О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДВИЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИХ СРЕД

А. Фрумкин и В. Левич

1. Общие основы теории

Вопрос о влиянии поверхностно-активных веществ на движение жидкости неоднократно обсуждался в литературе.

В настоящей работе мы остановимся на влиянии поверхностно-активных веществ на движение капель одной жидкости в другой.

Движение капель жидкости в жидкой среде было рассмотрено Рыбчинским [1] и Адамаром [2]. Эти авторы показали, что наличие жидкой границы раздела существенно изменяет характер распределения скоростей при стоксовом движении жидкости и заметно отражается на коэффициенте сопротивления при падении капли, который может оказаться в полтора раза меньшим, чем при падении твердого шарика.

Различие это связано с тем, что при движении твердого шарика тангенциальная слагающая скорости жидкости на его поверхности обращается в нуль, а при движении капли тангенциальная скорость на поверхности раздела остается непрерывной, так что движение внешней жидкости (среды) приводит к увлечению внутренней жидкости.

Выведенные Рыбчинским и Адамаром соотношения были подвергнуты проверке в ряде экспериментальных работ, в которых чаще всего изучалось падение ртутных капель или капель органических жидкостей в воде и водных растворах [3].

Эти исследования показали, что теоретические выражения для скоростей падения плохо согласуются с экспериментом. Обычно скорость падения капель оказывалась меньше теоретической и в ряде случаев совпадающей со скоростью падения твердых частиц (того же радиуса). В связи с этим Буссинеск [4] постулировал существование особой «поверхностной» вязкости в тонком слое на поверхности жидкостей.

Вопрос о справедливости воззрений Буссинеска будет разобран в конце настоящей статьи.

Представление о поверхностной вязкости чистой жидкости и жидкости, покрытой пленкой поверхностно-активных веществ, использовалось для интерпретации явлений, связанных с движением газовых пузырьков [5], гашением капиллярных волн [6] и др.

В работе В. Левича [7] было подробно рассмотрено влияние поверхностно-активных веществ на движение свободной поверхности жидкости в связи с эффектом гашения капиллярных волн. При этом было показано, что можно получить вполне удовлетворительное описание явления, не прибегая к представлению о поверхностной вязкости, но ограничиваясь учетом упругих свойств адсорбированной пленки на поверхности жидкости. Учет изменения граничных условий, связанного с этой упругостью, показывает, что в предельном случае достаточно упругой пленки тангенциальное движение на поверхности оказывается полностью погашенным. Это, в свою очередь, приводит к более интенсивному вихреобразованию в поверхностном слое жидкости и значительному возрастанию рассеиваемой энергии. Был рассмотрен также случай растворимых поверхностно-активных веществ и показано, что диффузионные процессы могут существенно уменьшать эффект гашения капиллярных волн. В работе был,

наконец, кратко разобран вопрос о влиянии адсорбционных пленок на движение газового пузырька в жидкости.

В настоящей работе мы рассмотрим влияние адсорбционных слоев на стационарное движение поверхности жидкости и в частности на движение жидких капель. При этом мы воспользуемся тесной аналогией, существующей между движением капель в присутствии поверхностно-активных веществ и движением ртутных капель в растворах электролитов, которое было разобрано в ряде наших работ [8], применив разработанную для этого случая технику расчета.

Предположим, что капля, например, ртути или воды падает в жидкой среде под действием поля тяжести. Те же рассуждения применимы и к подъему пузырька воздуха в жидкости. Если размер капли достаточно мал, так что число Рейнольдса $\mathrm{Re}=\frac{Ua}{\nu}$, где U — скорость падения, a — радиус капли и ν — кинематическая вязкость среды, достаточно мало по сравнению с единицей, движение жидкости внутри и вне капли описывается уравнениями гидродинамики в стоксовом приближении:

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{grad} p&=\mu\nabla^2\vec{V},\\ \operatorname{div}\vec{V}&=0;\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{grad} p'&=\mu'\nabla^2\vec{V}',\\ \operatorname{div}\vec{V}'&=0,\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

где p — давление, μ — вязкость, причем $\mu=\rho\nu$, где ρ — плотность жидкости и $\vec{V}$ — скорость жидкости; штрихованные величины относятся к внутренней жидкости (капле).

В дальнейшем удобно пользоваться системой координат, связанной с каплей. В этой системе капля в целом покоится, а жидкость движется по отношению к капле со скоростью U, равной по величине, но обратной по направлению по отношению к движению самой капли.

Учитывая симметрию задачи, удобно ввести сферические координаты r, θ, φ с началом в центре капли. Положительное направление оси z направлено по вертикали вниз. Общее решение уравнений (1) и (2) в сферических координатах может быть найдено в виде разложения по сферическим функциям. Если предположить, что форма капли остается неизменной (законность такого предположения будет обсуждена ниже), можно ограничиться первым членом этого разложения и написать решение в виде:

$$V_r=\left(\frac{b_1}{\mu r}+\frac{b_2}{r^3}+b_3\right)\cos\theta,$$

$$V_\theta=\left(-\frac{b_1}{2\mu r}-b_3+\frac{b_2}{2r^3}\right)\sin\theta,$$

$$V_\varphi=0,$$

$$p=b_0+\frac{b_1}{r^2}\cos\theta,$$

$$V'_r=\left(\frac{a_1r^2}{10\mu'}+a_2\right)\cos\theta;$$

$$V'_\theta=\left(-\frac{a_1r^2}{5\mu'}-a_2\right)\sin\theta,$$

$$V_\varphi=0,$$

$$p'=a_0+a_1r\cos\theta,$$

где a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2 и b_3 — неизвестные постоянные; значение их должно быть найдено с помощью граничных условий задачи.

Граничное условие вдали от капли (на бесконечности) в выбранной нами системе координат таково:

$$\left.\begin{aligned} V_r &= -U\cos\theta, \\ V_\theta &= U\sin\theta. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Граничные условия на поверхности раздела двух жидкостей состоят в непрерывности тангенциальной слагающей скорости и тангенциальной и нормальной слагающих тензора напряжений [9]; при этом нормальные слагающие скорости обеих жидкостей должны, очевидно, обращаться в нуль на поверхности капли.

Если поверхностное натяжение постоянно вдоль всей поверхности капли, то напряжения, существующие на границе раздела обеих жидкостей, сводятся исключительно к вязким напряжениям.

Если же поверхностное натяжение вдоль капли изменяется, то нужно учесть существование на поверхности капли тангенциальной силы, пропорциональной градиенту поверхностного натяжения:

$$F_t = -\operatorname{grad}\sigma = -\frac{1}{r}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}$$

(в сферических координатах), и нормальной силы

$$F_n = \frac{2\sigma}{a}$$

— лапласовского давления*.

Таким образом, граничные условия в общем виде могут быть написаны следующим образом:

$$p_{rr} = p'_{rr} + \frac{2\sigma}{a}, \tag{4}$$

$$p_{r\theta} = p'_{r\theta} + \frac{1}{r}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}, \tag{5}$$

где p_{rr} и $p_{r\theta}$ — соответственно нормальная и тангенциальная слагающая тензора напряжений.

Условия для скоростей:

$$V'_\theta = V_\theta, \tag{6}$$

$$V'_r = V_r = 0. \tag{7}$$

В нашей работе, посвященной движению ртутных частиц в растворах электролитов, было показано, что при падении капель в поле тяжести конвективный перенос ионов двойного слоя приводит к неравномерному распределению плотности их вдоль капли. Это, в свою очередь, ведет к переменному значению поверхностного натяжения и появлению соответствующих сил на границе раздела ртуть-раствор, существенно влияющих на движение капли. Ясно, что силы, вызванные неравномерным распределением зарядов вдоль капли, будут уменьшать конвективный перенос зарядов вдоль поверхности, т. е. будут приводить как бы к «отвердеванию» поверхности капли и к уменьшению скорости ее падения.

Существенную роль в ходе явления играет проводимость среды. Если проводимость велика, то неравномерное распределение зарядов, вызы-

* Лапласовское давление имеется и в случае постоянного поверхностного натяжения. Оно не играет, однако, никакой роли в движении сферической капли, поскольку давление в жидкости определено лишь с точностью до произвольной постоянной и имеет значение лишь изменение давления.

ваемое конвективным переносом их вдоль поверхности, выравнивается внешней проводимостью. Это уменьшает торможение поверхности ртути и при достаточно большом значении проводимости ртутная капля падает, как жидкая (по закону Адамара — Рыбчинского).

Совершенно аналогичные явления должны иметь место и в случае присутствия на поверхности капли поверхностно-актирных молекул или ионов. При падении капли поверхностно-активные вещества, находящиеся на ее поверхности, сносятся течением жидкости к «кормовой» части капли. Скопление поверхностно-активных веществ на корме капли снижает поверхностное натяжение. Вдоль поверхности капли будут действовать силы, стремящиеся затормозить движение вдоль поверхности и тем самым предотвратить дальнейшее накопление поверхностно-активных веществ на одной части капли. Если поверхностно-активные вещества растворимы, то аналогия с зарядами будет дополняться возможностью выравнивания концентрации поверхностно-активных веществ на поверхности капли диффузионным током из среды, аналогичным току проводимости.

В количественной трактовке влияния поверхностно-активных веществ и зарядов двойного слоя на движение капель имеются, однако, существенные различия.

А именно, скорость подачи из раствора на поверхность, которая для зарядов определяется исключительно проводимостью среды, в рассматриваемом нами случае определяется, с одной стороны, быстротой подачи вещества из объема раствора к поверхности частицы конвективной диффузией, а с другой — скоростью самого адсорбционного процесса.

Наряду с описанным механизмом выравнивания концентрации через объем раствора, у трудно растворимых поверхностно-активных веществ может встретиться другой механизм выравнивания — путем диффузии по поверхности. Вопрос о поверхностной диффузии затрагивался уже нами ранее [8].

В дальнейшем мы рассмотрим в отдельности три возможных предельных случая:

1. Случай быстрой кинетики адсорбции, когда скорость подачи вещества к поверхности определяется быстротой его диффузии из объема.

2. Случай медленной кинетики адсорбции, когда скорость подачи вещества к поверхности определяется скоростью самого адсорбционного процесса.

3. Случай нерастворимых поверхностно-активных веществ.

В нашей трактовке мы будем исходить из предположения, согласно которому пограничное натяжение полностью определяется величиной адсорбированного количества Γ. Возможно, что в некоторых случаях пограничное натяжение может изменяться при деформации поверхности и независимо от Γ, например, если в поверхностном слое происходят ориентационные процессы с достаточно большим временем релаксации. Это повело бы к появлению дополнительных эффектов торможения, которые нами не учитываются. Хотя существование таких эффектов неоднократно обсуждалось в литературе, опытные данные, относящиеся к этому вопросу, не могут пока служить основой для построения количественной теории. Задача настоящей работы — разобрать, какого рода эффекты торможения нужно ожидать, не прибегая к таким дополнительным предположениям.

Чтобы формулировать последнее граничное условие на поверхности капли, рассмотрим падающую каплю, на поверхности которой адсорбировано некоторое поверхностно-активное вещество с равновесным количеством Γ_0 на единицу поверхности.

Тангенциальное движение поверхности капли, происходящее со скоростью V_{tg}, различной на разных расстояниях от экватора капли, увлекает поверхностно-активное вещество и сносит его в кормовую чать капли. Количество вещества, адсорбированного на единице поверхности

в различных частях капли, оказывается различным и отличным от равновесного количества Γ_0. В дальнейшем мы будем считать отклонения от Γ_0 малыми, так что количество адсорбированного вещества на единице поверхности можно записать в виде

$$\Gamma=\Gamma_0+\Gamma', \tag{8}$$

где Γ' — малая поправка к Γ_0.

Изменение адсорбированного количества вещества на единицу поверхности должно удовлетворять балансу вещества на поверхности капли:

$$j_n=\operatorname{div}_S(\Gamma\vec{V}_{tg}), \tag{9}$$

где div_S — поверхностная дивергенция потока вещества $\Gamma\vec{V}_{tg}$, переносимого вдоль поверхности капли тангенциальной скоростью $\vec{V}_{tg}$, а j_n — количество вещества, уходящего в объем ($j_n<0$) или приходящего ($j_n>0$) на единицу поверхности капли из объема раствора. Подобное граничное условие использовалось в работе В. Левича, посвященной гашению капиллярных волн [7], а также в нашей работе по ртутным каплям [8]. Уравнение (9) применимо только в том случае,—рассмотрением которого мы и ограничимся,—когда адсорбированное вещество растворимо во внешней среде, но не в жидкости, из которой состоит капля.

Подставляя выражение (8) для Γ и считая скорость движения малой, можно преобразовать выражение для поверхностной дивергенции в правой части (9) следующим образом:

$$\operatorname{div}_S(\Gamma\vec{V}_{tg})\simeq\operatorname{div}_S(\Gamma_0+\Gamma')\vec{V}_{tg}\simeq\Gamma_0\operatorname{div}_S\vec{V}_{tg},$$

с точностью до малых первого порядка. Величина Γ_0 вынесена за знак дивергенции, как постоянная вдоль капли. Таким образом,

$$j_n=\Gamma_0\operatorname{div}_S\vec{V}_{tg}. \tag{10}$$

В дальнейшем необходимо рассмотреть раздельно случаи быстрой и медленной кинетики адсорбции.

2. Скорость подачи вещества определяется диффузией

При быстрой кинетике адсорбции равновесие между адсорбированным слоем молекул и объемом раствора вблизи поверхности устанавливается мгновенно и кинетика всего процесса подачи вещества определяется диффузией. Концентрация объемного раствора вблизи поверхности имеет значение c, равновесное с Γ, но, вообще говоря, отличное от значения ее в толще раствора c_0. Величина c_0 отвечает, очевидно, равновесной концентрации Γ_0 на поверхности.

Вследствие этого возникает поток поверхностно-активного вещества между раствором, прилегающим к капле, и его толщей. Плотность потока может быть, очевидно, представлена в виде:

$$j_n=D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a},$$

где D — коэффициент диффузии поверхностно-активных молекул, производная берется на самой поверхности капли.

Поэтому граничное условие (9) в случае быстрой кинетики имеет вид:

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=a}=\Gamma_0\operatorname{div}_S\vec{V}_{tg}. \tag{10'}$$

Для нахождения общего решения уравнений гидродинамики с граничными условиями (3) — (7) и (10') необходимо также найти распределение объемной концентрации. Последнее определяется уравнением конвективной диффузии

$$(\vec{V}\,\mathrm{grad})\,c = D\,\nabla^2 c. \tag{11}$$

Решение совокупности уравнений гидродинамики и конвективного переноса с соответствующими граничными условиями представляет весьма серьезные математические трудности. Эти трудности аналогичны тем, которые встречаются при исследовании движения неидеально-поляризуемой ртутной капли, и обсуждались нами в других работах [8].

Именно, совокупность уравнений (1) — (2) и (11) не допускает решений, зависящих от угла θ, в виде первой шаровой функции и ее производной (т. е. как $\cos\theta$ и $\sin\theta$). Значит, форма капли неизбежно должна отклоняться от сферической. Поэтому метод решения, развитый нами для случая идеально-поляризуемых ртутных капель, не может быть строго применен для решения данной задачи и в дальнейшем мы ограничимся полуколичественным ее решением.

Для получения приближенного выражения для скорости движения капли предположим, что изменение поверхностного натяжения вдоль капли мало по сравнению с его абсолютным значением, так что отклонением формы капли от сферической можно пренебречь. Предположим, далее, что зависимостью диффузионного тока от угла θ можно пренебречь, заменив в (10') истинное значение тока его средним значением по капле.

Величина среднего значения плотности тока $\bar{j}_n$ может быть представлена, таким образом, в виде

$$\bar{j}_n = D\,\frac{\Delta c}{\delta},$$

где Δc — разность концентрации между серединой раствора и точкой вблизи поверхности и δ — средняя толщина диффузионного слоя; значение величины δ для различных режимов движения капли будет обсуждено ниже.

Считая форму капли неизменной, представим тангенциальную слагающую скорости на поверхности в виде $V_0 \sin\theta$ (ср. [8]), где V_0 — значение скорости на экваторе капли, — неизвестная пока постоянная, подлежащая в дальнейшем определению. Тогда

$$\mathrm{div}_S\left(\vec{V}_{tg}\right) = \frac{1}{a\sin\theta}\,\frac{\partial}{\partial\theta}\,(V_0\sin\theta) = \frac{2V_0\cos\theta}{a}. \tag{12}$$

Подставляя это значение дивергенции и значение $\bar{j}_n$ в граничное условие (11), получим

$$\frac{D\,\Delta c}{\delta} = \frac{2V_0\cos\theta}{a}\,\Gamma_0.$$

Положив, далее,

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial\Gamma}\,\Delta\Gamma = -\,\frac{\partial c}{\partial\Gamma}\,(\Gamma - \Gamma_0) = -\,\frac{\partial c}{\partial\Gamma}\cdot\Gamma',$$

находим выражение для распределения количества адсорбированных молекул вдоль поверхности:

$$\Gamma' = -\,\frac{\delta}{D}\,\frac{2V_0\Gamma_0}{a\,\dfrac{\partial c}{\partial\Gamma}}\cos\theta. \tag{13}$$

Из приближенной зависимости Г' от угла θ можно найти распределение поверхностного натяжения вдоль поверхности капли:

$$\sigma=\int_{\pi/2}^{\theta}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}d\theta+\sigma_{\pi/2}=\int\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}d\theta+\sigma_{\pi/2}=\sigma_{\pi/2}-2\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\Gamma_0V_0\delta\cos\theta}{a\dfrac{\partial c}{\partial\Gamma}D}=$$

$$=\sigma_{\pi/2}-2\frac{\partial\sigma}{\partial c}\frac{\Gamma_0V_0\delta\cos\theta}{aD}, \qquad (14)$$

где $\sigma_{\pi/2}$ — поверхностное натяжение на экваторе капли.

Зная зависимость поверхностного натяжения от угла θ, можно перейти к формулировке граничных условий и определению постоянных b_1, b_2, b_3, a_1 и a_2 в выражениях для компонент скорости, скорости падения капли U и введенной нами константы V_0 в выражении для тангенциальной компоненты скорости на поверхности капли (всего семь постоянных).

Выписывая все граничные условия, имеем

$$\left.\begin{aligned} b_3\cos\theta&=-U\cos\theta\\ -b_3\sin\theta&=U\sin\theta\end{aligned}\right\}\quad\text{при } r\to\infty. \qquad (15)$$

Граничные условия при $r=0$:

$$V_r=\frac{b_1}{\mu a}+b_3+\frac{b_2}{a^3}=0, \qquad (16)$$

$$V'_r=\frac{a_1a^2}{10\mu'}+a_2=0; \qquad (17)$$

$$V_\theta=\frac{b_2}{2a^3}-b_3-\frac{b_1}{2\mu r}=V_0, \qquad (18)$$

$$V'_\theta=-\frac{a_1a^2}{5\mu'}-a_2=V_0. \qquad (19)$$

Далее,

$$p_{rr}=-p+2\mu\frac{\partial V_r}{\partial_r}=-\left(\frac{3b_1}{a^2}+\frac{6\mu b_2}{a^4}+(\rho-\rho')ga\right)\cdot\cos\theta\ *,$$

$$p_{r\theta}=\frac{3\mu b_2}{a^4};$$

$$p'_{rr}=-\frac{3}{5}aa_1\cos\theta,$$

$$p'_{r\theta}=-\frac{3aa_1}{10}\sin\theta;$$

из (4) и (5) находим

$$-\left(\frac{3b_1}{a^2}+\frac{6\mu b_2}{a^4}\right)+(\rho-\rho_0)ga+\frac{\Delta\sigma}{a}=-\frac{3}{5}aa_1, \qquad (20)$$

$$\frac{3\mu b_4}{a^4}+\frac{2\Gamma_0V_0\delta}{aD}\frac{\partial\sigma}{\partial c}=\frac{3}{10}aa_1. \qquad (21)$$

Из этих семи уравнений после элементарных, но несколько длинных преобразований, можно найти значения всех неизвестных постоянных.

То обстоятельство, что сделанное нами предположение о распределении тангенциальной слагающей скорости позволяет удовлетворить совокупности уравнений и граничных условий, служит доказательством его

* Мы включили внешнюю силу, действующую на каплю—полный ее вес—в нормальную компоненту напряжения (см., например, L a m b, Hydrodynamics, p. 589).

правильности. Поскольку уравнения линейны, наше решение единственное.

Мы не будем приводить значения всех постоянных; ограничимся лишь выражением для скорости падения U и скорости жидкости на поверхности капли V_0. Скорость падения оказывается равной:

$$U=\frac{2}{3}\frac{(\rho-\rho')ga^2}{\mu}\cdot\frac{\mu+\mu'+\frac{2\Gamma_0\delta}{3Da}\cdot\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}{2\mu+3\mu'+\frac{2\Gamma_0\delta}{Da}\cdot\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}. \tag{22}$$

При $\Gamma_0\to 0$ выражение (22) переходит в формулу Рыбчинского — Адамара. Член $\gamma=\frac{2\Gamma_0\cdot\delta}{Da}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|$ выражает торможение движения капли поверхностно-активным веществом. При $\gamma\gg\mu+\mu'$ формула (22) переходит в формулу Стокса для падения твердого шарика. При значениях γ, сравнимых с $(\mu+\mu')$, формула (22) дает для U значения, промежуточные между жидкой каплей и твердым шариком.

Таким образом, наличие растворимых поверхностно-активных веществ приводит к торможению движения капли. Скорость на поверхности капли равна

$$V_0=\frac{\mu U}{2\left(\mu+\mu'+\frac{\gamma}{3}\right)}=\frac{1}{3}\frac{(\rho-\rho')ga^2}{2\mu+3\mu'+\gamma}. \tag{23}$$

Полученное выражение для скорости не может претендовать на точное описание явления, поскольку мы не учитывали зависимости σ от угла θ, и следовательно, закон распределения концентрации (13) имеет лишь приближенный характер.

Подставляя в выражение для γ значение $\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|$ из формулы Гиббса: $\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|=\frac{RT\Gamma_0}{c_0}$, мы находим

$$\gamma=\frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac_0}. \tag{24}$$

Из уравнения (24) можно сделать некоторые выводы о зависимости эффекта торможения от поверхностной активности вещества. Предположим, что зависимость Γ_0 от c_0 может быть выражена с помощью изотермы Лангмюра

$$\Gamma_0=\frac{kc_0}{1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}}, \tag{25}$$

где k определяет величину адсорбируемости вещества, а Γ_∞ — предельную адсорбцию. Из (24) и (25) следует

$$\gamma=\frac{2RT\delta}{Da}\frac{k^2c_0}{\left(1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}=\frac{2RT\delta}{Da}k\Gamma_0\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \tag{26}$$

При малых заполнениях поверхности, когда $\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}\ll 1$, как следует из уравнения (26), величина γ растет пропорционально квадрату адсорбируемости вещества и, следовательно, в гомологическом ряду — пропорционально квадрату коэффициента Траубе (изменение величины D с длиной цепи сравнительно мало). Этот вывод нашел свое подтверждение

в еще неопубликованных опытах Т. А. Крюковой. При $c_0 = \frac{\Gamma_\infty}{k}$ или $\Gamma_0 = \frac{\Gamma_\infty}{2}$ коэффициент γ проходит через максимум:

$$\gamma_{max} = \frac{RT\delta \cdot k\Gamma_\infty}{2aD}. \quad (27)$$

Для количественной оценки величины γ можно воспользоваться значениями δ, найденными одним из нас в другой работе для двух предельных случаев — жидкой капли и твердого шарика (10). В этой работе показано, что величина δ в случае диффузии к поверхности жидкой капли и в случае диффузии к поверхности твердого шарика

$$\delta \sim \left(\frac{Da}{V_0}\right)^{1/3}, \quad (28)$$

$$\delta \sim \left(\frac{Da^2}{U}\right)^{1/3}. \quad (29)$$

Как видно из сопоставления (28) и (29), в первом случае величина δ оказывается в несколько раз большей, что соответствует более благоприятным условиям для конвективной диффузии в случае границы раздела жидкость-жидкость.

Поэтому для оценки максимального значения величины γ, которое можно ожидать при торможении хорошо растворимыми поверхностно-активными веществами, необходимо подставить в (24) значение δ из (29), предположив, тем самым, что движение жидкости на поверхности капли полностью погашено поверхностно-активным веществом.

Таким образом,

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2}{Dac_0}\left(\frac{Da^2}{U}\right)^{1/3}. \quad (30)$$

В случае слабого торможения, например при достаточно малых концентрациях поверхностно-активного вещества, более правильное значение γ мы получим, подставив в (24) значение δ из (29):

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2}{Dac_0}\left(\frac{Da}{V_0}\right)^{1/3}.$$

Мы видим, что торможение уменьшается с ростом скорости пропорционально U^n, где n лежит между $1/3$ и $1/2$. Для сопоставления теории с экспериментальными данными случай капли, вытекающей из капилляра, представляет бо́льшие удобства, чем случай свободного падения. Хотя движение жидкости в этом случае отличается от движения в свободно падающей капле из-за влияния стенок капилляра, качественно можно попрежнему пользоваться выражением (22) для скорости движения на поверхности капли. Это обстоятельство уже подробно обсуждалось нами [8]. Значение δ у вытекающей капли зависит от режима течения. Как и при свободно падающей капле, поверхностно-активное вещество будет стремиться затормозить тангенциальное движение на ее поверхности. В предельном случае полностью заторможенного тангенциального движения вытекающая капля будет только всесторонне расширяться. Такой режим вытекания капли хорошо изучен для ртутных капель, вытекающих, например, из капилляра полярографа [11]. Здесь гашение тангенциального движения вызывается зарядом двойного слоя (8) или адсорбцией поверхностно-активных веществ, введенных в раствор.

Среднее по времени (за время капания τ) значение δ для такого режима было вычислено Ильковичем и Райдилом и Мак Гиллаври [11]. По порядку величины оно равно

$$\delta = \sqrt{D\tau}.$$

Отсюда

$$\gamma \simeq \frac{2\Gamma_0^2 RT}{c_0 a}\sqrt{\frac{\tau}{D}}. \qquad (31)$$

Если тангенциальное движение остановлено не полностью, величина торможения будет меньше вычисленной по уравнению (31). В случае вытекающей капли величина δ может быть удобно оценена из опыта по значению предельного тока, который течет на каплю, при наложении катодной поляризации в присутствии какого-нибудь восстанавливающегося вещества, например ионов ртути.

3. Скорость подачи вещества определяется адсорбцией

При медленной кинетике адсорбции плотность тока частиц j_n, фигурирующая в граничном условии (10), определяется скоростью адсорбционного процесса. Следовательно, диффузия вещества происходит достаточно быстро для того, чтобы поддерживать у поверхности капли постоянную равновесную концентрацию c_0. Суммарная скорость процесса будет равна

$$j_n = -P(\Gamma) + Q(c_0, \Gamma) = -P(\Gamma_0) - \frac{\partial P}{\partial \Gamma}\Gamma' + Q(c_0\Gamma_0) + \frac{\partial Q_0}{\partial \Gamma}\Gamma' = -\alpha\Gamma', \qquad (32)$$

где $P(\Gamma)$ — число молекул, десорбирующихся с единицы поверхности в единицу времени, а $Q(c_0,\Gamma)$ — число адсорбирующихся молекул; через α обозначена величина $\left(\frac{\partial P}{\partial \Gamma} - \frac{\partial Q}{\partial \Gamma}\right)$.

Подставляя в (10) значение j_n и считая форму капли сферической, так что

$$V_{tg} = V_0 \sin\theta \quad \text{и} \quad \operatorname{div}_S \vec{V}_{tg} = \frac{2V_0\cos\theta}{a},$$

находим

$$\Gamma' = -\frac{2\Gamma_0 V_0}{\alpha a}\cos\theta. \qquad (33)$$

Зная распределение концентрации вдоль поверхности, можно найти зависимость поверхностного натяжения от угла θ:

$$\sigma = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}d\theta + \sigma_{\pi/2} = \sigma_{\pi/2} - \frac{2\Gamma_0 V_0}{\alpha a}\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\cos\theta. \qquad (34)$$

С помощью этого выражения для поверхностного натяжения, повторяя выкладки, аналогичные (15)—(21) предыдущего параграфа, можно найти скорость падения капли:

$$U = \frac{2(\rho-\rho')ga^2}{3\mu}\cdot\frac{\mu+\mu'+\frac{2\Gamma_0}{3\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}{2\mu+3\mu'+\frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}. \qquad (35)$$

Скорость движения на поверхности V_0 равна:

$$V_0 = \frac{1}{3}\cdot\frac{(\rho-\rho')ga^2}{2\mu+3\mu'+\frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}. \qquad (36)$$

Формула (35) для скорости падения капли в случае медленной кинетики адсорбции по форме весьма сходна с (22) или с формулой для скорости падения ртутной капли в растворе электролита [9]. В отличие от (22), она получена вполне строго (конечно, в пределах применимости самой теории). В зависимости от значения члена торможения $\gamma = \frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|$ формула (35) переходит в формулу Рыбчинского — Адамара или закон Стокса.

Рассмотрим несколько подробнее величину γ. Воспользовавшись формулой Гиббса, находим:

$$\gamma = \frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|\frac{\partial c}{\partial\Gamma} = \frac{2\Gamma_0^2 RT}{\alpha a c_0}\left|\frac{\partial c_0}{\partial\Gamma_0}\right|. \tag{37}$$

Значение γ оказывается зависящим от представлений о ходе адсорбционного процесса. Мы рассмотрим здесь два случая, основываясь на допущении, что равновесная зависимость Γ_0 от c_0 выражается адсорбционной изотермой Ленгмюра. Это допущение при адсорбции на границе ртуть/раствор приближенно справедливо для веществ с 3—5 атомами углерода в молекуле. Адсорбционная изотерма Ленгмюра допускает различные кинетические истолкования. Если предположить, как это делается обычно при элементарном выводе формулы Ленгмюра, что скорость десорбции равна $P = \alpha_0\Gamma_0$, а скорость адсорбции $Q = \beta_0 c_0\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)$ (где α_0 и β_0 — постоянные), и следовательно,

$$c_0 = \frac{\alpha_0}{\beta_0}\frac{\Gamma_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}, \tag{38}$$

то

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial\Gamma}(P - Q) = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{39}$$

Согласно (38) отношение $\frac{\beta_0}{\alpha_0}$ равно величине, которую мы обозначили выше (уравнение (25)) через k.

Подставляя значения всех величин в γ, имеем

$$\gamma = \frac{2RT}{a}\frac{\Gamma_0}{\alpha_0}. \tag{40}$$

Уравнение (40), подставляя Γ_0 из (25), можно также записать в виде

$$\gamma = \frac{2RT}{a\beta_0}\frac{k^2 c_0}{1 + \frac{kc_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{41}$$

Так как величина β_0 должна зависеть в первую очередь от свойств полярной группы, то β_0, вероятно, мало изменяется или, возможно, несколько убывает при увеличении длины цепи. Таким образом, при малых заполнениях и в этом случае эффект торможения растет в гомологическом ряду, как квадрат адсорбируемости. Из (41) следует, что величина γ монотонно растет с ростом Γ_0 и стремится к пределу $\frac{2RTk\Gamma_\infty}{\beta_0 a}$ при приближении Γ_0 к Γ_∞.

В более поздних работах Ленгмюром [12] была предложена иная схема кинетики адсорбции, в которой принимается, что скорость адсорбции всегда равна $Q = \beta_0 c_0$ и не зависит от степени заполнения поверхности.

Если принять, что равновесная адсорбция выражается попрежнему изотермой Лангмюра, то скорость десорбции должна выражаться формулой

$$P = \frac{\alpha_0 \Gamma_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}.$$

При такой схеме адсорбционного процесса введенная нами величина α оказывается равной

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial \Gamma}(P - Q) = \frac{\alpha_0}{\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}.$$

Подставляя это значение α в (37) и заменяя c_0 и $\left(\frac{\partial c_0}{\partial \Gamma_0}\right)$ их значениями из (38), находим для члена торможения следующее выражение:

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0}{\alpha_0 a}\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right) = \frac{2RT}{\beta_0 a} \cdot k\Gamma_0\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \qquad (42)$$

Это выражение совершенно аналогично уравнению (26), только вместо $\frac{D}{\delta}$ в нем содержится величина β_0. Как и в случае уравнения (26), с ростом адсорбции величина γ сперва растет, проходит через максимум и затем убывает при $\Gamma_0 \to \Gamma_\infty$. При малых заполнениях уравнение (42) совпадает с уравнением (40).

4. Случай нерастворимого поверхностно-активного вещества

В предельном случае нерастворимых поверхностно-активных веществ единственным механизмом выравнивания концентрации поверхностно-активного вещества вдоль поверхности капли является поверхностная диффузия.

Распределение концентрации поверхностно-активного вещества вдоль поверхности капли будет определяться уравнением поверхностной конвективной диффузии:

$$\operatorname{div}_S\left(\Gamma \vec{V}_{tg}\right) = D_S \nabla^2 \Gamma,$$

$$\frac{1}{a \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \cdot \Gamma \cdot V_\theta) = \frac{D_S}{a^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}\right), \qquad (43)$$

где D_S — коэффициент поверхностной диффузии поверхностно-активного вещества.

Считая, как и раньше, изменения концентрации малыми и скорость движения жидкости вдоль поверхности равной $V_0 \sin\theta$, находим:

$$2aV_0\Gamma_0 \cos\theta = \frac{D_S}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}\right)$$

или

$$\Gamma' = -\frac{2aV_0\Gamma_0}{D_S}\cos\theta. \qquad (44)$$

Таким образом, распределение поверхностно-активного вещества вдоль поверхности в этом случае совершенно аналогично (13) и отличается от (13) только значением постоянного коэффициента. Аналогично

$$\sigma = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} d\theta + \sigma_{\pi/2} = \sigma_{\pi/2} - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)\frac{2aV_0\Gamma_0}{D_S}\cos\theta. \qquad (45)$$

Поэтому можно, не повторяя выкладок предыдущего параграфа, написать следующее выражение для скорости падения капли:

$$U = \frac{2}{3}\frac{(\rho-\rho_0)ga^2}{\mu}\cdot\frac{\mu+\mu'+\frac{2}{3}\frac{a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}{2\mu+3\mu'+\frac{2a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}; \tag{46}$$

$\gamma = \frac{2a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|$ выражает в этом случае торможение капли поверхностно-активным веществом. При малых заполнениях

$$\gamma = \frac{2\Gamma_0 aRT}{D_S}, \tag{47}$$

т. е. торможение растет пропорционально адсорбированному количеству.

5. Сопоставление с теорией Буссинеска и Гиббса

В связи с полученными результатами представляет интерес сравнить нашу теорию с гипотезой поверхностной вязкости Буссинеска.

Такое сравнение уже было произведено нами в работе, посвященной движению ртутных капель. Там было показано, что величина, формально играющая роль поверхностной вязкости, т. е. коэффициент пропорциональности между изменением поверхностного натяжения и дивергенцией поверхностной скорости

$$\Delta\sigma = e\,\mathrm{div}_S\,\vec{V}_{tg}, \tag{48}$$

оказывается зависящей от размеров капли и свойств электролита, а не только от свойств поверхности жидкости*. К аналогичному выводу нетрудно притти и в случае растворимых и не растворимых поверхностно-активных веществ.

Действительно, из (14) и (12) с учетом (23) для случая, когда лимитирующей стадией является объемная диффузия поверхностно-активного вещества, находим

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|\frac{\Gamma_0\delta}{D} = \frac{\gamma a}{2};$$

аналогично для случая поверхностной диффузии из (14) и (45) с учетом значения V_0 имеем

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\frac{\Gamma_0 a^2}{D_S} = \frac{\gamma a}{2}.$$

Таким образом, предположение о том, что эффект торможения определяется постоянной поверхностной вязкостью, зависящей исключительно от свойств поверхности жидкости, в обоих случаях не оправдывается. Это особенно существенно в случае нерастворимых пленок, так как именно в этом случае существование поверхностной вязкости в смысле Буссинеска представлялось бы более правдоподобным. Только в случае ра-

* Строго говоря e соответствует не обычной объемной вязкости, а величине, в гидродинамике носящей название второй вязкости. В последнее время в литературе неоднократно рассматривалась величина поверхностной вязкости, соответствующая обычной объемной вязкости, которую нужно, например, учитывать в определенных случаях при течении поверхностных слоев, содержащих ориентированные молекулы достаточной длины в двухмерных капиллярах, или при других деформациях сдвига [13]. При тангенциальном движении на поверхности капли деформации поверхности имеют характер равномерного растяжения или сжатия и такого рода поверхностная вязкость не может на него влиять.

створимых поверхностно-активных веществ при медленной кинетике адсорбционного процесса величина e, действительно, определяется свойствами поверхности и равна, как видно из (14), (34) и (36),

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\frac{\Gamma_0}{a}.$$

Независимость величины e при медленной кинетике адсорбционного процесса от радиуса и режима движения непосредственно вытекает из того, что выравнивание избыточной поверхностной концентрации здесь зависит лишь от состояния поверхностного слоя и объемной концентрации раствора; последняя же, по предположению, сохраняет постоянное значение. Все же и в этом случае сходство с выводом Буссинеска имеет чисто формальный характер, так как физический смысл коэффициента e в нашей теории совершенно иной и, в отличие от представления о поверхностной вязкости Буссинеска, не может быть понят без учета существования объемной фазы. С указанными оговорками величину $e = \frac{\gamma a}{2}$ можно рассматривать как меру некоторой динамической упругости поверхностного слоя, определяющей его способность сопротивляться постоянной деформации, и сопоставить со значениями упругости поверхностных слоев, найденных Гиббсом.

Гиббс рассматривает изменение пограничного натяжения при изменении величины поверхности [14] и вводит представление об упругости (elasticity) тонкого слоя жидкости E, отграниченного с двух сторон от прилегающих к нему газообразных фаз, определяя E уравнением (643):

$$2\,d\sigma = \frac{E\,dS}{S}.$$

Коэффициент 2 в уравнении Гиббса связан с наличием двух поверхностей раздела. При определении величины E Гиббс принимает, что между поверхностью слоя и прилегающими к ней элементами объема слоя всегда существует равновесие, так как возникающие при изменении S нарушения такового вследствие малой толщины пленки практически мгновенно выравниваются. Напротив, выравниванием различий концентраций в тонком слое вдоль поверхности можно практически пренебречь. В этих условиях величина E может быть легко вычислена из величин, определяющих равновесное состояние системы. Применим ход рассуждений Гиббса к случаю, аналогичному рассматриваемому нами. Именно, предположим, что адсорбирующееся вещество равновесно распределено между поверхностью и объемом v некоторой фазы, соприкасающейся со второй фазой, не содержащей этого компонента, и обозначим через g общее количество адсорбируемого вещества. Очевидно, что

$$E = S\left(\frac{\partial\sigma}{\partial S}\right)_g = S\frac{d\sigma}{dc}\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_g$$

и, так как

$$S\Gamma_0 + cv = g,$$

$$E = -S\frac{d\sigma}{dc}\frac{\Gamma_0}{v + S\frac{\partial\Gamma}{\partial d}} \qquad (49)$$

Уравнение (49) эквивалентно уравнению (655) Гиббса. Рассмотрим отдельно два предельных случая, когда $S\Gamma_0 \ll cv$, т. е. когда количеством вещества в поверхности можно пренебречь по сравнению с количеством в объеме, и обратный случай, когда $S\Gamma_0 \gg cv$. В первом случае из (49) следует

$$E = -\frac{d\sigma}{dc}\frac{\Gamma_0 S}{v} = \frac{RT\Gamma_0^2}{c}\frac{S}{v} = \frac{RT\Gamma_0^2}{ch}, \qquad (50)$$

где $h = \frac{v}{S}$ — толщина слоя. Во втором случае

$$E = \Gamma_0 \left| \frac{\partial \sigma}{a\Gamma} \right| \tag{51}$$

или, для малых заполнений,

$$E = RT\Gamma_0.$$

Уравнение (50) чрезвычайно схоже с полученным нами соотношением для величины e в случае торможения при замедленной объемной диффузии:

$$e = \frac{RT\Gamma_0^2}{c} \frac{\delta}{D}.$$

В последнее, однако, вместо обратной толщины слоя жидкости h входит величина $\frac{\delta}{D}$, обладающая размерностью $см^{-1}$ сек. Это различие в размерностях вполне естественно, так как равновесная упругость пленки E в смысле Гиббса выражает изменение натяжения при некоторой деформации, а величина e при некоторой скорости деформации поверхности. Отношение e/E должно, следовательно, иметь размерность времени. Подобным же образом для случая замедленной поверхностной диффузии величина $e = \Gamma_0 \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right| \frac{a^2}{D_S}$ отличается от выражения, полученного для упругости нерастворимой пленки, коэффициентом a^2/D_S, также обладающим размерностью времени. Легко сообразить, что отношение e/E по порядку величины всегда определяет время, необходимое чтобы диффузия в условиях данной системы выравняла бы нарушение равномерности объемных или поверхностных концентраций, вызванное однократной деформацией поверхности.

Этот способ трактовки приводит к следующим выводам, представляющим некоторый интерес. Для капелек ртути в глицерине опытами Багоцкой и Фрумкина [3] доказано, что в отсутствии поверхностно-активных веществ и зарядов двойного слоя скорость падения в пределах ошибок опыта, составляющих примерно 2%, выражается формулой Адамара — Рыбчинского. Отсюда следует

$$\frac{1 + \frac{\gamma}{3\mu}}{1 + \frac{\gamma}{2\mu}} \sim 1 - \frac{1}{6}\frac{\gamma}{\mu} > 0{,}98,$$

так как $\mu = 10$, $\gamma < 1{,}2$ и $e < 3 \cdot 10^{-2}$. Предположим, что в первый момент после двойного растяжения поверхности раздела ртуть/глицерин пограничное натяжение ее существенно отличалось бы от своего статического значения, например, на 10 дин/см, и обозначим время релаксации этого предполагаемого состояния поверхности через τ. Тогда, согласно сказанному выше, $E = 10$; следовательно, $\tau < 3 \cdot 10^{-3}$.

Хотя в случае движения пузырьков воздуха в воде и не существует еще достаточной ясности в вопросе о полной применимости формулы Адамара — Рыбчинского, однако весьма вероятно, что наблюдавшиеся отклонения вызваны присутствием загрязнений. Если это предположение можно будет с такою же степенью точности подтвердить на опыте, то отсюда, принимая во внимание, что в этом случае $\mu = 0{,}01$, надо будет сделать вывод, что $\tau < 3 \cdot 10^{-6}$. Вывод этот, несмотря на свой предварительный характер, заставляет усомниться в правильности часто встречающихся в литературе утверждений о существенных различиях между пограничным натяжением свежеобразованной и статической поверхности воды.

6. Сравнение различных механизмов торможения

Отметим величины γ, соответствующие случаям, когда медленной стадией являются объемная диффузия, адсорбция и поверхностная диффузия, индексами 1, 2 и 3. Остановимся сначала на определении относительного значения объемной и поверхностной диффузии. Так как эти два процесса происходят параллельно, то решающее значение имеет более быстрый, от которого и будет зависеть скорость выравнивания разности поверхностных концентраций. Более быстрый процесс, очевидно, приводит к меньшему значению γ.

Согласно уравнениям (24) и 47)

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac_0} : \left(\frac{2a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\right) = \frac{RT\Gamma_0\delta D_S}{Da^2c_0\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}.$$

При малых заполнениях выражение упрощается, так как $\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} = -RT$ и, следовательно,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \frac{\Gamma_0\delta D_S}{c_0a^2D}. \qquad (52)$$

При условиях, с которыми мы встречаемся в случае вытекания ртути из капилляра обычного капельного электрода: $a \sim 5\cdot10^{-2}$, $\delta \sim 3\cdot10^{-}$. Далее, так как коэффициенты D и D_s одного и того же порядка величины [*3], то из уравнения (52) следует

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} \sim \frac{\Gamma_0}{c_0}.$$

Для того чтобы поверхностная диффузия существенно сказывалась наряду с объемной, необходимо, чтобы выполнялось соотношение $\frac{\gamma_1}{\gamma_3} \gg 1$. Для 0,01 M раствора третичного амилового спирта в 1N NaCl, по данным Фрумкина [15], на границе ртуть/раствор $\frac{\Gamma_0}{c_0} \sim 10^{-5}$. Таким образом, поверхностная диффузия будет существенно сказываться только в случае веществ, поверхностная активность которых на много порядков превышает активность вещества, взятого нами в качестве типичного примера растворимого поверхностно-активного соединения. Такие вещества, однако, уже будут практически нерастворимыми. Значение поверхностной диффузии может возрасти, если объемное выравнивание концентраций дополнительно задерживается медленностью адсорбционной стадии, однако вряд ли это замедление будет достаточно велико, чтобы сравнять большое различие в скоростях поверхностного и объемных процессов. Таким образом, если поверхностно-активное вещество вводится через раствор, то процесс поверхностной диффузии, повидимому, не играет существенной роли при выравнивании разностей концентраций, возникающих благодаря конвективному переносу. Рассуждение это теряет свою силу для капелек микроскопических размеров, например при $a = 10^{-4}$. В этом случае скорость поверхностной диффузии может сделаться сравнимой со скоростью объемной.

Перейдем теперь к сравнению скорости объемной диффузии со скоростью адсорбционного процесса. Так как эти два процесса протекают последовательно, то для определения скорости реакции в целом решающую

* Опытных данных для D_S в случае жидких поверхностей раздела, повидимому, не имеется. Можно предположить, однако, что по крайней мере для веществ с не слишком длинной цепью и при небольших заполнениях D_S на поверхности воды и на границе вода/ртуть по порядку величины не отличаются от D.

роль играет более медленный, который, следовательно, дает большее значение коэффициента торможения γ. При этом расчете мы ограничимся использованием первого кинетического истолкования изотермы Лангмюра. Согласно уравнениям (24) и (40)

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac_0} : \frac{2RT}{a}\frac{\Gamma_0}{\alpha_0} = \frac{\Gamma_0\delta\gamma_0}{Dc_0} = \frac{\beta_0\delta}{D}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \tag{53}$$

Таким образом, отношение значения адсорбционного торможения возрастает при увеличении концентрации раствора и уменьшении δ, т. е. увеличении скорости движения.

Как показывает элементарный расчет, при соприкосновении чистой поверхности раздела с раствором постоянной концентрации c_0 заполнение ее происходит во времени по следующему закону:

$$\Gamma = \Gamma_0\left[1-\exp\left(-\frac{\alpha_0 t}{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}\right)\right].$$

Таким образом, величину $\frac{1}{\alpha_0}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)$ нужно рассматривать, как время установления адсорбционного равновесия τ_A и, следовательно,

$$\alpha_0 = \frac{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}{\tau_A}. \tag{54}$$

Подставляя (54) в (53), получаем

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Gamma_0\delta\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{Dc_0\tau_A}. \tag{55}$$

Из уравнения (54) следует, что для выполнения условия $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} < 1$ необходимо, чтобы

$$\tau_A > \frac{\Gamma_0\delta\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{Dc_0} = \frac{k\delta}{D}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2. \tag{56}$$

В рассмотренном нами случае разбавленного раствора третичного амилового спирта $\frac{\Gamma_0}{c_0} \sim 10^{-5}$, $\delta \sim 3\cdot 10^{-3}$, $D \sim 10^{-5}$ и $1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty} \sim 1$. Таким образом, из неравенства (56) следует

$$\tau_A > 3\cdot 10^{-3} \text{ сек.}$$

Иначе говоря, для того чтобы торможение определялось кинетикой адсорбционного процесса, а не диффузией, необходимо, чтобы время установления адсорбционного равновесия превышало несколько тысячных секунды. Такое значение времени τ_A возможно и, следовательно, выбор между адсорбционным и диффузионным механизмами торможения может быть сделан только на основании опытных данных, в частности, на основании исследования влияния режима размешивания, который в обоих случаях по-разному сказывается на величине γ.

Заметим еще, что, как видно из уравнений (24) и (40), коэффициент γ для обоих рассматриваемых механизмов торможения растет с уменьшением радиуса a. Вследствие этого в случае капелек коллоидных размеров можно ожидать, что присутствие даже очень ничтожных следов поверх-

ностно-активных загрязнений в растворе приведет к потере подвижности поверхности. Таким образом, такие капли в обычных условиях должны вести себя как твердые. Некоторое ограничение накладывает на этот вывод уменьшение γ_3 с уменьшением a. Последний вопрос будет количественно разобран в следующем параграфе.

Сравним, наконец, торможение растворимыми адсорбирующимися веществами с рассмотренным ранее торможением зарядами двойного слоя. Сравнение это интересно по следующим причинам. При выравнивании разности потенциалов, возникающей благодаря тангенциальному движению поверхности, покрытой двойным слоем, током, идущим через раствор, в растворе, окружающем каплю, остаются невыравненными изменения концентрации электролита. Действительно, конвективное движение поверхности, которое переносит, например, с нижней части падающей капли на верхнюю в единицу времени количество электричества, равное $2\pi a\varepsilon V_0$, одновременно переносит $2\pi a V_0(\Gamma_A + \Gamma_K)$ ионов, где Γ_A и Γ_K — количества анионов и катионов, содержащихся в 1 см² внешней обкладки двойного слоя. Предположим для определенности, что $\varepsilon > 0$, и достаточно велико, а также, что адсорбция ионов происходит только благодаря электрическим силам, и ограничимся случаем одновалентных ионов. В этих условиях $\Gamma_A = \frac{\varepsilon}{F}$ и $\Gamma_K \sim 0$. Таким образом, конвективный перенос ионов в единицу времени составляет $\frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$. Ток электропроводности, который течет в растворе, переносит за то же время $n_A \frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$ анионов от верхней к нижней части капли и $(1 - n_A)\frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$ катионов в обратном направлении, где n_A — число переноса аниона. Таким образом, в целом из объема раствора, прилегающего к нижней части капли, исчезает $2(1 - n_A)\frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$ ионов обоих знаков и столько же ионов появляется в растворе, прилегающем к верхней части капли. Возникающие из-за этого изменения концентрации выравниваются уже только благодаря объемной диффузии и вызывают дополнительное торможение, которое ранее нами не учитывалось. Для вычислений, правильных по порядку величины, мы можем принять еще $n_A = \frac{1}{2}$. Очевидно, что в этих условиях дополнительное торможение имеет значение, которое может быть вычислено по уравнению (24), если принять $\Gamma_0 = \varepsilon/F$. Обозначим через γ_ε коэффициент торможения, зависящий от электрических сил. Как было найдено ранее, $\gamma_\varepsilon = \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}$. Таким образом,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_\varepsilon} = \frac{2RT\left(\frac{\varepsilon}{F}\right)^2 \delta}{Dac_0} : \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa} \sim \frac{\delta}{a},$$

так как $\varkappa = \frac{2c_0F^2D}{RT}$.

Для капель, вытекающих в обычных условиях капельного электрода, $\frac{\delta}{a} \gtrsim 0{,}1$. При падении капель в глицерине [3] величина $\frac{\delta}{a} \sim 10^{-3}$. Из этого расчета видно, что при малых скоростях движения и, следовательно, относительно больших δ, как это бывает при процессе вытекания, поправка на концентрационное торможение может достигнуть довольно заметной величины. Как уже было указано в одной из предыдущих работ, она становится еще больше при наличии специфической адсорбции одного из ионов, а также в тех случаях, когда в образовании

двойного слоя существенно участвуют ионы, присутствующие в растворе лишь в малой концентрации, например поливалентные катионы при отрицательном заряде поверхности.

На разборе механизма торможения в этом случае, представляющем интерес для полярографии, мы предполагаем остановиться в отдельном сообщении.

7. Границы применимости теории

Применимость теории ограничена прежде всего требованием малости числа Рейнольдса при движении капли.

Вторым условием является выполнение неравенства $|\Gamma'| \ll \Gamma_0$, с которым связана применимость уравнения (10), или эквивалентного ему неравенства $|\Delta\sigma| \ll \sigma^\circ - \sigma$, где $\Delta\sigma$ — изменение пограничного натяжения, вызванное конвективным переносом, а σ° — пограничное натяжение на границе жидких фаз при $\Gamma_0 = 0$. Выполнение этого условия может представить в ряде случаев затруднение. Для количественного исследования мы используем второе неравенство. Максимальное значение $|\Delta\sigma|$, согласно уравнению (14), равно

$$|\Delta\sigma| = \sigma_0 - \sigma_{\frac{\pi}{2}} = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta V_0}{Dac_0} = \gamma V_0, \qquad (57)$$

где σ_0 и $\sigma_{\frac{\pi}{2}}$ — значения σ при $\theta = 0$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Таким образом, рассматриваемое неравенство эквивалентно соотношению

$$\gamma V_0 \ll |\sigma^0 - \sigma|,$$

при вытекании ртути в случае капельного электрода с периодом капания ~ 1 сек, $V_0 \sim 5 \cdot 10^{-1}$, $\delta \sim 3 \cdot 10^{-3}$, $a \sim 5 \cdot 10^{-2}$. Подставляя эти значения в выражение для γ и в уравнение (57) и принимая во внимание, что $RT\Gamma_0 \sim \sim \sigma^\circ - \sigma$ и $D \sim 10^{-5}$, получаем

$$\frac{\Gamma_0}{c_0} < 10^{-4}.$$

Таким образом, для разбавленного раствора вещества, поверхностная активность которого только на один порядок превышает активность рассмотренного нами в качестве примера третичного амилового спирта, при указанной скорости движения мы уже приближаемся к пределам количественной применимости теории. Физический смысл этого ограничения заключается в том, что при медленном выравнивании изменений поверхностной концентрации изменения эти делаются сравнимыми с первоначальными значениями этих концентраций и, в частности, в нижней части капли могут привести к полному очищению поверхности от адсорбированного слоя и приближению пограничного натяжения к величине σ°. Очевидно, что при этих условиях реальное торможение будет отставать от величины, вычисленной по уравнению (24).

В случае свободно падающей капли и значительного торможения, V_0, согласно уравнению (23), равно $\frac{3\mu U}{2\gamma}$. Подставляя это значение и выражение для U, даваемое формулой Стокса, в уравнение (57), получаем

$$|\Delta\sigma| = \frac{3\mu U}{2} = \frac{1}{3}(\rho - \rho')\, g a^2. \qquad (58)$$

Из этого простого соотношения, выведенного ранее [3] несколько иным путем, можно вывести еще следующий критерий границ применимости теории. Величина $2|\Delta\sigma|$ равна разнице пограничных натяжений между

передним и задним концом капли (в цитированной работе она обозначалась через $\Delta\sigma$). Очевидно, эта величина не может превысить некоторого предела $\Delta\sigma_{max}$, равного максимальному понижению исходного пограничного натяжения σ°, наблюдаемому в растворах данного поверхностно-активного вещества. Следовательно, для применимости теории должно выполняться условие

$$\frac{2}{3}(\rho - \rho')\, g a^2 \ll \Delta\sigma_{max}$$

или

$$a \ll \frac{\left(\frac{3}{2}\Delta\sigma_{max}\right)^{1/2}}{(\rho - \rho')^{1/2} g^{1/2}}. \qquad (59)$$

Это неравенство определяет значение некоторого критического радиуса $a_{крит}$, при превышении которого торможение благодаря изменению пограничного натяжения уже не может компенсировать вязких натяжений, и капля должна двигаться, как жидкая. Сопоставление этого истолкования указанного критерия с теорией Бонда и Ньютона [15] было уже приведено в другом месте [3].

При $|\sigma^\circ - \sigma| < \frac{1}{2}\Delta\sigma_{max}$ отклонения от количественной теории торможения должны, однако, начаться уже при меньших значениях a, определяемых неравенством

$$a \ll \frac{[3(\sigma^\circ - \sigma)]^{1/2}}{(\rho - \rho')^{1/2} g^{1/2}}. \qquad (60)$$

Так, например, если адсорбционный процесс на границе ртуть-вода вызывает понижение σ° на одну единицу, то вызываемое им торможение при свободном падении капли ртути может проявляться только при $a \ll 1{,}6 \cdot 10^{-2}$.

В заключение интересно обратить внимание на следующее обстоятельство. При больших значениях коэффициента γ, до тех пор пока уравнение (23) строго применимо, величина V_0 очень мала. При переходе a через $a_{крит}$ величина V_0 начинает резко возрастать, так как эффект торможения уже не может остановить движения поверхности. Вывод этот находится в согласии с результатами измерений скорости падения капель Бонда; таким образом, в этих условиях поверхность ведет себя так, как будто бы она обладала свойствами не-ньютоновской вязкости. Любопытно, что для объяснения этого явления нам не пришлось прибегнуть к предположению о наличии каких-либо связей, которые разрываются при больших скоростях деформации. Аналогичное истолкование не-ньютоновской вязкости, возможно, найдет себе применение и в других случаях.

Рассмотрим теперь пределы применимости теории для случая торможения слоем нерастворимого вещества. Из уравнения (47) следует, что уже чрезвычайно малые количества нерастворимых веществ должны сильно тормозить тангенциальное движение поверхности. Действительно, заметное торможение наступит, если

$$\gamma_3 = \frac{2RT\Gamma_0 a}{D_S} > (2\mu + 3\mu'), \qquad (61)$$

т. е.

$$\sigma^\circ - \sigma \sim RT\Gamma_0 > \frac{D_S(2\mu + 3\mu')}{2a}.$$

Так как для границы вода/ртуть $2\mu + 3\mu' = 0{,}068$, то, принимая $D_S \sim \sim 10^{-5}$ и $a = 5 \cdot 10^{-2}$, мы получаем $\sigma^\circ - \sigma > 10^{-5}$, где $\sigma^\circ - \sigma$ — понижение

пограничного натяжения, вызванное присутствием нерастворимого поверхностно-активного вещества. Ввиду того что такая очистка покоящейся поверхности от нерастворимых загрязнений, при которой бы выполнялось условие $\sigma^\circ - \sigma < 10^{-5}$, по всей вероятности практически недостижима, то из уравнения (47) следовало бы, что тангенциальные движения на макроскопических поверхностях вообще никогда нельзя наблюдать. Однако при достаточно малых γ теория оказывается применимой лишь к очень малым скоростям движения. При больших скоростях благодаря конвективному переносу большая часть поверхности очищается от нерастворимого вещества, которое скопляется на небольшом пространстве; это хорошо известно из практики очистки поверхности воды сдуванием загрязнений струей воздуха.

Действительно, из условия $|\Gamma'| < \Gamma_0$ и уравнения (44) вытекает

$$V_0 < \frac{\Gamma_S}{2a},$$

откуда при тех же значениях параметров a и D_S получаем

$$V_0 \ll 10^{-4}.$$

Если задана не скорость поверхности V_0, а общая скорость U, то границы применимости теории, как и для случая торможения растворимым веществом, определяются условием

$$\frac{3\lambda U}{2} \ll (\sigma^\circ - \sigma) \tag{62}$$

или, при свободном падении капли, эквивалентным ему условием (60):

$$(\sigma^\circ - \sigma) \gg \frac{(\rho - \rho')\, a^2}{3}.$$

Одновременно должно выполняться условие сильного торможения (61):

$$(\sigma^\circ - \sigma) > \frac{\Gamma_S (2\mu + 3\mu')}{2\lambda},$$

что возможно, только если

$$(\sigma^\circ - \sigma) > \frac{\Gamma_S (2\mu + 3\mu')}{2a_0},$$

где a_0 — значение радиуса, определяемое уравнением

$$\frac{(\rho - \rho')\, a_0^2}{3} = \frac{\Gamma_S (2\mu + 3\mu')}{2a_0}. \tag{63}$$

Для случая свободного падения капель ртути в воде из уравнения (63) находим $a_0 \sim 4 \cdot 10^{-4}$ и, следовательно,

$$\sigma^\circ - \sigma > 10^{-3}.$$

Это значение $\sigma^\circ - \sigma$ не столь мало, как полученное выше без учета пределов применимости теории, но все же очень мало. При $a > a_0$ нижний предел $\sigma^\circ - \sigma$, при котором проявляется торможение, определится уравнением (60); при $a < a_0$ — уравнением (61). Если оценить неизбежное загрязнение поверхности капельки, как соответствующее $\sigma^\circ - \tau = 10^{-2}$, то из (60) и (61) следует, что в интервале a от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} капельки практически должны себя всегда вести, как твердые.

Развитые здесь соображения о торможении тангенциального движения жидкости могут быть распространены и на случай границы жидкости с твердым телом. Движение жидкости вблизи твердой поверхности долж-

но вызывать снос адсорбированных молекул, на что впервые обратил внимание Б. В. Дерягин, а следовательно, подобно тому, как это было здесь разобрано для жидкой границы, и осмотические силы, препятствующие тангенциальному движению. Явление это вызовет дополнительное торможение, которое, однако, будет меньше разобранного в настоящей работе эффекта в отношении $d : a$, где d — радиус действия адсорбционных сил.

Выводы

Дана теория торможения тангенциальных движений на границе двух жидкостей при наличии на поверхности раздела адсорбированных слоев. Разобраны случаи, когда возникающие вследствие конвективного переноса адсорбированного вещества изменения поверхностных концентраций выравниваются конвективной диффузией через объем жидкости и диффузией по поверхности раздела. Для случая выравнивания через объем отдельно рассмотрены случаи медленного диффузионного процесса и медленного установления адсорбционного равновесия при различных допущениях, касающихся кинетики адсорбционного процесса. Показано, что эффект торможения при малых заполнениях поверхности растет пропорционально квадрату адсорбируемости поверхностно-активного вещества. Разобраны границы применимости теории.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.VI.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Rybczynski, Bull. Acad. d. Sciences de Cracovie 40, 1911.
2. Hadamard, C. R. 152, 1735. 1911; см. также Lamb, Hydrodynamics, стр. 589, 1916.
3. Багоцкая и Фрумкин, Доклады АН СССР 55, 135, 1947.
4. Boussinesq, C. R. 156, 983, 1035, 1124, 1913.
5. Klemm, Phys. Zs. 22, 790, 1938.
6. Шулейкин, Физика моря, стр. 658, Москва, 1941.
7. Левич, ЖЭТФ 10, 1296, 1940; 11, 340. 1941.
8. Фрумкин и Левич, ЖФХ 19, 573, 1945. Левич, ЖФХ 21,689, 1947.
9. Ландау и Лифшиц, Механика сплошных сред, Москва, 1944.
10. Левич, ЖФХ (в печати).
11. Kolthoff a. Lingane, Polarography, стр. 30, 1941.
12. Langmuir, J. Chem. Soc. (Lond.) 524, 1940.
13. Литературу см. Alexander, Report on Progress in Physics 2, 158, 1943; Трапезников Acta physico-chimica 13, 265, 1940.
14. Gibbs. Equilibrium of heterogeneous substances, p. 301.
15. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 152, 1919.
16. Bond a. Newton, Phil. Mag. 7) 5, 794, 1928.