Доклады Академии наук СССР
1962. Том 146, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, А. М. КУЗНЕЦОВ

О ДВИЖЕНИИ КАПЕЛЬ В ЖИДКОСТЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В ряде работ было исследовано торможение поверхности раздела фаз, создаваемое поверхностноактивными веществами. Если, однако, поверхность раздела фаз находится в поле градиента концентрации, поверхностноактивное вещество может вызывать активное движение.

Рассмотрим каплю жидкости, помещенную в жидкую среду, в которой имеется поддерживаемый градиент концентрации растворенного поверхностноактивного вещества. Направление градиента выберем за ось x. Будем считать, что поверхностноактивное вещество нерастворимо в жидкости капли, а процесс обмена между объемом раствора и поверхностью капли определяется скоростью подачи вещества к поверхности. Вследствие того, что поверхностноактивное вещество распределено в растворе неравномерно, будет существовать неравномерное распределение его концентрации на поверхности капли. Тогда поверхностное натяжение будет изменяться вдоль поверхности капли, и она должна прийти в движение. Найдем скорость этого движения, считая его стационарным и медленным.

Уравнения гидродинамики для жидкости вне и внутри капли

$$\nabla p = \mu \Delta \mathbf{v}, \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \tag{1}$$

$$\nabla p' = \mu' \Delta \mathbf{v}', \quad \operatorname{div} \mathbf{v}' = 0, \tag{2}$$

где μ и μ' — вязкости среды и капли.

Распределение концентрации поверхностноактивного вещества описывается уравнением

$$(\mathbf{v}\,\nabla)\, c = D \Delta c. \tag{3}$$

На поверхности капли должно выполняться условие

$$D \frac{\partial c}{\partial n} = \operatorname{div}_S \Gamma \cdot \mathbf{v}_t, \tag{4}$$

где n — внешняя нормаль к поверхности капли; Γ — поверхностная концентрация; $\mathbf{v}_t$ — скорость жидкости на поверхности капли.

Будем искать приближенное решение системы уравнений конвективной диффузии и гидродинамики, считая, что изменение поверхностного натяжения вдоль капли мало (ср. ([1])). Предположим, что можно пренебречь зависимостью толщины диффузионного слоя от точки на поверхности капли, заменив ее некоторым средним значением δ. Тогда можно написать приближенно

$$D \frac{\partial c}{\partial n} \approx D \frac{\Delta c}{\delta}, \tag{5}$$

где Δc — разность концентраций между объемом раствора и точкой вблизи поверхности капли.

Значение концентрации у поверхности, равновесное с Γ, обозначим через c_1. Концентрацию в объеме обозначим c^*. Распределение концентрации в объеме можно представить в виде

$$c^* = (\nabla c)\, x + c_0. \tag{6}$$

c_0 есть значение концентрации в точке $x = 0$ и в то же время это есть среднее значение концентрации на отрезке от $x = -a$ до $x = a$ (a — радиус капли), отвечающее некоторой равновесной концентрации Γ_0 на поверхности капли. Перейдем в систему координат, в которой капля покоится.

Поскольку скорость капли мала, можно считать, что разность $\Delta c = c_* - c_1$ будет иметь одинаковое значение в лабораторной системе координат и в системе неподвижной капли

$$\Delta c = (\nabla c)\, x' - \frac{\partial c}{\partial \Gamma}\Gamma', \tag{7}$$

где $\Gamma' = \Gamma - \Gamma_0$. Можно показать, что это допущение справедливо при выполнении неравенства $u \ll Dc_0/\delta^2 \nabla c$. Скорость на поверхности капли можно представить в виде $v_0 \sin\theta$, где θ — полярный угол, отсчитываемый от положительного направления оси x.

Перепишем граничное условие (4), пренебрегая членами второго порядка малости и переходя к сферическим координатам:

$$\frac{D}{\delta}\left[(\nabla c)(a+\delta)\cos\theta - \frac{\partial c}{\partial \Gamma}\Gamma'\right] = \frac{2v_0\Gamma_0}{a}\cos\theta. \tag{8}$$

Отсюда

$$\Gamma' = \left[(\nabla c)(a+\delta) - \frac{2v_0\Gamma_0\delta}{Da}\right]\frac{\cos\theta}{\partial c/\partial \Gamma}. \tag{9}$$

Поверхностное натяжение можно представить в виде

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} + \int\limits_{\pi/2}^{\theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}d\theta = \sigma_{\pi/2} + \int \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta}d\theta =$$
$$= \sigma_{\pi/2} + \left[(\nabla c)(a+\delta) - \frac{2v_0\Gamma_0\delta}{Da}\right]\frac{\partial \sigma}{\partial c}\cos\theta. \tag{10}$$

Зная распределение концентрации на поверхности капли, можно решить гидродинамическую задачу.

В системе координат, движущейся вместе с каплей, на каплю натекает поток со скоростью ($-u$). Вдали от капли распределение скоростей имеет вид

$$v_r = u\cos\theta, \quad v_\theta = -u\sin\theta, \quad r \to \infty. \tag{11}$$

Граничными условиями на поверхности капли ($r = a$) будут

$$\begin{gathered} v_r = v_r' = 0, \quad v_\theta = v_\theta', \\ -p + 2\mu\frac{\partial v_r}{\partial r} = -p' + 2\mu'\frac{\partial v_r'}{\partial r} + p_\sigma, \\ \mu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right) = \mu'\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r'}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta'}{\partial r} - \frac{v_\theta'}{r}\right) + p_t, \end{gathered} \tag{12}$$

где

$$\begin{gathered} p_\sigma = \frac{2\sigma}{a} = \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a} + \frac{2}{a}\left[(\nabla c)(a+\delta) - \frac{2\Gamma_0 v_0\delta}{Da}\right]\frac{\partial \sigma}{\partial c}\cos\theta, \\ p_t = -\frac{1}{a}\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = \frac{1}{a}\left[(\nabla c)(a+\delta) - \frac{2\Gamma_0 v_0\delta}{Da}\right]\frac{\partial \sigma}{\partial c}\sin\theta. \end{gathered} \tag{13}$$

Решения уравнений гидродинамики, удовлетворяющие граничным условиям (12) — (13) и условиям конечности в точке $r = 0$ во внутренней жидкости, будут иметь вид:

для внешней жидкости:

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

$$v_\theta = \left(\frac{b_1}{2r^3} - \frac{b_2}{2r} - b_3\right)\sin\theta,$$
$$p = \mu\frac{b_2}{r^2}\cos\theta + b_0;$$

для внутренней жидкости:

$$v'_r = (a_1 r^2 + a_2)\cos\theta,$$
$$v'_\theta = -(2a_1 r^2 + a_2)\sin\theta,$$
$$p' = \mu' 10 a_1 r\cos\theta + a_0.$$

Подставляя эти решения в граничные условия, можно найти постоянные b_1, b_2, b_3, a_1, a_2.

Вычисления приводят к следующему выражению для скорости движения капли:

$$u = \frac{(\nabla c)(a+\delta)\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}{2\mu + 3\mu' + \frac{2\Gamma_0\delta}{Da}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}.$$

Найденное выражение сходно с формулой для скорости движения жидкой металлической капли в электрическом поле ([1]), поскольку механизм, приводящий каплю в движение, — изменение поверхностного натяжения вдоль поверхности капли — в обоих случаях одинаков.

Почти идентичное выражение из соображений, основанных на этой аналогии, было независимо от нас получено А. Н. Фрумкиным ([2]).

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
5 IV 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959. [2] А. Н. Фрумкин, С. Сатьянараяна, Н. В. Николаева-Федорович, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).