Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XC, № 6

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. И. РУБИНШТЕЙН

К ВОПРОСУ О ДИНАМИКЕ ИСПАРЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 24 IV 1953)

В настоящей работе мы рассматриваем пространственный случай испарения поликомпонентных идеальных жидких смесей. Мы предполагаем, что: а) распространение пара происходит в открытую атмосферу чисто диффузионным путем, без конвекции; б) во все время течения процесса сохраняется пространственная однородность жидкой фазы; в) мощность испаряющегося слоя мала сравнительно с линейными размерами поверхности испарения.

Это последнее допущение позволяет пренебречь отличием поверхности раздела фаз, изменяющейся в процессе испарения и поэтому неизвестной и подлежащей определению, от ее прообраза в начальный момент времени. Одновременно можно пренебречь отличием области, заполненной паровой фазой в данный момент времени, от ее начального состояния. Делая такое допущение, мы сводим задачу об испарении раствора, являющейся в точной постановке модификацией известной задачи Стефана [1,2], к смешанной краевой задаче уравнения теплопроводности, поставленной в области с неизменяемыми границами, и потому легко решаемой сведением к системе интегральных уравнений обычными в теории теплопроводности методами.

Ниже мы даем сразу приближенную, соответствующую сделанному допущению, формулировку уравнений задачи, опуская формулировку задачи в ее точной постановке.

Итак, пусть поверхность испарения совпадает с площадкой $(x, y) \subset \sigma$ в плоскости $z = 0$, жидкая фаза заполняет область $(x, y) \subset \sigma$; $-h(t) < z < 0$ и паровая фаза — полупространство $-\infty < x,\ y < \infty$; $z > 0$. Пусть $n_i(t)$ — число молей i-компонента раствора во всем объеме жидкой фазы, C_{mi} — равновесная концентрация пара i-компонента над раствором состава $n_0 : n_1 : \ldots : n_n$; C^0_{mi} — концентрация насыщенного пара над i-компонентом в жидкой фазе; C_i — концентрация пара i-компонента в атмосфере и D_i — его коэффициент диффузии в воздухе. Будем предполагать, что пар каждого из компонентов следует уравнению состояния идеального газа. В таком случае из закона Рауля следует

$$C_{mi}(t) = \frac{C^0_{mi}\, n_i(t)}{\sum\limits_{l=0}^{n} n_l(t)}. \tag{1}$$

В силу допущения а) имеем:

$$D_i \Delta C_i = \frac{\partial C_i}{\partial t}; \quad z > 0; \quad t > 0 \quad (i = 0, 1, 2, \ldots, n). \tag{2^1}$$

Будем считать плоскость $z = 0$ вне площадки σ твердой поверхностью. В таком случае

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \text{ при } z = 0 \quad (x, y) \not\subset \sigma; \qquad C_i = C_{mi} \text{ при } z = 0 \quad (x, y) \subset \sigma. \tag{2^2}$$

Далее, очевидно, что

$$\frac{dn_i}{dt} = D_i \int_\sigma \frac{\partial C_i}{\partial z}\bigg|_{z=0} d\sigma. \tag{2^3}$$

Система (2^1), (2^2) и (2^3) замыкается присоединением начальных условий

$$n_i\big|_{t=0} = n_{i0}; \quad C_i\big|_{t=0} = C_{i0}^*. \tag{2^4}$$

Будем предполагать, что при образовании рассматриваемой жидкой смеси имеет место аддитивность объемов. Тогда, если M_i — молярный вес и d_i — плотность i-компонента в жидкой фазе, то

$$h(t) = \frac{1}{\sigma} \sum_{i=0}^{n} \frac{M_i n_i(t)}{d_i}. \tag{3}$$

Таким образом, в нашей приближенной постановке задачи мощность испаряющегося слоя определяется из молярных содержаний $n_i(t)$ алгебраически. Задача таким образом сводится к определению $n_i(t)$ или, что является несколько более жестким, величин

$$V_i \equiv \frac{\partial C_i}{\partial z}\bigg|_{z=0;\ (x,y)\subset\sigma}, \tag{4}$$

поскольку, зная V_i, определим n_i с помощью (2^3).

Вводя в рассмотрение функцию Грина второй краевой задачи уравнения теплопроводности для полупространства $z > 0$ и учитывая (2^2) и (4), найдем

$$C_{mi}(t) = -\frac{1}{4\pi^{3/2}\sqrt{D_i}} \int_0^t d\tau \int_\sigma V_i(\xi, \eta, \tau) \frac{e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{(t-\tau)^{3/2}} d\sigma; \tag{5}$$

здесь

$$\rho^2 = (x-\xi)^2 + (y-\eta)^2, \quad d\sigma = d\xi\, d\eta. \tag{5*}$$

Применяя преобразование Абеля, найдем:

$$\int_0^t \frac{C_{mi}(s)\, ds}{\sqrt{t-s}} = -\int_0^t \frac{ds}{\sqrt{t-s}} \frac{1}{4\pi^{3/2}\sqrt{D_i}} \int_0^s d\tau \int_\sigma V_i \frac{e^{-\rho^2/4D_i(s-\tau)}}{(s-\tau)^{3/2}} d\sigma.$$

Меняя порядок интегрирования, без труда получим

$$\int_0^t \frac{C_{mi}\, ds}{\sqrt{t-s}} = -\frac{1}{2\pi} \int_0^t d\tau \int_\sigma V_i \frac{e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{\rho\sqrt{t-\tau}} d\sigma \quad ((x, y) \subset \sigma). \tag{6}$$

Здесь ρ определено согласно (5*).

---

* Ниже принимаем $C_{i0} \equiv 0$ $(i = 0, 1, 2, \ldots, n)$.

Обозначим интеграл в правой части (6) через I. Площадку σ будем считать выпуклой. Введем полярные координаты (ρ, φ) с центром в точке (x, y). Меняя порядок интегрирования, получим

$$I = \frac{-1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^t d\tau \int\limits_0^{R(\varphi)} \frac{V_i e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{\sqrt{t-\tau}}\, d\rho. \tag{7}$$

Здесь $\rho = R(\varphi)$ уравнение границы площадки σ в выбранной системе координат.

Легко видеть, что если $\sqrt{t}V_i$ ограничена и непрерывна, то I можно дифференцировать по t под знаком интеграла. Действительно, формальное дифференцирование дает

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \frac{-1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \lim_{\tau \to t} \int\limits_0^{R(\varphi)} \frac{V_i e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{\sqrt{t-\tau}}\, d\rho +$$

$$+ \frac{1}{4\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^t d\tau \int\limits_0^{R(\varphi)} V_i\, d\,\frac{\rho e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{(t-\tau)^{3/2}}. \tag{8}$$

Второй интеграл в правой части (8) сходится равномерно, если $V_i\sqrt{t}$ ограничена. Внутренний интеграл в первом члене правой части (8) есть интеграл Пуассона. Поэтому при непрерывной $V_i\sqrt{t}$ предел существует и равен $\sqrt{D_i\pi}\,V_i|_{\rho=0}$.

Учитывая это, получим в результате дифференцирования (6):

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_0 \frac{C_{mi}\, ds}{\sqrt{t-s}} = \frac{C_{mi}(0)}{\sqrt{t}} + \int\limits_0^t \frac{\dot{C}_{mi}(s)\, ds}{\sqrt{t-s}} =$$

$$= -\sqrt{D_i\pi}\,V_i(x, y, t) + \frac{1}{4\pi}\int\limits_0^t d\tau \int\limits_\sigma \frac{V_i}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\frac{\rho e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{(t-\tau)^{3/2}}\, d\sigma. \tag{9}$$

Исключая из системы (9) $C_{mi}(0)$ и $\dot{C}_{mi}$ с помощью (1) и (2[3]), получим

$$V_i(t) = -\frac{C^0_{mi} n_{i0}}{\sum\limits_{i=0}^n n_{i0}\sqrt{\pi D_i t}} - \int\limits_0^t \frac{F_i\, ds}{\sqrt{t-s}} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi^{3/2}\sqrt{D_i}}\int\limits_0^t d\tau \int\limits_\sigma \frac{V_i}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\frac{\rho e^{-\rho^2/4D_i(t-\tau)}}{(t-\tau)^{3/2}}\, d\sigma. \tag{10}$$

Здесь функционал F_i определен равенством

$$F_i = \frac{d}{ds}\left[\frac{n_{i0} + D_i\int\limits_0^s ds\int\limits_\sigma V_i\, d\sigma}{\sum\limits_{i=0}^n\left(n_{i0} + D_i\int\limits_0^s ds\int\limits_\sigma V_i\, d\sigma\right)}\right]\frac{C^0_{mi}}{\sqrt{\pi D_i}}. \tag{10*}$$

Система (10) принадлежит к типу систем функциональных уравнений Вольтерра, обследованных А. Н. Тихоновым [3], и поэтому может быть решена последовательными приближениями с произвольным ограниченным нулевым приближением $\sqrt{t}\,V_{i0}$; при этом из ограниченности $\sqrt{t}\,V_i$ вытекает ограниченность вторых двух слагаемых в правой части (10). Таким образом, при малых t

$$V_i \cong -\frac{C^0_{mi} n_{i0}}{\sqrt{\pi D_i t}\,\Sigma n_{i0}}. \tag{11}$$

Внося решения системы (10) в (2^3) и интегрируя с учетом начальных условий (2^1), найдем n_i, а затем, с помощью (3), и $h(t)$. В частности, при малых t

$$n_i \cong n_{i0} - \frac{n_{i0}}{\Sigma n_{i0}} \frac{C^0_{mi}\sqrt{D_i t}}{\sqrt{\pi}};$$

$$h(t) \cong h(0) - \left(\sum_{i=0}^{n} \frac{C^0_{mi} n_{i0} M_i \sqrt{D_i}}{d_i \sum\limits_{i=0}^{n} n_{i0}\sqrt{\pi}}\right)\sqrt{t}. \tag{12}$$

В заключение заметим, что если растворитель нелетучий и раствор разбавленный, то система (10) линеаризуется. Именно, относя индекс $i = 0$ к растворителю и отбрасывая в знаменателе (1) все слагаемые, кроме n_0, найдем вместо (10*)

$$F_i = D_i \int_\sigma V_i\, d\sigma. \tag{13}$$

Приближенные значения n_i и h (12) изменяются соответствующим образом.

Туркменский филиал ВНИИ
г. Небит-Даг

Поступило
4 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Stefan, Sitzber. Wien. Akad., Math.-Naturw. Geb., 98, 11a, 473, 616, 965 (1890); Wied. Ann. d. Phys. u. Chem., 47 (1891). [2] Л. И. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., №№ 1, 6 (1947); ДАН, 58, № 2 (1947); 79; № 2 (1951). [3] А. Н. Тихонов, Бюлл. МГУ им. Ломоносова, в. 1 (1937).