

Дослідження рівноважного стану води і двокомпонентної газової суміші сухого повітря та водяної пари при поверхні розділу фаз в умовах фазового перетворення Частина I

Тарас Голубець

Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова 3б, Львів, 79060, відділ теорії фізико-механічних полів, e-mail: dept13@iapmm.lviv.ua

В даній частині публікації з точки зору макроскопічного і мікроскопічного опису властивостей фазового перетворення розглянуто і сформульовано умови стаціонарного термодинамічного стану (рівноваги) поверхні розділу між рідкою і газовою фазами при однорідному тепловому нагріві або охолодженні зі сторони теплового резервуару (термостату). Описано основні методи досліджень рівноважного стану двокомпонентної газової суміші (сухого повітря і водяної пари) у контакті з рідкою фазою в умовах фазового перетворення. В рамках квазікласичного наближення означено макроскопічні рівняння балансу тисків на граничній міжфазній поверхні, згідно яких отримано ефективні молярні характеристики газової (бінарної) суміші в умовах флуктуаційного змішування з ідеальною рідиною у при поверхневому шарі за певних дифузійних наближень. Згідно макроскопічних (механічних) і мікроскопічних (ймовірнісних) міркувань отримано рівняння стану неідеальної газової суміші у випадку випаровування або конденсації при фазовому перетворенні в стаціонарних умовах.

Ключові слова: фазове перетворення, квазікласичне наближення, рівняння стану, двокомпонентна газова суміш, слабкі розчини, поверхневий натяг, розподіл ймовірності, інформаційна ентропія.

Вступ. Основною метою даної публікації є дослідження рівняння стану неідеальної (взаємодіючої) двокомпонентної суміші сухого повітря і водяної пари в умовах фазового перетворення і залежності капілярного тиску (викривлення меніску поверхні розділу фаз) від стану зволоження суміші при міжфазній поверхні. Задля цієї мети приймаються послідовно модельні наближення, зокрема розглядається ідеальна (нестислива) рідина, у якій дифузійні потоки для двокомпонентної пароповітряної суміші на границях міжфазної поверхні у випадку фазового перетворення (випаровування або конденсації) є скерованими в одному напрямку (детальніше: коли відбувається випаровування – відсутнє проникнення сухого повітря у рідину, коли відбувається конденсація – відсутнє проникнення рідини (пари) у сухе повітря. Це означає, що закон збереження кількості речовини по обидві сторони від приповерхневого шару не виконується, але цей факт, насправді, не заперечує молекулярного змішування компонент в межах самого приповерхневого

шару. Молярні частки розчину (води y_l або водяної пари x_v) і розчинника (сухого повітря x_a) на ідеальній (отриманій шляхом граничного $\delta l \rightarrow 0$ переходу, де δl — товщина двохфазного змішаного або флуктуаційного приповерхневого шару) поверхні розділу фаз співпадають, або, більш детально, у довільній точці і момент часу на вказаній поверхні $y_l = x_v$ і $y_a = x_a$, де y_α і x_α , $\alpha = \{l \text{ або } v, a\}$ — молярні частки однофазних компонент у рідкій (I) і газовій (II) фазах (див. рис. 1) відповідно.

Ефекти випаровування (конденсації) вологи при поверхні розділу (розмежування) фаз відображаються лише у математичній залежності питомої ентальпії випаровування (конденсації) від рівноважної температури [1]. Нехтується кінетичними ефектами переміщення міжфазної поверхні. Це дає можливість відокремлено розглянути явище викривлення меніску (капілярність) міжфазної поверхні. Таким чином описується рівноважний (стаціонарний) стан відкритої термодинамічної системи, властивості якого залежать від температури фазового перетворення, макроскопічного (постійного) значення тиску у рідкій фазі і молярної частки (концентрації) вологи при поверхні розмежування фаз.

Слід зауважити, що зроблені наближення є більш модельним або ілюстративними і можуть не відповідати цілковито реальній природі розглядуваних фізичних явищ. Тому автор статті знімає з себе відповідальність за точне співпадіння отриманих результатів з експериментальними даними, але не відкидає можливості уточнення моделі у випадку отримання відповідної матеріальної і експериментальної підтримки.

1. Об'єкт дослідження

Розглядаємо плоску (необмежену) плівку рідини (фаза I — вода) змінної товщини ΔL і маси Δm (об'ємом $\Delta V \sim S \Delta L$, де S — довільна константа з розмірністю площі), яка знаходиться у стані термодинамічної (термічної) рівноваги з твердим не проникним для рідини термостатом, за допомогою якого

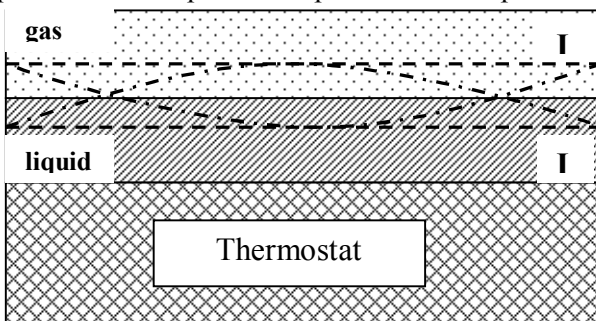


Рис.1. Схематичне зображення рівноваги між рідкою (I) і газовою фазами (II) при випаровуванні і конденсації відповідно. Переміщення міжфазної поверхні — пунктирні лінії, викривлення меніску поверхні — штрих пунктирні лінії.

підтримується постійне значення T_s температури поверхні (Рис.1) на межі розділу між твердою і рідкою фазами.

Це є відкрита (одномірна) термодинамічна система, в якій лише при певних товщинах Δh плівки температура рідкої фази (I) приймається однорідною (неперервною) і рівною температурі термостату, з яким рідина перебуває у ідеальних контактних умовах (нехтуємо ефектами змочування). Такі

товщини визначаються умовами рівноваги між рідкою (I) і газовою (II) фазами, яка встановлюється внаслідок фазового перетворення (випаровування або конденсації).

З точки зору механічних властивостей розглядатимемо ідеальну, тобто не стисливу, позбавлену ротаційних (турбулентних) ефектів і не в'язку рідину. Відхилення температури рідини від рівноважного (статичного) значення T_s під час фазового перетворення на межі розділу між рідкою (I) і газовою (II) фазами може бути обґрунтованим (на мікроскопічному рівні) в першу чергу через молекулярно-кінетичну теорію [2,3] фазових перетворень. Як наслідок, згідно законів збереження маси, імпульсу і енергії (також, принципу нерівності ентропії) відбувається (див. Рис.1) механічне переміщення [4] (кінетичний ефект — пунктирні лінії) і викривлення [5,6,7] (поверхневий або капілярний ефект — штрих пунктирні лінії) міжфазної поверхні.

Динаміка процесів випаровування і конденсації (фазового переходу першого роду, або іншими словами фазового перетворення) є висвітлена [8] відомими авторами статей і монографій звідки слідує, що це є складний не рівноважний термодинамічний процес, який можна моделювати за допомогою методів молекулярної динаміки [9,10] і описувати в рамках загальних (феноменологічних) принципів [11] теоретичної фізики. Характерною особливістю таких процесів є утворення приповерхневого шару (скінченого малого об'єму фазового перетворення) між рідкою (I) і газовою (II) фазами, властивості якого (наприклад, енергія поверхневого натягу) є частково описаними в рамках феноменологічної теорії Гіббса [12] і є, насправді, слабо дослідженими, оскільки двофазна (взаємодіюча) термодинамічна система перебуває в межах ($\delta l \ll \Delta L$) такого шару у постійних фазових (молекулярних) змінах, або, іншими словами, у змішаному (флуктуаційному) або метастабільному стані (див. рис. 2 — заповнена крапками площа).

Для прикладу, з умови рівності хімічних потенціалів [14] ($v_l dP_l = v_v dP_v$) для чистої компоненти, де v_α і P_α , $\alpha = \{l, v\}$ — молярні об'єми і значення тисків у рідині (l) і

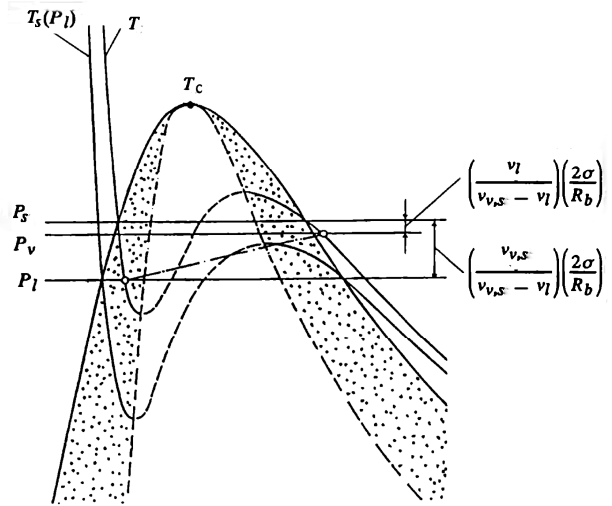


Рис.2. Наближений аналіз умов фазової рівноваги між середовищем (I) і (II) згідно ізотерм Ван-дер-Ваальса [8] у змінних тиск P - вісь координат і молярний об'єм v - вісь абсцис. Суцільна лінія – крива рівноваги, пунктирна – спінодаль. Точкова область – метастабільний стан. Пустий простір між спінодалями – область змішування фаз

водяній парі (ν) відповідно, слідує, що у випадку врахування молекулярної взаємодії через ізотерми Ван-дер-Ваальса [8] для рівноваги сферичної бульбашки газу радіусом R_b у рідині при випаровуванні остання має перебувати у перегрітому стані ($\delta T > 0$ — перегріта рідина, див. Рис.2 – ліва гілка метастабільної області). Це означає, що температура рідини є вищою температури насичення, де $\delta T = T - T_S(P_l)$ — різниця температур між перегрітою рідиною і насиченою водяною парою у випадку плоского інтерфейсу ($P_C = P_\nu - P_l$ — капілярний тиск).

Еквівалентні висновки отримуємо згідно теорії ідеальних розчинів [14] у наближенні закону Рауля [13]¹ через застосування рівняння Клайперона-Клаузіуса [8]. В такому випадку вказана різниця температур δT визначається молярною часткою (концентрацією) розчинника x_ν (водяної пари) у розчині (рідина) при означеній (відомій) питомій ентальпії Δh_{vap} випаровування.

Аналогічні міркування при розгляді процесів конденсації ведуть до протилежного висновку (коли $\delta T < 0$ — переохолоджена водяна пара, див. Рис.2 – права гілка метастабільної області), який цілком узгоджується з описаними наближеними методиками оцінки явищ вторгнення [15].

Якщо стан термодинамічної рівноваги між рідкою і газовою фазами в околі критичної температури ($T \sim T_C$) (Рис.2) при фазовому переході другого роду (коли змінюється структура або симетрія матеріалу) може бути наближено описаний за допомогою означення критичних індексів або параметра порядку [11], то при фазовому переході першого роду або фазовому перетворенні ($T < T_C$) (необхідною умовою якого є існування межі розмежування фаз) можна лише констатувати, що у внутрішній (див. Рис.2, не заповнена або пуста область між двома спінодалями) термодинамічна система перебуває у змішаному (флуктуаційному) стані, коли молярний об'єм рідини ν у випадку двокомпонентної (рідини і сухого повітря) суміші $\nu = y_l \nu_l + y_a \nu_a$ ($y_l + y_a = 1$), де ν_α і y_α , $\alpha = \{l, a\}$ — молярні об'єми і частки рідини (l) і газу (a) у рідкій фазі відповідно.

При розгляді фазових перетворень (які не супроводжуються зміною структури матеріалу) характерним є те, що інтенсивність випаровування або конденсації у приповерхневому шарі розмежування фаз визначається величиною дифузійних потоків [8] компонент. Такі дифузійні потоки у стані динамічної

¹Це означає, що $p_\alpha = x_\alpha P_\alpha^{vap}$, де $\alpha = \{\nu, a\}$ є парціальним тиском α - компоненти над поверхнею рідини при заданому рівноважному тиску P_α^{vap} насиченої пари для цієї компоненти. Тоді, оскільки за законом Дальтона [12] $P_G = p_\nu + p_a$, отримуємо наближено: $P_G = x_\nu p_{vs}(T) + (1 - x_\nu)(P_S - p_{vs}(T))$, де $p_{vs}(T)$ - тиск насиченої водяної пари при заданій температурі T , P_G - значення тиску у газовій суміші.

рівноваги, коли товщину приповерхневого шару ($\delta l > 0$) зробити нескінченно малою, визначають рівноважний (механічний або енергетичний) стан міжфазної поверхні.

Необхідно зазначити (див.Рис.1), що рідка (I) і газова (II) фази поблизу приповерхневого шару (поза межами області змішування) перебувають у неідеальному стані, тому не можуть моделюватися простими рівняннями, які відображають відомі співвідношення між тиском і густиною кожної фази. Це винятково стосується газової фази, стан якої на поверхні розмежування фаз не описується рівнянням ідеального газу.

В такому випадку залишається можливим використовувати додаткові співвідношення, які задають характер міжфазної взаємодії [8], зокрема рівняння Юнга-Лапласа (коли $P_C = 2\sigma/r$, де P_C — капілярний тиск, r - усереднена кривизна меніску між рідиною і газом, σ — коефіцієнт поверхневого натягу) і тривіальну залежність ($dP_L = dP_G - dP_C$, де P_L і P_G — значення тисків у рідкій і газовій фазах на межі розділу фаз) між спостережуваним (макроскопічними) значеннями тисків у приповерхневому шарі.

Підсумовуючи описані вище фізичні ефекти і явища, які супроводжують процес фазового перетворення, приходимо до висновку, що рівноважний статичний (макроскопічний) термодинамічний стан між рідкою (I) і газовою (II) фазами (Рис.1) може реалізуватися при зазначеній температурі термостату T_S лише при умові $dP_L = 0$, коли рідка фаза є не рухомою. Це означає, що на міжфазній поверхні фіксується постійне значення тиску $P_S \equiv P_L = \langle P_G^s \rangle$, де $\langle P_G^s \rangle$ — значення рівноважного тиску насичення у газовій фазі при плоскій ($P_C = 0$) поверхні розмежування (меніска) між рідиною і газом [15].

З точки зору мікроскопічного підходу можемо констатувати, що у приповерхневому шарі реалізуються сукупність мікростанів (флуктуацій молярного об'єму [16,17]), які пов'язані з молекулярним механізмом змішування фаз, внаслідок яких взаємодіюча двофазна і, в загальному випадку, багатокомпонентна система з часом приходять у стан термодинамічної (статичної) рівноваги, який характеризується постійним значенням тиску P_S , як вимірюваної або спостережуваної величини (тобто задовільняється умова ергодичності системи).

Нажаль, автору статті не відомі методи або принципи означення внутрішньої енергії двофазної (багатокомпонентної) взаємодіючої термодинамічної системи, яка знаходиться в умовах фазового перетворення, оскільки властивості приповерхневого шару в області флуктуацій молярного об'єму (при змішуванні фаз) є недостатньо дослідженими або практично відсутніми. Таким чином енергетичний стан приповерхневого шару під час фазового перетворення (випаровування або конденсації) є невизначеним і методи класичної статистичної фізики [18] не можуть бути застосованими до опису фізичних процесів таких термодинамічних систем. В цьому випадку рівноважний термодинамічний стан

системи може бути означеним лише за допомогою ймовірністних (стохастичних) [19] методів статистичної фізики, якщо відомі функції густини розподілу досліджуваних макроскопічних величин (в даному випадку тиску P_S суміші у поверхневому шарі) за екстенсивними змінними (молярними частками компонент рідини або газової суміші) при постійних значеннях (зокрема, рівноважної температури T_S поверхні) основних (інтенсивних) змінних (а саме x_v — молярної частки або концентрації водяної пари у двокомпонентній пароповітряній суміші) термодинамічної системи.

Такий метод опису рівноважного стану термодинамічних систем був продемонстрований автором статті [20] на прикладі двокомпонентної взаємодіючої суміші водяної пари і сухого повітря згідно принципу максимуму інформаційної ентропії. Особливості методу полягають у знаходженні рівноважного розподілу неперервної спостережуваної величини методами функціонального інтегрування у скінченному просторі термодинамічних змінних, при якому розраховані за відомими співвідношеннями усереднені фізичні величини співпадають із спостережуваними (макроскопічними) значеннями. Оскільки це не є основний предмет досліджень, описана автором статті [20] методика розрахунку статистичної суми термодинамічної системи розглядається у даній статті частково, тобто пропонується загальний вигляд виразу для функції густини розподілу значень поверхневого тиску P_S від концентрації (молярної частки x_v водяної пари) вологи у газовій (двокомпонентній) суміші при стаціонарній (фіксованій) температурі T_S фазового перетворення. Пошук рівноважного розподілу згідно описаних у статті [20] методів екстремуму функціонального інтегрування не здійснюється.

При нагоді, у наступних статтях, може бути розглянутим і описаним повний (рівноважний) розв'язок розглядуваної (нетрадиційної або некласичної) у просторі неперервних значень термодинамічних змінних статистичної задачі з огляду на обмеження у кількості сторінок в даній публікації.

2. Термодинамічна рівновага між рідиною та двокомпонентною пароповітряною сумішшю у квазікласичному наближенні при випаровуванні

Прості не взаємодіючі фази або компоненти. Для рідини та компонент сухого повітря і водяної пари у при поверхневому шарі (Рис.1) можемо використати відомі [14] співвідношення для питомих значень хімічного потенціалу

$$\mu_L(T, P_L) = \mu_L^0(T, P_L) \quad \mu_\sigma(T_\sigma, p_\sigma; x_\sigma) = \mu_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma) + \frac{RT}{M_\sigma} \ln[x_\sigma], \quad (1)$$

де $\mu_\sigma^0(T, p_\sigma)$ — приведені до одиниці маси при поверхневому шару ($\delta l \ll \Delta L$) хімічні потенціали рідини (L - індекс) та σ -компоненти пароповітряної суміші, $\sigma = \{a, v\}$ — індекс, який визначає сухе повітря (a) або водяну пару (v)

відповідно, M_σ — молярна маса чистої компоненти, T — термодинамічна температура, R — універсальна газова стала.

В умовах квазікласичного (рівноважного) процесу для диференціалів зазначених вище хімічних потенціалів рідкої фази μ_L^0 та компонент пароповітряної суміші μ_σ^0 , $\sigma = \{v, a\}$ маємо [14] вирази

$$\begin{aligned} d\mu_L^0(T, P_L) &= -s_\sigma^0(T, P_L)dT + (1/\rho_L)dP_L \\ d\mu_\sigma^0(T, p_\sigma) &= -s_\sigma^0(T, p_\sigma)dT + (1/\rho_\sigma)dp_\sigma \end{aligned} \quad (2)$$

де $s_L^0(T, P_L)$ і $s_\sigma^0(T, p_\sigma)$, $\sigma = \{v, a\}$ - питомі ентропії нестисливої рідкої L -фази та σ -компонент суміші, $\rho_\sigma = M_\sigma p_\sigma / RT$ — густина σ -компоненти ($P_G = p_a + p_v$ - закон Дальтона [14], тут P_G — значення тиску у пароповітряній газовій суміші, а p_σ - парціальний тиск компоненти).

Ідеальне змішування компонент пароповітряної суміші. У випадку ідеального змішування [14] компонент суміші, коли виконується закон збереження $x_v + x_a = 1$ кількості речовини (тут $x_\sigma = p_\sigma / P_G$ — молярна частка σ -компоненти), маємо

$$\mu_{mix}(T, P_G) = \sum_\sigma x_\sigma \mu_\sigma(T, p_\sigma; x_\sigma),$$

тут $P_G = \{p_a, p_v\}$ — узагальнене позначення парціальних тисків компонент суміші, звідки отримуємо

$$d\mu_{mix} = \sum_\sigma x_\sigma d\mu_\sigma(T, p_\sigma; x_\sigma) + \sum_\sigma \mu_\sigma(T, p_\sigma; x_\sigma) dx_\sigma. \quad (3)$$

Згідно умов фазової рівноваги [14] маємо $\sum_\sigma \mu_\sigma^0(T, p_\sigma) dx_\sigma = 0$, тому у співвідношенні (3) $\sum_\sigma \mu_\sigma(T, p_\sigma; x_\sigma) dx_\sigma = RT \sum_\sigma \frac{1}{M_\sigma} \ln[x_\sigma] dx_\sigma$, тоді отримуємо

$$\begin{aligned} d\mu_{mix}(T, P_G) &= \sum_\sigma x_\sigma d\mu_\sigma^0(T, p_\sigma) + \\ &+ RT \left\{ \left[\sum_\sigma \frac{x_\sigma}{M_\sigma} \ln[x_\sigma] \right] \frac{dT}{T} + \sum_\sigma \left[\frac{1}{M_\sigma} (1 + \ln[x_\sigma]) \right] dx_\sigma \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

тут $d\mu_\sigma^0(T, p_\sigma)$ є диференціал хімічного потенціалу σ -компоненти суміші означений згідно співвідношення (2).

Вирази для диференціалів хімічного потенціалу рідини μ_L ($\alpha = L$) (див.спів. (1) та (2)) і взаємодіючої пароповітряної суміші μ_{mix} (4) можна подати у більш виваженій формі

$$d\mu_L(T, P_L) = \frac{RT}{\langle M \rangle} \left\{ -\frac{\langle M \rangle}{R} s_L^0(T, P_L) \frac{dT}{T} + \frac{\langle \rho_G \rangle}{\rho_L} \frac{dP_L}{P_G} \right\}, \quad (5)$$

також

$$d\mu_{mix}(T, P_G) = \frac{RT}{\langle M \rangle} \left\{ -\frac{\langle M \rangle}{R} \sum_{\alpha} x_{\alpha} s_{\alpha}^0(T, P_{\alpha}) \frac{dT}{T} + \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \frac{dp_{\alpha}}{p_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \text{Ln}[x_{\alpha}] \frac{dT}{T} + \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} (1 + \text{Ln}[x_{\alpha}]) dx_{\alpha} \right\}, \quad (6)$$

тут $\langle \rho_G \rangle = P_G \langle M \rangle / RT$ — середня густина пароповітряної суміші при загальному суміші тиску P_G , $\langle M \rangle = M_v M_a / (M_v + M_a)$ — усереднена молярна маса.

Квазікласичне наближення. В умовах квазістатичного (рівноважного) процесу маємо

$$d\mu_L(T, P_L) = d\mu_{mix}(T, P_G).$$

Тому, прирівнюючи вирази (5) і (6) між собою, отримуємо

$$\langle M \rangle \left\{ \frac{\langle r \rangle}{RT} + \frac{1}{M_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + \frac{\langle \rho_G \rangle}{\rho_L} \frac{dP_L}{P_G} - \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \frac{dp_{\alpha}}{p_{\alpha}} - \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} (1 + \text{Ln}[x_{\alpha}]) \right\} dx_{\alpha} = 0$$

тут $\sum_{\alpha} x_{\alpha} s_{\alpha}^0(T, P_{\alpha}) - s_L^0(T, P_L) \cong crf \langle \lambda \rangle / T$, де $\langle \lambda \rangle$ — прихована (питома) теплота випаровування [1]², а $M_{eff} = -1 / \sum_{\alpha} (x_{\alpha} \text{Ln}[x_{\alpha}] / M_{\alpha})$ — означена автором статті ефективна молярна маса (додатньо визначена функція x_{α} молярної частки компонент суміші, див. Рис. 3).

² Слід зауважити, що crf - корекційний фактор, який вибирається згідно критерію максимального співпадіння парціального тиску насиченої водяної пари за співвідношенням

$$p_{vs}(T) = p_{vs}(T_{Cr2}) \text{Exp} \left[-crf \frac{\langle M \rangle \langle \lambda \rangle}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cr2}} \right) \right]$$

з встановленою експериментально температурною залежністю $p_{vs}(T)$ [див. <https://www.ashrae.org - HandBook 2017 HandBook-Fundamentals>] в досліджуваному інтервалі зміни T_{Cr1} та T_{Cr2} значень температур ($T_{Cr1} < T \leq T_{Cr2}$) (тут T_{Cr1} і T_{Cr2} - температури кристалізації та кипіння води відповідно). Тоді $\langle r \rangle = crf \langle \lambda \rangle$ - прихована (питома) теплота випаровування у нових позначеннях ($crf = 1.72$).

З останнього рівняння отримуємо співвідношення

$$\frac{1}{\rho_L} dP_L = - \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{M_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + \frac{RT}{\langle M \rangle} \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \frac{dp_{\alpha}}{p_{\alpha}} - \frac{RT}{\langle M \rangle} d \left[\frac{\langle M \rangle}{M_{eff}} \right],$$

де P_L і ρ_L — значення тиску і густина у рідкій фазі відповідно, тут

$$d \left[\frac{\langle M \rangle}{M_{eff}} \right] = - \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} (1 + Ln[x_{\alpha}]) dx_{\alpha}.$$

Далі, відповідно до закону Дальтона [14], покладемо $p_{\alpha} = x_{\alpha} P_G$ (нехтуємо фактором розширення), тоді $dp_{\alpha} = P_G dx_{\alpha} + x_{\alpha} dP_G$. Звідси отримуємо

$$\sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \frac{dp_{\alpha}}{p_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} dx_{\alpha} + \left(\sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \right) \frac{dP_G}{P_G}.$$

Беручи до уваги, що

$$d \left[\frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} \right] - \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} dx_{\alpha} = -2 \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} \left(1 + \frac{1}{2} Ln[x_{\alpha}] \right) dx_{\alpha}$$

Отримуємо остаточно вираз

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_L} dP_L = & - \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{M_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + \frac{RT}{\langle M \rangle} \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} x_{\alpha} \frac{dP_G}{P_G} + \\ & + 2 \frac{RT}{\langle M \rangle} \sum_{\alpha} \frac{\langle M \rangle}{M_{\alpha}} \left(1 + \frac{1}{2} Ln[x_{\alpha}] \right) dx_{\alpha} \end{aligned} \quad (7)$$

Основний зміст даного співвідношення описаний в наступних розділах статті.

3. Нормовані ефективна, лінійна питома та узагальнена молярні маси двохкомпонентної газової суміші

Це є загальновідомий факт [14], що густина двохкомпонентної газової фази у стані ідеального змішування $\rho_G = P_G M_G / RT$, де $M_G = x_v M_v + x_a M_a$ ($x_v + x_a = 1$) — лінійна (питома) відносно молярних часток x_{α} і мас M_{α} компонент суміші водяної пари (v) і сухого повітря (a) молярна маса суміші.

Для реальних (взаємодіючих) сумішей такий закон змішування не виконується. Це безпосередньо слідує з виразу (7) для означеної вище ефективної молярної маси

$$M_{eff} = -1 / [x_v Ln[x_v] / M_v + (1 - x_v) Ln[1 - x_v] / M_a], \quad (8)$$

де $x_a = 1 - x_v$ — молярна частка сухого повітря. Залежність $1/M_{eff}$ від молярної частки водяної пари x_v відображено на Рис.3, звідки слідує, що дану додатньо визначену величину ($M_{eff} \geq 0$) можна розглядати, як суперпозицію двох складових: $M_{eff} = M_{eff}^{(L)} + M_{eff}^{(R)}$, де $M_{eff}^{(L)} = -1/[x_v \text{Ln}[x_v]/M_v]$ і $M_{eff}^{(R)} = -1/[(1-x_v)\text{Ln}[1-x_v]/M_a]$ — незалежні доданки у розглянутому (8) співвідношенні.

Слід зазначити, що прозорий фізичний зміст мають лише відношення $\langle M \rangle / M_{eff}^{(L)}$ і $\langle M \rangle / M_{eff}^{(R)}$, де $\langle M \rangle = (1/M_v + 1/M_a)^{-1} = M_v M_a / (M_v + M_a)$ — усереднена молярна маса двокомпонентної суміші. Тоді $\langle M \rangle / M_{eff}^{(L)} = -[1/(\kappa + 1)]x_v \text{Ln}[x_v]$ і $\langle M \rangle / M_{eff}^{(R)} = -[\kappa/(\kappa + 1)](1-x_v)\text{Ln}[1-x_v]$ визначають обернені частки водяної пари і сухого повітря у змішаному стані двокомпонентної неідеальної суміші (тут $\kappa = M_v / M_a < 1$ — відношення молярних мас компонент). Зокрема, коли $x_v = x_a = 1/2$ отримуємо $\langle M \rangle / M_{eff} = -(1/2)\text{Ln}[1/2]$. Тому, при таких умовах, доцільно розглянути нормовані (приведені) молярні маси \bar{M}_v і \bar{M}_a згідно означених автором статті співвідношень

$$\bar{M}_v = -\frac{1}{4}c \text{Ln}\left[\frac{1}{2}\right] \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2\kappa}\right)M_v, \quad \bar{M}_a = -\frac{1}{4}c \text{Ln}\left[\frac{1}{2}\right] \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\kappa\right)M_a, \quad (9)$$

де c — константа, яку необхідно визначати експериментальними методами (надалі умовно покладемо $c \equiv e$, тут e — показник експоненти). Такі молярні маси відображають однаковий (пропорційний) вміст компонент у взаємодіючій газовій (гетерогенній) суміші.

Доцільність розгляду вказаних (постійних) величин може бути обґрунтована (Рис. 4) з наступних міркувань. Нехай $\tilde{M}_a = (1/2)c M_v M_a / M_{eff}^{(L)}$ (де $-(1/4)c M_a \text{Ln}[1/2]$ — рівноважне значення молярної маси сухого повітря, див. Рис. 4 суцільна лінія (I)) і $\tilde{M}_v = (1/2)c M_v M_a / M_{eff}^{(R)}$ (де $-(1/4)c M_v \text{Ln}[1/2]$ — рівноважне значення молярної маси водяної пари, див.

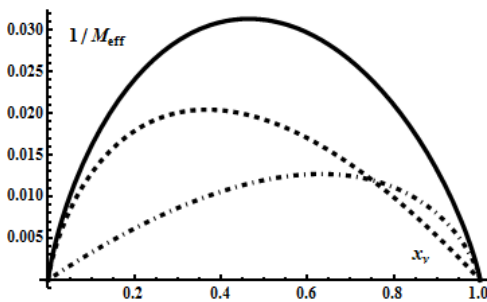


Рис.3. Обернений вираз для ефективної молярної маси $1/M_{eff}$ суміші - суцільна лінія, як сума двох складових: $1/M_{eff}^{(L)}$ - штрихована і $1/M_{eff}^{(R)}$ - штрих пунктирна лінії

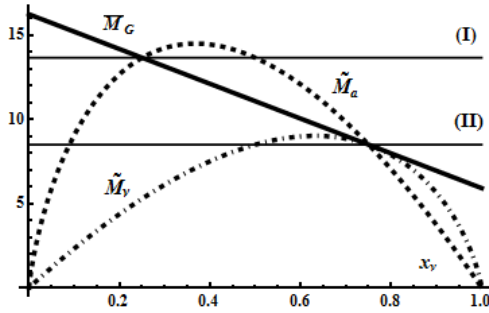


Рис. 4. Графічне зображення методу лінеаризації \bar{M}_G ефективної M_{eff} молярної маси суміші

Рис. 4 суцільна лінія (II)) є молярними масами компонент з врахуванням розподілу останніх у змішаних газовій і рідкій фазах.

Тоді перетин рівноважних значень (Рис.4 паралельних кривих (I) і (II)) з розподіленими молярними масами \tilde{M}_a і \tilde{M}_v компонент суміші дає можливість означити лінійну (питому) молярну масу $\bar{M}_G = \bar{M}_v x_v + \bar{M}_a (1 - x_v)$ суміші згідно попередньо розглянутої, як для випадку ідеальної (не взаємодіючої) системи (див. Рис.4, похила лінія), де \bar{M}_v і \bar{M}_a є означені за співвідношенням (9) константи. Лише в такий спосіб молярну масу взаємодіючої (бінарної) суміші можемо описати наближеним (лінійним) співвідношенням.

У авторській статті [20] показано, що рівноважний стан двокомпонентної суміші реалізується при умові $x_v = x_a = 1/2$ (Рис.5).

Позначимо через $\delta_x \in [0, \pm 1/2]$ однаково віддалені відхилення від рівноважної частки вологи в суміші у позиціях $x_v^* = 1/2 + \delta_x$ та $x_a^* = 1/2 - \delta_x$ ($x_v^* + x_a^* = 1$). Тоді вираз для ефективної молярної маси M_{eff} при заміні $M_v \rightarrow \bar{M}_v$ і $M_a \rightarrow \bar{M}_a$ молярних мас згідно співвідношення (8) матиме наступний вигляд

$$\bar{M}_{eff} = -1 / \left[(1/2 + \delta_x) \text{Ln}[1/2 + \delta_x] / \bar{M}_v + (1/2 - \delta_x) \text{Ln}[1/2 - \delta_x] / \bar{M}_a \right]. \quad (10)$$

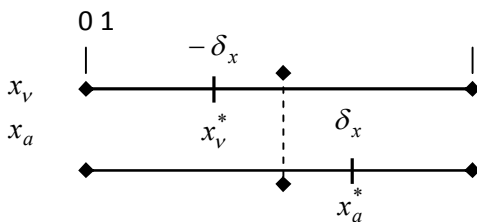


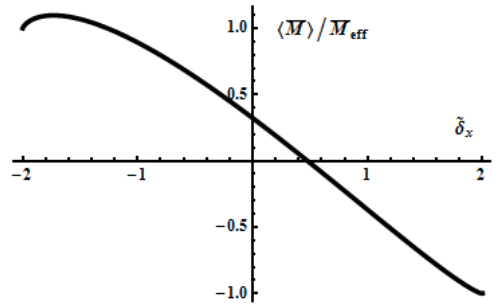
Рис.5. Перехід від молярних часток компонент x_v^* і x_a^* до відхилення δ_x останніх від рівноважного ($\delta_x = 0$) значення.

Інтегруючи дане співвідношення при заміні $\delta_x \rightarrow \tilde{\delta}_x / 4$, коли $x_v^* = 1/2(1 + \tilde{\delta}_x / 2)$ і $x_a^* = 1/2(1 - \tilde{\delta}_x / 2)$, де $\tilde{\delta}_x \in [0, \pm 2]$ інтервал можливих значень параметра $\tilde{\delta}_x$, отримуємо

$$\bar{M}_{eff}^* = -1 / \left[\frac{\tilde{\delta}_x}{2} \left(\frac{1}{M_v} + \frac{1}{M_a} \right) + \frac{1}{M_v} \left(1 + \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \text{Ln} \left[\frac{1}{2} (1 + \tilde{\delta}_x) \right] - \frac{1}{M_a} \left(1 - \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \text{Ln} \left[\frac{1}{2} (1 - \tilde{\delta}_x) \right] \right] \quad (11)$$

Дане співвідношення визначає узагальнену ефективну M_{eff}^* молярну масу, властивості якої (а саме безрозмірне $\langle \bar{M} \rangle / M_{eff}^*$ відношення) відображено графічно (Рис.6).

Рис.6. Безрозмірне $\langle \bar{M} \rangle / M_{eff}^*$ відношення, як функція відхилення молярної частки компонент $\tilde{\delta}_x \in (-2, 2)$ від рівноважного ($\tilde{\delta}_x = 0$) значення



Надалі, оскільки властивості двокомпонентної реальної суміші у при поверхневому шарі товщиною $\delta l \ll \Delta L$ (Рис.1) в умовах фазового перетворення не є достатньо експериментально висвітленими з точки зору молярного вмісту компонент (води або сухого повітря), у отриманих вище рівноважних термодинамічних співвідношеннях здійснимо заміну визначених при нормальних умовах $M_v = 18.015$ (kg/kmol) і $M_a = 28.965$ (kg/kmol) молярних мас компонент суміші отриманими згідно попередніх міркувань рівноважними \bar{M}_v і \bar{M}_a (коли $x_v^* = x_a^* = 1/2$ або $\tilde{\delta}_x = 0$) постійними термодинамічними аналогами.

4. Теоретичний опис рівноважного стану між рідиною та взаємодіючою двокомпонентною газовою сумішшю. Дифузійні наближення

З огляду на означення у попередньому розділі молярних мас бінарної взаємодіючої суміші і прийнятих до уваги замін змінних здійснимо аналітичні (еквівалентні) перетворення у виразі (7) для диференціалу тиску P_L у рідкій фазі, який у стані термодинамічної рівноваги при постійній температурі фазового перетворення T_S між рідиною і двокомпонентною газовою сумішшю співпадає з рівноважним тиском P_S (тобто $P_L \rightarrow P_S$, коли $T \rightarrow T_S$) на поверхні розмежування фаз. Для цього (див.Рис.5) при умові $x_v^* + x_a^* = 1$ збереження

кількості речовини у виразі (7) здійснимо заміну $x_\alpha \rightarrow x_\alpha^*$, коли $x_\alpha^* = 1/2 \pm \delta_x$, де $\alpha = \{v, a\}$ — індекс компоненти газової суміші.

Тоді

$$\sum_\alpha \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_\alpha} x_\alpha^* = \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_v} x_v^* + \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_a} x_a^* = \frac{1}{2} + \langle \bar{M} \rangle \left(\frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_a} \right) \delta_x.$$

Оскільки $\frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_a} = \frac{\bar{M}_a - \bar{M}_v}{\bar{M}_v \bar{M}_a}$ (тут $\langle \bar{M} \rangle = \frac{\bar{M}_v \bar{M}_a}{\bar{M}_v + \bar{M}_a}$), також

$$\langle \bar{M} \rangle \left(\frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_a} \right) = \frac{\bar{M}_a - \bar{M}_v}{\bar{M}_v + \bar{M}_a} = \frac{1 - \bar{M}_v / \bar{M}_a}{1 + \bar{M}_v / \bar{M}_a},$$

Отримуємо

$$\sum_\alpha \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_\alpha} x_\alpha^* = \frac{1}{2} + \frac{1 - \bar{\kappa}}{1 + \bar{\kappa}}, \quad (12)$$

де $\bar{\kappa} = \bar{M}_v / \bar{M}_a$ — відношення молярних мас компонент газової фази ($\bar{M}_v < \bar{M}_a$) у змішаному стані.

Далі, у виразі (7) здійснимо перетворення

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_\alpha} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln}[x_\alpha^*] \right) dx_\alpha^* = \\ = \left\{ \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_v} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} + \delta_x \right] \right) - \frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_a} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} - \delta_x \right] \right) \right\} d\delta_x, \end{aligned} \quad (13)$$

оскільки $dx_v^* = d\delta_x$ і $dx_a^* = -d\delta_x$ згідно прийнятих позначень.

Таким чином згідно описаних вище (12) і (13) перетворень співвідношення (7) можемо записати у еквівалентній формі

$$\begin{aligned} \frac{\langle \rho_G \rangle}{\rho_L} dP_L = -\langle \rho_G \rangle \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{\bar{M}_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1-\kappa}{1+\kappa} \delta_x \right\} dP_G \\ + 2P_G \langle \bar{M} \rangle \left\{ \frac{1}{\bar{M}_v} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} + \delta_x \right] \right) - \frac{1}{\bar{M}_a} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} - \delta_x \right] \right) \right\} d\delta_x, \end{aligned} \quad (14)$$

де $\langle \rho_G \rangle = P_G \langle M \rangle / RT$ — густина суміші сухого повітря і водяної пари у змішаному (рівноважному) стані при тиску P_G , який є спільним множником у проаналізованому співвідношенні.

З рівняння (14) слідує, що доцільно зробити заміну $\tilde{\delta}_x \rightarrow \delta_x / 4$, тоді позначимо $\tilde{P}_G = P_G / 2$. Така заміна змінних має зміст, оскільки, як показано у

публікації [20], в стані локальної рівноваги $p_v = p_a = \tilde{P}_G$, отже \tilde{P}_G слід інтерпретувати, як рівноважний парціальний тиск компонент, а $\bar{\delta}_x$ як відповідне відхилення від рівноважного ($x_v^* = x_a^* = 1/2$) значення молярної частки компоненти у бінарній газовій суміші.

Тоді частина останнього доданку у співвідношенні (14) матиме вигляд

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\bar{M}_v} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \right] \right) - \frac{1}{\bar{M}_a} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \right] \right) \right] d\bar{\delta}_x = \\ = -d \left[\frac{1}{\bar{M}_{eff}} \right] + \sum_{\alpha} \frac{1}{\bar{M}_{\alpha}} dx_{\alpha}^* \end{aligned}$$

Оскільки дифузія водяної пари при випаровуванні з міжфазної поверхні відбувається у висхідному напрямку (при відсутності ефектів проникнення компоненти сухого повітря у рідку фазу), на думку автора статті, доцільно у зазначеному виразі вибрати знак «+» у подібних (згрупованих) доданках, тоді $dx_a^* = dx_v^*$. Таке припущення означає, що закон збереження кількості речовини ($x_v^* + x_a^* = 1$) не виконується на межі поверхні змішування фаз товщиною $\delta l \ll L$ (Рис.1) при розглядуваному фазовому перетворенні. Схожі міркування також впливають із закону дифузії Стефана-Максвелла [22] у випадку, коли $x_a J_v + x_v J_a = 0$ ($dx_a/dt = 0$, $\alpha = \{v, a\}$, де J_{α} — значення потоків відповідних компонент суміші). Тоді константу подібності потоків суміші, тобто відношення J_v/J_a (згідно прийнятих наближень рівна одиничному значенню), слід шукати експериментальними методами досліджень.

В такий спосіб можемо означити ефективну молярну масу \bar{M}_{eff}^* суміші (Рис.6) при заданому (стаціонарному) дифузійному процесі

$$\begin{aligned} \bar{M}_{eff}^* = -1 / \left(\frac{\tilde{\delta}_x}{2} \left(\frac{1}{\bar{M}_v} + \frac{1}{\bar{M}_a} \right) + \frac{1}{\bar{M}_v} \left(1 + \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \text{Ln} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{\bar{M}_a} \left(1 - \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \text{Ln} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \right] \right) \end{aligned} \quad (15)$$

для якої диференціал оберненого виразу рівний додатньо визначеній (знак «+») сумі (див.спів. (10) і (11)) подібних доданків, тобто

$$d \left[\frac{1}{\bar{M}_{eff}^*} \right] = - \left\{ \frac{1}{\bar{M}_v} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \right] \right) + \frac{1}{\bar{M}_a} \left(1 + \frac{1}{2} \text{Ln} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right) \right] \right) \right\}.$$

Враховуючи описані вище наближення і заміни змінних, остаточний вираз для опису стану статичної рівноваги між рідкою і газовою (двокомпонентною) фазами згідно співвідношення (14) запишемо у приведеному вигляді

$$\frac{\langle \tilde{\rho}_G \rangle}{\rho_L} dP_L = -\frac{\tilde{P}_G \langle \bar{M} \rangle}{RT} \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{\bar{M}_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1-\bar{\kappa}}{1+\bar{\kappa}} \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right] d\tilde{P}_G - \frac{1}{2} \tilde{P}_G d \left[\frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_{eff}^*} \right] \quad (16)$$

де $\langle \tilde{\rho}_G \rangle = \tilde{P}_G \langle \bar{M} \rangle / RT$ - рівноважна густина двокомпонентної взаємодіючої суміші з усередненою молярною масою $\langle \bar{M} \rangle$, яка визначається статичним (рівноважним) значенням тиску \tilde{P}_G .

5. Моделювання властивостей бінарної суміші сухого повітря і водяної пари при фазових перетвореннях. Рівняння стану.

Означимо приведені до відношення густин у газовій і рідкій фазах фізичні величини диференціалів статичного тиску \bar{P}_G у бінарній газовій суміші

$$d\bar{P}_G \equiv \frac{\langle \tilde{\rho}_G \rangle}{\rho_L} dP_G = -\frac{\tilde{P}_G \langle \bar{M} \rangle}{RT} \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{\bar{M}_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} - \frac{1}{2} \tilde{P}_G d \left[\frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_{eff}^*} \right], \quad (17)$$

і капілярного тиску \bar{P}_C , який пов'язаний

$$d\bar{P}_C \equiv \frac{\langle \tilde{\rho}_G \rangle}{\rho_L} dP_C = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1-\bar{\kappa}}{1+\bar{\kappa}} \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right\} d\tilde{P}_G \quad (18)$$

із викривленням меніску (кривизною) граничної (коли товщина при поверхневого шару $\delta_l > 0$) поверхні розділу фаз.

Тоді, якщо покласти $d\bar{P}_L \equiv [\langle \tilde{\rho}_G \rangle / \rho_L] dP_L$, співвідношення (16) набуває прозорого змісту, а саме

$$d\bar{P}_L = d\bar{P}_G - d\bar{P}_C, \quad (19)$$

тобто, описує баланс приведених значень тисків (напружень) на міжфазній поверхні.

Механічну умову статичної рівноваги між рідкою та газовою фазами можемо описати за допомогою співвідношення

$$d\bar{P}_S \equiv d\bar{P}_L = \frac{\langle \tilde{\rho}_G \rangle}{\rho_L} dP_L = 0, \quad (20)$$

де $d\bar{P}_S \equiv [\langle \tilde{\rho}_G \rangle / \rho_L] dP_S$ — диференціал рівноважного значення приведенного тиску при поверхні розмежування фаз в умовах фазового перетворення.

З співвідношення (20) безпосередньо слідує рівняння стану взаємодіючої (бінарної) суміші у розглянутих (Рис.1) стаціонарних рівноважних термодинамічних умовах

$$\left\{1 + \frac{1 - \bar{\kappa}}{1 + \bar{\kappa}} \delta_x\right\} \frac{dP_G}{P_G} = \frac{2\langle \bar{M} \rangle}{RT} \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{\bar{M}_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + d \left[\frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_{eff}^*} \right]. \quad (21)$$

Рівняння стану (21) можна отримати також виходячи з інших міркувань. Оскільки у стані локальної термодинамічної рівноваги $P_G \rightarrow \tilde{P}_G = \frac{1}{2} P_G$ ($P_L \rightarrow P_S$) і при $\tilde{\delta}_x \rightarrow 0$, маємо $\langle \bar{M} \rangle / \bar{M}_{eff}^* = -[(1 - \bar{\kappa}) / (1 + \bar{\kappa})] \text{Ln}[1/2]$ (див.Рис.6, $\tilde{\delta}_x = 0$), з рівняння балансу тисків (19), коли $T \rightarrow T_S$ слідує $d\bar{P}_S / \tilde{P}_G = d\bar{P}_G / \tilde{P}_G + d\bar{P}_C / \tilde{P}_G \cong df_p / f_p$. [20], де f_p — функція розподілу спостережуваної (неперервної) величини (в даному випадку статичного рівноважного тиску P_S при поверхні розділу фаз), залежність якої від термодинамічних змінних (параметрів) взаємодіючої двокомпонентної суміші отримуємо згідно співвідношень (17) і (18). Тоді

$$\frac{df_p}{f_p} = -\frac{2\langle \bar{M} \rangle}{RT} \left\{ \langle r \rangle + \frac{RT}{\bar{M}_{eff}} \right\} \frac{dT}{T} + \left\{ 1 + \frac{1 - \bar{\kappa}}{1 + \bar{\kappa}} \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right\} \frac{dP_G}{P_G} - d \left[\frac{\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_{eff}^*} \right], \quad (22)$$

тут \bar{M}_{eff}^* — означена згідно рівняння (15) ефективна молярна маса двокомпонентної суміші сухого повітря і водяної пари в умовах випаровування ($\tilde{\delta}_x \rightarrow 2$) або конденсації ($\tilde{\delta}_x \rightarrow -2$), як функція відхилення від рівноважного значення ($x_v^* = x_a^* = 1/2$ або $\tilde{\delta}_x = 0$) молярної частки компонент бінарної газової суміші.

В роботі [20] показано, що у стані близькому до локальної термодинамічної рівноваги, варіація інформаційної ентропії [19] за Шенноном для двокомпонентної газової суміші задовільняє принцип максимуму, тобто

$$\delta\sigma = -\delta \text{Ln}[f_p] = -\frac{df_p}{f_p} \cong -\frac{d\bar{P}_S}{\tilde{P}_G} = 0 \quad (23)$$

де $\langle P_S \rangle = \int f_p P_S d\Gamma$, тут $\Gamma = \{T, P_G, \tilde{\delta}_x\}$ необхідно розглядати, як теоретичне середнє, яке має фізичний зміст досліджуваного (вимірюваного) статичного значення тиску P_S бінарної взаємодіючої газової суміші при поверхні розділу фаз у скінченій області $\Delta\Gamma$ зміни рівноважних значень термодинамічних змінних (параметрів) відкритої системи лише у випадку, коли $f_p \rightarrow f_p^{eqv}$, де f_p^{eqv} —

рівноважний розподіл спостережуваної величин, який можна отримати з умови максимуму функціоналу Больцмана-Лагранджа-Шеннона [20].

Згідно співвідношень (22) та (23) приходимо до еквівалентного запису рівняння стану (21) взаємодіючої двохкомпонентної газової суміші при зазначених (Рис.1) рівноважних (статичних) термодинамічних умовах.

Інтегруючи рівняння стану (21) у відомих скінчених межах $\Delta\Gamma$ зміни термодинамічних змінних (параметрів) розглядуваної взаємодіючої термодинамічної системи, отримуємо відповідні інтегральні форми для опису процесів випаровування

$$\left\{1 + \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \frac{\tilde{\delta}_x}{2}\right\} \text{Ln} \left[\frac{P_G}{P_G^S(T_S)} \right] = \frac{2\langle \bar{M} \rangle}{RT} \langle r \rangle \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T} \right) - \frac{2\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_{eff}} \text{Ln} \left[\frac{T_S}{T} \right] +$$

$$-\langle \bar{M} \rangle \left(\frac{1}{\tilde{M}_{eff}^*} - \frac{1}{\bar{M}_{eff}^*} \right) \quad (24)$$

і конденсації

$$\left\{1 + \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \frac{\tilde{\delta}_x}{2}\right\} \text{Ln} \left[\frac{P_G^S(T_S)}{P_G} \right] = \frac{2\langle \bar{M} \rangle}{RT} \langle r \rangle \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right) - \frac{2\langle \bar{M} \rangle}{\bar{M}_{eff}} \text{Ln} \left[\frac{T}{T_S} \right] +$$

$$-\langle \bar{M} \rangle \left(\frac{1}{\bar{M}_{eff}^*} - \frac{1}{\tilde{M}_{eff}^*} \right) \quad (25)$$

де $\int_{\{eqv\}}^{\{cur\}} (1/P_G) dP_G = \text{Ln} [P_G / P_G^S(T_S)]$ у випадку випаровування, а

$\int_{\{cur\}}^{\{eqv\}} (1/P_G) dP_G = \text{Ln} [P_G^S(T_S) / P_G]$ у випадку конденсації, $P_G^S(T_S)$ — рівноважний

тиск насичення у газовій фазі, $\{eqv\}$ та $\{cur\}$ — відповідний набір досліджуваних або прогнозованих значень термодинамічних змінних.

В околі фіксованої температури T_{Cr2} кипіння (Рис.7) води маємо

$$\{eqv\} \equiv \{T_S \rightarrow T_{Cr2}, P_G^S(T_S) \rightarrow P_v^S(T_{Cr2}), \tilde{\delta}_x \rightarrow -2\} \text{ і } \langle \bar{M} \rangle / \tilde{M}_{eff}^* = 1,$$

тому рівняння стану (Рис.7) матиме вигляд

Позначення: P_G (Па) — тиск суміші, T (К) — термодинамічна температура, $\tilde{\delta}_x$ — відхилення молярних часток від рівноважного значення.

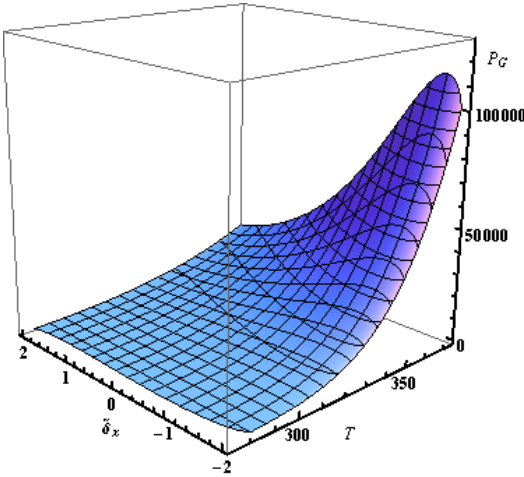


Рис. 7. Рівняння стану (26) у випадку випаровування

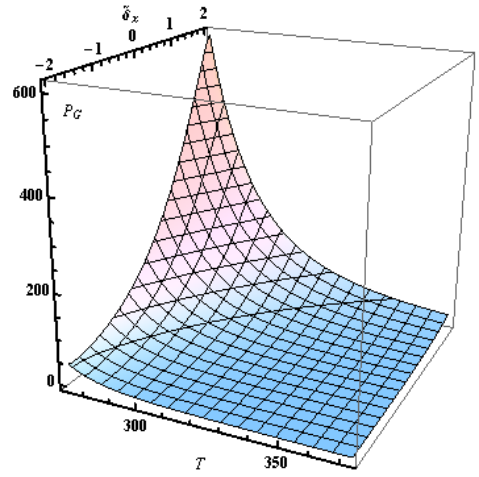


Рис. 8. Рівняння стану (27) у випадку конденсації

$$\left[\frac{P_G}{P_v^S(T_{Cr2})} \right]^{\left\{ 1 + \frac{1-\kappa}{1+\kappa} \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right\}} = \left[\frac{T}{T_{Cr2}} \right]^{\frac{2\langle \bar{M} \rangle}{M_{eff}}} \text{Exp} \left[-\frac{2\langle \bar{M} \rangle}{RT} \langle r \rangle \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cr2}} \right) \right] \text{Exp} \left[\langle \bar{M} \rangle \left(\frac{1}{M_{eff}^*} - 1 \right) \right] \quad (26)$$

В околі фіксованої температури T_{Cr1} кристалізації (Рис.8) води маємо

$$\{eqv\} \equiv \{T_S \rightarrow T_{Cr1}, P_G^S(T_S) \rightarrow P_v^S(T_{Cr1}), \tilde{\delta}_x \rightarrow -2\} \text{ і } \langle \bar{M} \rangle / \tilde{M}_{eff}^* = -1,$$

тому рівняння стану (Рис.8) матиме вигляд

$$\left[\frac{P_G}{P_v^S(T_{Cr1})} \right]^{\left\{ 1 + \frac{1-\kappa}{1+\kappa} \frac{\tilde{\delta}_x}{2} \right\}} = \left[\frac{T}{T_{Cr1}} \right]^{\frac{2\langle \bar{M} \rangle}{M_{eff}}} \text{Exp} \left[\frac{2\langle \bar{M} \rangle}{RT} \langle r \rangle \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cr1}} \right) \right] \text{Exp} \left[-\langle \bar{M} \rangle \left(\frac{1}{M_{eff}^*} + 1 \right) \right] \quad (27)$$

тут $P_v^S(T^*)$, де $T^* = \{T_{Cr1}, T_{Cr2}\}$ — тиск насиченої водяної пари при вибраних фіксованих значеннях ($T_{Cr1} \cong 273.15\text{K}$ і $T_{Cr2} = T_{Cr1} + 100\text{K}$) температури.

Слід зауважити, що у випадку конденсації (27) прийнято обернене $P_G / P_v^S(T_{Cr1})$ від зазначеного у рівнянні (25) відношення тисків у поточному P_G і рівноважному $P_v^S(T_{Cr1})$ станах, оскільки процес конденсації є протилежним до випаровування (тобто $\Delta h_{con} = -\Delta h_{vap}$, де Δh_α , $\alpha = \{vap, con\}$ — питомі ентальпії випаровування (*vap*) і конденсації (*con*) відповідно).

Висновки. Отримані згідно співвідношень (26) і (27) рівняння стану при випаровуванні (Рис.6) і конденсації (Рис.7) на поверхні розділу фаз слід інтерпретувати наступним чином. Нехай розглядувана термодинамічна система (двохкомпонентна неідеальна суміш водяної пари і сухого повітря при безпосередньому контакті з рідиною) в достатньо широкому інтервалі температур $T \in (T_{Cr1}, T_{Cr2})$ і молярних часток компонент $x_v^* = 1/2(1 + \tilde{\delta}_x/2)$ і $x_a^* = 1/2(1 - \tilde{\delta}_x/2)$, де $\tilde{\delta}_x \in (-2, 2)$ — відхилення від рівноважного значення $x_v^* = x_a^* = 1/2$, знаходиться у певному макроскопічному при температурі поверхні T_S стаціонарному або рівноважному (на мікроскопічному рівні — змішаному динамічному або флуктуаційному) стані при фіксованому значенні тиску P_S (відповідає нулю на приведених (Рис.7) і (Рис.8) графічних залежностях) поблизу граничної поверхні (Рис.1) фазового перетворення.

Тоді збільшенням значення рівноважної температури поверхні T_S (у границі $T \rightarrow T_{Cr2}$) можемо перевести поверхню розділу (Рис.1) між рідиною (I) і газом (II) (фазову поверхню) до стану розрідження або бульбашкового кипіння, коли значення рівноважного тиску поверхні P_S зростає на $\beta \times P_v^S(T_{Cr2})$ одиниць ($P_v^S(T_{Cr2}) \cong 101419\text{Pa}$), де $\beta \cong 1.13$ (див.Рис.7 – максимальний тиск при $\tilde{\delta}_x \cong -1.74$), а зменшенням такої температури (у границі $T \rightarrow T_{Cr1}$) до стану повної конденсації (насичення) вологою, коли значення поверхневого тиску P_S зменшується на $P_v^S(T_{Cr1})$ одиниць ($P_v^S(T_{Cr1}) \cong 611.2\text{Pa}$) (див.Рис.8 – враховано протилежний знак при числових значеннях поточного тиску).

Необхідно зауважити, що співвідношення (внесок) процесів випаровування або конденсації під час фазового перетворення між рідиною і газом можна коректно оцінити лише тоді, коли є чітко означеними умови фазової рівноваги. Такі умови будуть описаними автором статті у другій частині публікації.

Література

- [1] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B.E. The properties of gases&liquids. — New York: McGraw-Hill, 1987, 742p.
- [2] Штрауф Е. Ф. Молекулярная физика. — Ленинград-Москва: Гос. изд. техн.-теор. лит., 1949, 576с.

- [3] *Rowlinson J. S., Widom B.* Molecular theory of Capillarity. — Mineola-New York.: Dover publications, 1982, 357p.
- [4] *Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.* Transport Phenomena. — New York-Toronto: John Wiley&Sons, 2002, 914p.
- [5] *Jintao Z, Buxuan W, Xiaofeng P.* The effect of capillary pressure for concave liquid — vapor interface on interfacial evaporation // *Scien. In China (Series E)*. — 2001, Vol.44, No.6. — p.654-660.
- [6] *Wayner P. C.* Effect of Thin Film Heat Transfer on Meniscus Profile and Capillary Pressure // *AIAA Journal*. — 1979, Vol.17, No.7. — p.772-776.
- [7] *Kim I.Y., Wayne rP.C.* Shape of an Evaporating Completely Wetting Extended Meniscus // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 1996, Vol.10, No.2. — p.320-325.
- [8] *Kandlikar S.G.* Handbook of phase change: Boiling and Condensation. — Philadelphia-London: Taylor&Francis, 1999, 737p.
- [9] Thermodynamic properties and liquid-gas phase diagram of the dipolar hard-sphere fluid // *Yu.V. Kalyuzhnyi, I.A. Protsykevych, P.I. Cummings.* Europhys. Letters Association — 2007, Vol.80, No.5. — p.56002(1-6).
- [10] Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory *M. Holovko, V. Shmotolokha, T. Patsahan.* // *Journ. of Mol. liquid* — 2014, Vol.189, No.30. — p.115-133.
- [11] *Chaikin P.M., Lubensky T.C.* Principles of condensed matter physics. — Cambridge: Cambridge University Press, 2000, 699p.
- [12] *Morrow N. R.* Physics and Thermodynamics of Capillary Action in Porous Media // *Industrial and Engineering Chemistry*, 1970, Vol.62, No.6. — p.32-56.
- [13] *Hatsopoulos G.N., Keenan J.H.* Principles of General Thermodynamics. — New York-London-Sydney: John Wiley&Sons, 1965, 788p.
- [14] *Denbigh K.* The Principles of Chemical Equilibrium. — New York: Cambridge University Press, 1971, 432p.
- [15] *Радченко І.В.* Молекулярна фізика. — Харків: Вид. Харківського держ. університету, 1959, 538с.
- [16] *Браун Р.* Фазовые переходы. — Москва: Мир, 1967, 288с.
- [17] *Паташинский А. З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. — Москва: Наука, 1982, 382с.
- [18] *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика-М.: Наука, 1971, 417с.
- [19] *Beck C., Schlogl I.* Thermodynamic of chaotic systems. — New York: Cambridge University Press, 1997, 286p.
- [20] *Голубець Т.В.* Ймовірнісні методи опису рівноважного термодинамічного стану двокомпонентних взаємодіючих сумішей // *Фіз.-мат. мод. і інф. технології* — 2016. — Вип.23. — с.61-79.
- [21] *Glasstone S.* Thermodynamics for Chemists. — New York: D. Van Nostrand Company, 1947, 522с.
- [22] *Maxwell J.C.* On the dynamical theory of gases // *London Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1867, Vol.157. — p.49-88.

Investigation of an equilibrium state of water and two-component gas mixture of dry air and water vapor at the separation surface of phases in the conditions of phase transition Part I

Taras Holubets

In this part of the publication from the point of view the macroscopically and microscopically description of the properties of phase transition the conditions of stationary thermodynamic state (equilibrium) at the separation surface between the liquid and gas phases under uniform heating

or cooling from the side of the thermal reservoir (thermostat) are reviewed and formulated. The basic methods of investigations of the equilibrium state of a two-component gas mixture (dry air and water vapor) in contact with a liquid phase under conditions of phase transformation are described. In the framework of the quasi-classical approximation, the macroscopic equations of the balance of pressures at the interfacial phase surface are defined, according to which the effective molar characteristics of the gas (binary) mixture in the conditions of fluctuation mixing with the ideal liquid into the superficial layer are determined under certain diffusion approximations. According to macroscopic (mechanical) and microscopic (probabilistic) considerations, an equation of state of a nonideal gas mixture in the case of evaporation or condensation during phase transition under stationary conditions is obtained.

Исследование равновесного состояния воды и двухкомпонентной смеси сухого воздуха и водяной пары при поверхности разделения фаз в условиях фазового превращения Часть I

Тарас Голубец

В данной части публикации с точки зрения макроскопического и микроскопического описания свойств фазового превращения рассмотрено и сформулировано условия стационарного термодинамического состояния (равновесия) поверхности раздела между жидкой и газовой фазами при однородном тепловом нагреве или охлаждении со стороны теплового резервуара (термостата). Описаны основные методы исследования равновесного состояния двухкомпонентной газовой смеси (сухого воздуха и водяного пара) в контакте с жидкой фазой в условиях фазового превращения. В рамках квазиклассического приближения определено макроскопическое уравнение баланса давлений на предельной межфазной поверхности, согласно которому установлены эффективные молярные характеристики газовой (бинарной) смеси в условиях флуктуационного смешивания с идеальной жидкостью в поверхностном слое при определенных диффузных приближениях. Согласно макроскопическим (механическим) и микроскопическим (вероятностным) соображениям получено уравнение состояния неидеальной газовой смеси в случае испарения или конденсации при фазовом превращении в стационарных условиях.

Отримано 14.03.17