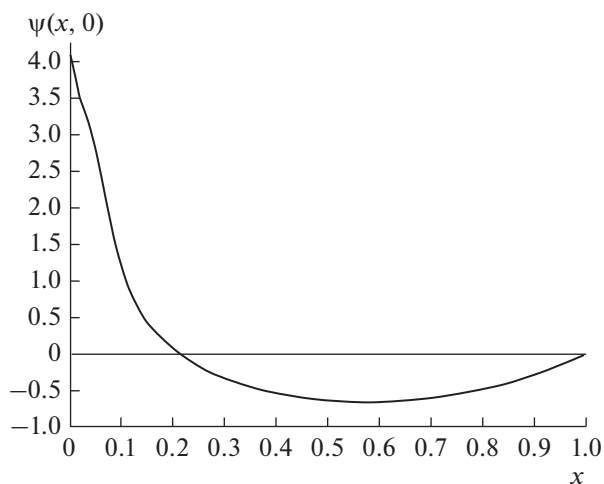


Рис. 4. Зависимость $\psi(x, \gamma = 0)$ от мольной доли 1-пропанола в капле.

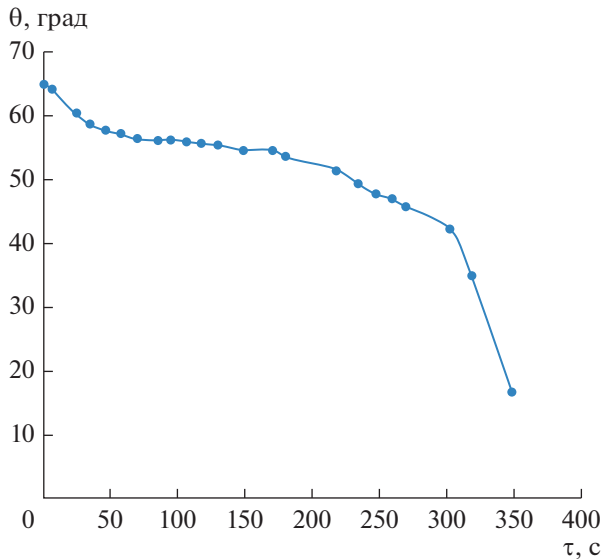


Рис. 5. Изменение краевого угла капли раствора 1-пропанола со временем при $x_0 = 0.41$ и $\gamma = 0.3$.

тельна в промежутках $x < \bar{x}_1(\gamma)$ и $x > \bar{x}_2(\gamma)$ (в этой области $\dot{x} < 0$) и отрицательна в промежутке $\bar{x}_1(\gamma) < x < \bar{x}_2(\gamma)$ между корнями (здесь имеет место $\dot{x} > 0$). Соответственно, при $x < \bar{x}_1(\gamma)$ мольная доля спирта в капле монотонно стремится к нулю, а при $x > \bar{x}_1(\gamma)$ она с течением времени стремится к значению $\bar{x}_2(\gamma)$. Поэтому можно говорить, что точка $\bar{x}_1(\gamma)$ отвечает неустойчивому, а $\bar{x}_2(\gamma)$ – устойчивому равновесию относительно изменения концентрации раствора. С ростом влажности величина $\bar{x}_1(\gamma)$ возрастает, а $\bar{x}_2(\gamma)$ уменьшается. При достижении значения влажности $\gamma = 0.66$ корни сливаются, а функция $\psi(x, \gamma)$ становится положительной при любом значении концентрации раствора в капле.

Проведенное рассмотрение позволяет детально проанализировать и объяснить результаты экспериментов по испарению капель водного раствора 1-пропанола из [10]. Становится понятным, в частности, поведение зависимости краевого угла капли от времени, показанной на рис. 2. Начальная мольная доля спирта в капле $x_0 = 0.14$ в этом эксперименте удовлетворяет условию $x_0 < \bar{x}_1(\gamma = 0)$ и, тем более, условию $x_0 < \bar{x}_1(\gamma = 0.26)$. Как следует из проведенного выше анализа, концентрация раствора в такой ситуации монотонно стремится к нулю в процессе испарения, что и приводит к наблюдаемому росту краевого угла капли.

Рассмотрим теперь данные из [10] по испарению капли с начальной мольной долей 1-пропа-

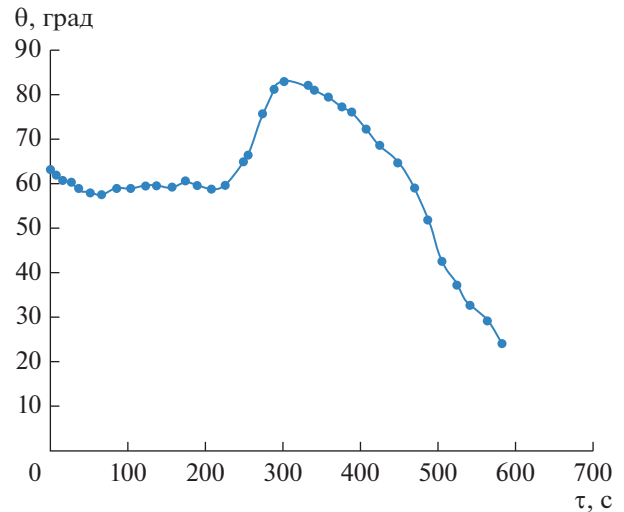


Рис. 6. Изменение краевого угла капли раствора 1-пропанола со временем при $x_0 = 0.41$ и $\gamma = 0.45$.

нола $x_0 = 0.41$. Зависимость краевого угла такой капли от времени при испарении в воздухе с влажностью $\gamma = 0.3$ приведена на рис. 5. Для корневой функции $\psi(x, \gamma)$ при указанной влажности имеем $\bar{x}_1(\gamma = 0.3) \approx 0.29$, $\bar{x}_2(\gamma = 0.3) \approx 0.9$. Поскольку $x_0 > \bar{x}_1(\gamma = 0.3)$, то мольная доля 1-пропанола с течением времени должна меняться в направлении значения $\bar{x}_2(\gamma = 0.3)$. Это полностью согласуется с показанным на рис. 5 видом зависимости, который как раз и отвечает ситуации, когда концентрация спирта остается в процессе испарения конечной.

Более сложная ситуация возникает при испарении капли с такой же начальной концентрацией $x_0 = 0.41$ при влажности воздуха $\gamma = 0.45$. При этой влажности нулями функции $\psi(x, \gamma)$ являются $\bar{x}_1(\gamma = 0.45) \approx 0.35$, $\bar{x}_2(\gamma = 0.45) \approx 0.83$. Поскольку x_0 превосходит, хотя и не на много, величину $\bar{x}_1(\gamma = 0.45)$, то, согласно приведенным выше оценкам, концентрация раствора в капле должна, как и в случае $\gamma = 0.3$, возрастать со временем, а краевой угол монотонно уменьшаться. Вместе с тем, как следует из рис. 6, имеет место совершенно иное поведение краевого угла. После небольшого начального уменьшения краевой угол достаточно длительное время остается практически постоянным, а затем наблюдается стадия его значительного роста. Это означает, что концентрация раствора в капле на этой стадии заметно снижается. Объяснение указанному расхождению можно найти, если иметь в виду, что используемые оценки получены в изотермическом приближении и принять во внимание тепловые эффекты при испарении капли.

5. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Температура испаряющейся капли T отличается от температуры T_0 окружающего воздуха. Влияние неизотермичности испарения или конденсации на динамику изменения состава свободных бинарных капель было проведено в [14, 15]. Аналогичный подход может быть применен и для испаряющихся сидячих бинарных капель. Для концентрации насыщенного пара чистой жидкости i -го компонента из уравнения Клапейрона–Клаузиуса имеем

$$n_{i\infty}(T) = n_{i\infty}(T_0) \exp\left(\frac{q_i \Delta T}{k_B T_0^2}\right) \quad (i = 1, 2), \quad (21)$$

$$\Delta T = T - T_0,$$

где q_i – парциальная удельная теплота парообразования в расчете на одну молекулу i -го компонента раствора, k_B – постоянная Больцмана. Используя (21) в уравнении (6), получаем обобщенное уравнение эволюции мольной доли x (12) с учетом тепловых эффектов в виде

$$\frac{dx}{dt} = -\pi R \frac{F(\theta)}{N} D_2 n_{2\infty}(T_0) x \times \left[(1-x) \left(\alpha e^{\frac{q_1 \Delta T}{k_B T_0^2}} f_1(x) - e^{\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}} f_2(x) \right) + \gamma \right]. \quad (22)$$

Для раствора 1-пропанола в воде при комнатной температуре T_0 имеем $\frac{q_1}{k_B T_0} \approx 16$ и $\frac{q_2}{k_B T_0} \approx 17.6$. Это позволяет переписать уравнение (22) с хорошей точностью следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} \approx -\pi R \frac{F(\theta)}{N} D_2 n_{2\infty}(T_0) x e^{\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}} \times \left[(1-x) (\alpha f_1(x) - f_2(x)) + e^{\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}} \gamma \right]. \quad (23)$$

Отметим что в процессе испарения капли $\Delta T < 0$, так что $\exp\left(\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}\right) < 1$.

Сравнение уравнений (12) и (23), показывает, что тепловые эффекты в рассматриваемой ситуации проявляются двояко. Они приводят как к торможению процесса изменения концентрации (множитель $\exp\left(\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}\right)$ в правой части (23)), так и к “перенормировке” значения влажности

$$\gamma \rightarrow \tilde{\gamma} = \exp\left(-\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}\right) \gamma, \quad (24)$$

в выражении в квадратных скобках. Вследствие этого величины $\bar{x}_1(\gamma)$ и $\bar{x}_2(\gamma)$ заменяются на $\bar{x}_1(\tilde{\gamma})$

и $\bar{x}_2(\tilde{\gamma})$ соответственно. Поскольку, очевидно, $\tilde{\gamma} > \gamma$, то $\bar{x}_1(\tilde{\gamma}) > \bar{x}_1(\gamma)$. Для того, чтобы капля перешла в режим монотонного уменьшения концентрации, необходимо выполнение условия $\bar{x}_1(\tilde{\gamma}) \geq x_0$. Для рассматриваемой ситуации, где $x_0 = 0.41$ и $\gamma = 0.45$, это приводит к требованию $\bar{x}_1\left(0.45 \exp\left(-\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}\right)\right) \geq 0.41$. Отсюда с использованием численных значений функции $\psi(x, \gamma = 0.45)$ получаем условие $\exp\left(-\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}\right) \geq 1.2$, определяющее требуемое понижение температуры капли. В результате, используя приведенные выше численные данные, находим, что капля переходит в режим монотонного испарения спирта, если понижение ее температуры удовлетворяет условию $|\Delta T| \geq 3$ К. Как следует из результатов работы [16], это условие при испарении водного раствора спирта вполне выполнимо.

Подобная ситуация наблюдается и в другом из описанных в [10] экспериментов. В этом опыте рассматривалось испарение капли 1-пропанола при влажности воздуха $\gamma = 0.63$. Зависимость краевого угла капли от времени для этого случая приведена на рис. 7. Как и при испарении капли с начальной концентрацией $x_0 = 0.41$ при влажности $\gamma = 0.45$, краевой угол в данном случае после небольшого начального уменьшения длительное время остается почти постоянным, и только на заключительной стадии наблюдается его заметный рост. Иными словами, существенное снижение концентрации спирта в капле начинается только близко к завершению процесса испарения.

Функция $\psi(x, \gamma = 0.63)$ принимает отрицательные значения в интервале значений концентрации $0.49 < x < 0.66$, при этом $-0.03 < \psi(x, \gamma = 0.63) < 0$. Соответственно, при начальной мольной доле 1-пропанола $x_0 \approx 1$ мы должны, согласно уравнению изотермического приближения (12), наблюдать стремление концентрации к значению $\bar{x}_2(\gamma = 0.63) \approx 0.66$. Поведение кривой на рис. 7 показывает, что так и происходит в течение первых 5 мин. Наблюдаемый после этого рост краевого угла свидетельствует, что изменение концентрации не останавливается при достижении предсказываемого изотермической теорией стационарного значения. Это, как и в предыдущем случае, можно объяснить влиянием тепловых эффектов. Поскольку в рассматриваемой ситуации $\psi(x, \gamma = 0.63) > -0.03$, достаточно обеспечить выполнение условия $\tilde{\gamma} - \gamma > 0.03$, чтобы капля перешла в режим монотонного снижения концентрации спирта. Это условие сво-

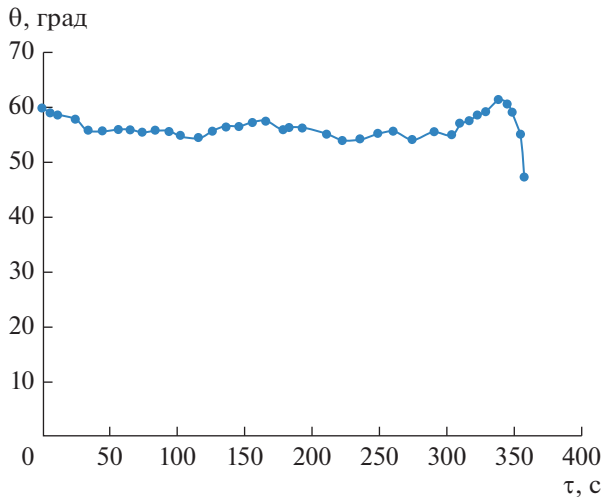


Рис. 7. Изменение краевого угла капли 1-пропанола со временем при $\gamma = 0.63$.

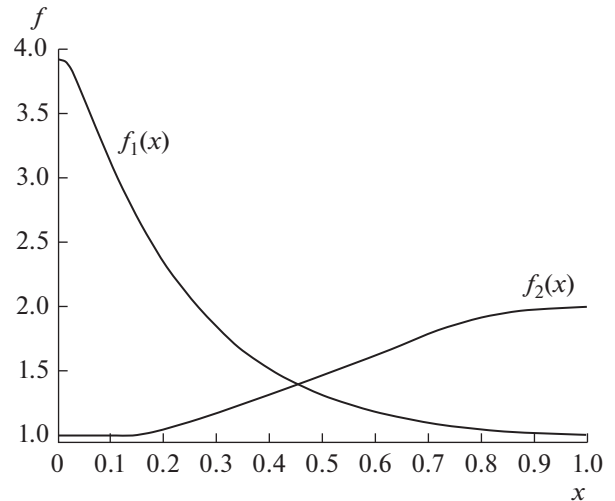


Рис. 8. Зависимости коэффициентов активности этанола $f_1(x)$ и воды $f_2(x)$ от мольной доли этанола в капле.

дится к требованию $\left(\exp\left(-\frac{q_2 \Delta T}{k_B T_0^2}\right) - 1 \right) \gamma > 0.03$.

Подставляя сюда численные данные, получаем необходимое условие для отклонения температуры капли от температуры окружающего воздуха в виде $|\Delta T| \geq 0.8 \text{ K}$, что заведомо выполняется в рассматриваемой ситуации. Существенно, что в обоих рассмотренных случаях необходимо для заметного увеличения краевого угла снижение концентрации 1-пропанола в капле достигается ранее момента ее полного испарения.

6. РОЛЬ НЕИДЕАЛЬНОСТИ РАСТВОРА В ДИНАМИКЕ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА

Этанол обладает существенно более высокой летучестью, чем 1-пропанол. Как отмечалось выше при обсуждении приближения идеального раствора, параметр α для водного раствора этанола имеет значение $\alpha \approx 1.24$, в то время как для раствора 1-пропанола $\alpha \approx 0.38$. Соответственно, в этом приближении следует вывод о том, что концентрация этанола в капле должна монотонно убывать в процессе ее испарения при любой влажности окружающего воздуха. В реальности ситуация оказывается более сложной, что обусловлено, как и в случае 1-пропанола, сильной неидеальностью раствора.

Как и при обсуждении особенностей испарения капель раствора 1-пропанола, проанализируем возможное поведение концентрации этанола в капле в зависимости от ее начального состава и влажности окружающего воздуха. Для коэффициентов активности $f_1(x)$ и $f_2(x)$ компонентов раствора в капле воспользуемся данными из [13].

Зависимости этих величин от мольной доли этанола в капле представлены на рис. 8, а соответствующая им зависимость $\psi(x, \gamma = 0)$ показана на рис. 9.

Нулями функции $\psi(x, \gamma = 0)$ являются $\bar{x}_1(\gamma = 0) = 0.55$ и $\bar{x}_2(\gamma = 0) = 1$. Таким образом, при $\gamma = 0$ (испарение в сухом воздухе) концентрация этанола в капле будет монотонно уменьшаться в процессе испарения, если $x_0 < 0.55$, и монотонно возрастать, если $x_0 > 0.55$. Минимальное значение функции $\psi(x, \gamma = 0)$ достигается при мольной доле этанола $x \approx 0.74$ и составляет $\psi_{\min}(x, \gamma = 0) \approx -0.13$. При $\gamma > 0.13$ имеем

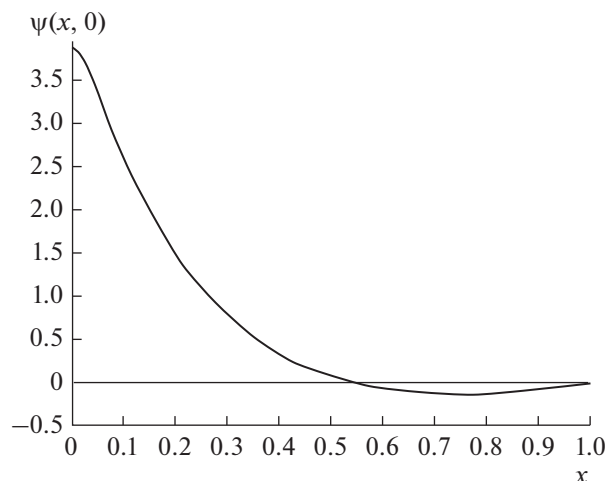


Рис. 9. Зависимость $\psi(x, \gamma = 0)$ от мольной доли этанола в капле.

$\psi(x, \gamma) > 0$, и концентрация раствора в капле монотонно убывает со временем. В интервале значений влажности $0 < \gamma < 0.13$ уравнение $\psi(x, \gamma) = 0$ имеет два корня, $\bar{x}_1(\gamma)$ и $\bar{x}_2(\gamma)$, причем $0.55 < \bar{x}_1(\gamma) < \bar{x}_2(\gamma) < 1$. Как следствие, концентрация этанола в капле в процессе испарения может стремиться к конечному стационарному значению только при влажности воздуха $\gamma < 0.13$ и начальном значении мольной доли этанола в капле $x_0 > \bar{x}_1(\gamma) > 0.55$. Эти ограничения являются более жесткими, чем в рассмотренном выше случае 1-пропанола. При начальном значении мольной доли этанола $x_0 < 0.55$ концентрация спирта в капле будет монотонно уменьшаться со временем. При этом, однако, наблюдаемое поведение краевого угла испаряющейся капли будет существенным образом зависеть от влажности воздуха. Как следует из уравнения (14) с учетом определения (20), снижение концентрации спирта в капле при текущем значении его мольной доли происходит тем быстрее, чем больше величина $\psi(x, \gamma) = \psi(x, \gamma = 0) + \gamma$.

Если, например, начальная мольная доля спирта x_0 чуть меньше, чем $\bar{x}_1(\gamma = 0) = 0.55$, то при достаточно низкой влажности концентрация спирта в испаряющейся капле снижается медленно, и на всем протяжении процесса испарения капли краевой угол остается практически постоянным. С повышением влажности скорость снижения концентрации спирта возрастает, а концентрация воды в капле достигает значений, достаточных для наблюдаемого увеличения краевого угла. При этом участок роста краевого угла должен появляться тем раньше, чем выше влажность воздуха. Именно такое поведение наблюдалось в экспериментах по испарению капель водного раствора этанола [11]. В этой работе исследовано, в частности, поведение краевого угла капли раствора с начальным содержанием этанола 70 об. % при различных значениях влажности. Соответствующее начальное значение x_0 мольной доли спирта в капле есть $x_0 \approx 0.42$. Результаты измерений иллюстрируются приведенными в [11] графиками (рис. 6б в [11]). Так, при влажности $\gamma = 0.1$ краевой угол капли остается практически постоянным на всем протяжении процесса испарения. При влажности $\gamma = 0.42$ участок роста краевого угла появляется близко к завершению процесса испарения, когда объем капли составляет около одной десятой части начального. С увеличением влажности участок роста наблюдается, как и указывалось выше, на более раннем этапе испарения, и при влажности $\gamma = 0.94$ краевой угол начинает резко возрастать, когда объем капли уменьшается примерно вдвое.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение еще раз свидетельствует, что испарение сидячих бинарных капель является весьма сложным и многовариантным процессом. Описание динамики этого процесса требует учета многих факторов, каждый из которых может при определенных обстоятельствах играть существенную роль. В отсутствие возможности контроля текущего состава капли в процессе ее испарения важно иметь адекватные оценки реализации того или иного сценария эволюции капли, основываясь на данных о начальном состоянии капли, свойствах раствора и внешних условиях, в которых капля испаряется. Полученные в работе результаты показывают, что наблюдаемые на опыте особенности испарения сидячих капель водных растворов серной кислоты, 1-пропанола и этанола могут быть объяснены при корректном учете неидеальности раствора в капле и возможного влияния тепловых эффектов даже без специального обсуждения внутреннего установления объемной концентрации раствора. В частности, полученные численные оценки параметров, при которых реализуется тот или иной сценарий эволюции капель рассматриваемых растворов спиртов, вполне согласуются с соответствующими экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарим докторов Джанет Эллиотт и Надию Шардт из Университета Альберты за помощь с источниками данных о водных растворах 1-пропанола и этанола.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00997_a).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучма А.Е., Щёкин А.К., Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 215.
2. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Kuni F.M. // Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 2011. V. 390. P. 3308.
3. Мартюкова Д.С., Кучма А.Е., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 625.
4. Popov Y.O. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. 036313.
5. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1953.

6. *Stauber J.M., Wilson S.K., Duffy B.R., Sefiane K.* // *Phys. Fluids*. 2015. V. 27. 122101.
7. *Droplet Wetting and Evaporation. From Pure to Complex Fluids* / Ed. by Brutin D. Amsterdam: Elsevier, 2015.
8. *Кучма А.Е., Щёкин А.К., Есипова Н.Е., Татьянаенко Д.В., Ицков С.В.* // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 297.
9. *Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Михеев А.А., Щёкин А.К., Ицков С.В.* // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 747.
10. *Кучма А.Е., Есипова Н.Е., Щёкин А.К., Ицков С.В.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 679.
11. *Liu C., Bonaccorso E., Butt H.-J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 7150.
12. *Shardt N., Elliott J.A.W.* // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. P. 2434.
13. *Butler J.A.V., Thomson D.W., MacLennan W.H.* // *J. Chem. Soc. (London)*. 1933. V. 136. P. 674.
14. *Kuchma A.E., Martyukova D.S., Lezova A.A., Shchekin A.K.* // *Colloids Surf. A*. 2013. V. 432. P. 147.
15. *Кучма А.Е., Щёкин А.К., Лезова А.А., Мартюкова Д.С.* // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. С. 626.
16. *Sterlyagov A.N., Letushko V.N., Nizovtsev M.I., Borodulin V.Yu.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1105. 012068.