МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 4 • 1989

УДК 532.5.013.4:536.25

БРАТУХИН Ю. К.

УСТОЙЧИВОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КАПЛИ ВО ВНЕШНЮЮ СРЕДУ

Явления межфазной конвекции и неустойчивости Марангони в последнее время стали предметом активного изучения [1–5]. Цель данной работы – обсуждение на кинетическом и гидродинамическом уровнях описания ряда явлений, возникающих при взаимодействии массопереноса поверхностно-активных веществ (ПАВ) с капиллярными эффектами, на физической модели, которая может быть реализована экспериментально. Для указанной модели аналитически решена краевая задача об устойчивости диффузионного переноса ПАВ через первоначально сферическую границу раздела двух несмешивающихся жидкостей в режимах диффузионной и адсорбционной кинетики. Найдены критические значения безразмерных параметров задачи, при которых безконвективный массоперенос становится неустойчивым по отношению к монотонным возмущениям. Рассмотрен феномен дрейфа капель. Учитывается изменение формы капли и влияние поверхностных явлений вязкости и диффузии.

Возможными практическими приложениями решенных задач могут быть: моделирование спонтанной эмульсификации, цитокинеза и хемотаксиса; оценка влияния межфазной турбулентности на интенсивность процессов массопереноса через поверхности раздела сред в различных промышленных процессах.

1. Постановка задачи. Пусть в жидкость, заполняющую все пространство (первая среда), помещена капля другой жидкости (вторая среда), не смешивающейся с первой. В центре капли имеется сосредоточенный источник ПАВ постоянной мощности M. Например, в находящуюся в толуоле каплю воды подается с иголки шприца уксусная кислота. Поверхность капли в первых двух задачах будем считать легко проницаемой для растворенного вещества (диффузионная кинетика [6]). Физически это значит, что процессы адсорбции-десорбции равновесны – количества ПАВ, адсорбирующихся ежесекундно на единице поверхности со стороны i-той фазы $\beta_i c_i$ (c_i – масса ПАВ в единице объема раствора, β_i – коэффициент адсорбции из i-той среды) и десорбирующихся в объем i-той среды из поверхностной фазы $\alpha_i\Gamma$ (Γ – адсорбция Гиббса – масса ПАВ в единице площади границы раздела, α_i – коэффициент десорбции), равны: $\alpha_i\Gamma=\beta_i c_i$ ($i=1, 2$). Эти два уравнения можно привести к виду $c_1=Kc_2$ и $\Gamma=\delta_1 c_1$, где коэффициент распределения K определяет равновесные значения концентраций в соприкасающихся фазах, а гиббсова глубина δ_1 определена по параметрам первой среды. В процессах массопереноса через пленку, идущих по диффузионной кинетике, поступление ПАВ к поверхности и отвод его в объем происходят только за счет диффузионных процессов и вычисляются для слабых растворов по закону Фика: $-D_i\nabla c_i$ (D_i – коэффициент диффузии в i-той среде).

При достаточно малых M процесс массопереноса ПАВ из капли в безграничную среду происходит, вообще говоря, безконвективным образом. Однако с увеличением мощности источника в системе капля – жидкость возможно появление различного рода неустойчивостей: деформации капли, межфазная конвекция, дрейф капель. Ниже определены критические мощности M_*, при которых диффузионный массоперенос становится неустойчивым.

Задачи решены в следующих приближениях. Обе жидкости несжимаемы. Сила тяжести отсутствует. Форма капли слабо отличается от сферы радиуса a: $r=a+\varepsilon(\theta, \varphi)$ ($\varepsilon \ll 1$, r, θ, φ — оси сферической системы координат, начало которой совмещено с центром масс капли). К моменту возникновения возмущений в жидкостях установилось стационарное распределение концентрации ПАВ. Все параметры жидкостей (плотности ρ_i, кинематические и динамические коэффициенты вязкости ν_i и η_i, коэффициенты диффузии D_i для первой и второй сред ($i=1$ и 2 соответственно)), а также поверхностные дилатационный и сдвиговый коэффициенты вязкости η_α и η_s и поверхностный коэффициент диффузии D_s постоянны. Коэффициент поверхностного натяжения σ линейно зависит от адсорбции Γ: $\sigma=\sigma_0(\Gamma_0)+\sigma'(\Gamma-\Gamma_0)$; σ' постоянно. На бесконечности жидкость неподвижна, в центре капли функции ограничены. Раствор слабый. На поверхности капли $r=R(\theta, \varphi)$, форма которой определяется в ходе решения, непрерывны нормальные $v_n^{(1)}=v_n^{(2)}$ и касательные $v_\tau^{(1)}=v_\tau^{(2)}$ составляющие скорости. Непрерывность нормальных и касательных напряжений на границе $r=a$ раздела первой и второй сред запишем в форме [5—7]

$$p_1-p_2-2H\sigma=\sigma_{rr}'^{(1)}-\sigma_{rr}'^{(2)}+f_r^{(s)} \tag{1.1}$$

$$\Gamma\frac{\partial v_\theta}{\partial t}+\Gamma(v_s\nabla)v_\theta=\sigma_{r\theta}'^{(1)}-\sigma_{r\theta}'^{(2)}+\frac{\sigma'}{a}\frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta}+f_\theta^{(s)}$$

Индекс s отмечает принадлежность функций к поверхности раздела, $2H$ — средняя кривизна поверхности, $f_r^{(s)}$ и $f_\theta^{(s)}$ — радиальная и меридиональная компоненты дивергенции поверхностного тензора вязких напряжений, σ_{ik}' — компонента тензора вязких напряжений [7, с. 77]. Уравнение непрерывности ПАВ в общем случае смешанной (адсорбционной и диффузионной) кинетики имеет вид [8]

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t}+\nabla_s(\Gamma\mathbf{v}_s)=D_1\frac{\partial c_1}{\partial n}-D_2\frac{\partial c_2}{\partial n}+D_s\Delta_s\Gamma+\beta_1c_1+\beta_2c_2+(\alpha_1+\alpha_2)\Gamma \tag{1.2}$$

Это уравнение представляет собой закон сохранения массы ПАВ Γ, отнесенной к единице гиббсовой разделяющей поверхности, которая рассматривается как некоторая неавтономная фаза [6]. Увеличение массы в единицу времени определяется потоком массы через замкнутый контур, ограничивающий выбранную единицу поверхности (член $-\nabla_s(\Gamma\mathbf{v}_s)$, перенесенный в левую часть), диффузионной подпиткой из объемных фаз (члены $D_1\partial c_1/\partial n$, $D_2\partial c_2/\partial n$) и адсорбционно-десорбционными потоками (члены β_1c_1, β_2c_2, $(\alpha_1+\alpha_2)\Gamma$). Для процессов, идущих по диффузионной кинетике, последние три члена исчезают. Можно сказать, что в этой модели массопереноса поверхность раздела является пассивной резервацией, в которую молекулы ПАВ попадают или эвакуируются только диффузионными процессами. Однако, поскольку диффузия и адсорбция имеют совершенно различную физическую природу и в общем случае идут с разными скоростями, возможна и принципиально другая, адсорбционная [6] кинетика процесса, в модель которой заложено представление о том, что поверхность раздела жидкостей представляет для молекул ПАВ достаточно высокий энергетический барьер, который в состоянии преодолеть лишь быстрые молекулы. За время сбора таких молекул у поверхности диффузионные процессы успевают «рассосать» возникающие возмущения концентраций. Этот, а также более общие случаи смешанной кинетики рассмотрены в разд. 4. Поток массы ПАВ через сферу произвольного радиуса равен M

$$\oint\left(v_n^{(i)}c_i-D_i\frac{\partial c_i}{\partial n}\right)r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi=M \tag{1.3}$$

Сформулированная задача допускает следующее точное решение:

$$\begin{gathered}C_1=\frac{M}{4\pi D_1}\frac{1}{r};\quad C_2=\frac{M}{4\pi D_2}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right)+\frac{M}{4\pi D_1aK};\quad R=a\\ \Gamma=\frac{\delta_1M}{4\pi D_1a};\quad p_1=0;\quad p_2=\frac{2\sigma_0}{a};\quad \mathbf{v}_i=0\end{gathered} \tag{1.4}$$

Для исследования устойчивости решения (1.4) наложим на него возмущения скорости $\mathbf{v}_i$, давления q_i и концентраций c_i и γ. Учтем также возможность отклонения формы капли от сферической в результате развивающегося конвективного движения, положив $R=a+\varepsilon(\vartheta,\varphi)$. Уравнения для возмущений получим, подставив функции $\mathbf{v}_i$, p_i+q_i, C_i+c_i, $\Gamma+\gamma$ в систему уравнений гидродинамики. При преобразованиях сделаем существенно упрощающее выкладки допущение, основанное на том, что для изотропных задач критические параметры оказываются вырожденными по «магнитному квантовому числу» m и зависят только от «орбитального квантового числа» l. Этот факт позволяет ограничиться рассмотрением только аксиально-симметричных возмущений, которые пропорциональны полиномам Лежандра P_l. В окончательном результате можно каждому критическому числу M_*, вычисленному для моды с номером l, поставить в соответствие любую сферическую гармонику того же номера l, но с $m\neq0$. Предположение об аксиальной симметрии задачи, в частности, сильно упрощает формулу для средней кривизны $2H$ поверхности $r=a+\varepsilon(\vartheta)$: $2H=-2/a+(\varepsilon''+\operatorname{ctg}\vartheta\varepsilon'+2\varepsilon)/a^2$.

2. Неустойчивость неподвижных капель. На основе сделанных в разд. 1 допущений получим следующую систему линеаризованных уравнений гидродинамики [7] для монотонных нейтральных возмущений, соответствующих критическому значению мощности источника ПАВ M_*, при которой диффузионное решение (1.4) становится неустойчивым:

$$\nabla q_i=\eta_i\Delta\mathbf{v}_i;\quad \nabla\mathbf{v}_i=0;\quad -v_r^{(i)}\frac{M_*}{4\pi D_ir^2}=D_i\Delta c_i \tag{2.1}$$

$$\begin{gathered}r=a+\varepsilon(\vartheta):\ v_r^{(1)}=v_{(r)}^{(2)}=0;\quad v_\theta^{(1)}=v_\theta^{(2)}\\ c_1=Kc_2+\varepsilon\frac{M_*}{4\pi a^2}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{K}{D_2}\right);\quad \gamma=\delta_1c_1-\delta_1\varepsilon\frac{M_*}{4\pi D_1a^2}\\ q_1-q_2-\sigma_0(\varepsilon''+\operatorname{ctg}\vartheta\varepsilon'+2\varepsilon)a^{-2}=\sigma_{rr}'^{(1)}-\sigma_{rr}'^{(2)}-\frac{2}{a}\sigma'\gamma+f_r^{(s)}\\ \sigma_{\theta r}'^{(1)}-\sigma_{\theta r}'^{(2)}+\frac{\sigma'}{a}\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}+f_\theta^{(s)}=0\\ \Gamma\nabla_s\mathbf{v}_s=D_1\frac{\partial c_1}{\partial r}-D_2\frac{\partial c_2}{\partial r}+D_s\Delta_s\gamma\end{gathered} \tag{2.2}$$

Здесь радиальная $f_r^{(s)}$ и меридиональная $f_\theta^{(s)}$ компоненты дивергенции поверхностного тензора вязких напряжений

$$\sigma_{ik}^{(s)}=\eta_s\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k}+\frac{\partial v_k}{\partial x_i}-\delta_{ik}\frac{\partial v_l}{\partial x_l}\right)+\eta_d\delta_{ik}\frac{\partial v_l}{\partial x_l} \tag{2.3}$$

должны быть вычислены на поверхности $r=a$, являющейся римановым двумерным пространством, погруженным в трехмерное евклидово пространство [9]

$$af_r^{(s)}=-\sigma_{\theta\theta}^{(s)}-\sigma_{\varphi\varphi}^{(s)};\qquad af_\theta^{(s)}=\frac{\partial\sigma_{\theta\theta}^{(s)}}{\partial\theta}+\operatorname{ctg}\vartheta(\sigma_{\theta\theta}^{(s)}-\sigma_{\varphi\varphi}^{(s)})\tag{2.4}$$

Компоненты тензора $\sigma_{\theta\theta}^{(s)}$ и $\sigma_{\varphi\varphi}^{(s)}$ можно взять в [7, формулы (15.20; 22)], положив $v_r=0$.

Точное решение уравнений (2.1)—(2.2) таково

$$\mathbf{v}_i=\sum_{l=2}^{\infty}f_l^{(i)}(r)P_l\mathbf{l}_r+\frac{1}{l(l+1)}(r^2f_l^{(i)})'r\nabla P_l;\qquad \varepsilon=\sum_{l=2}^{\infty}\varepsilon_lP_l$$

$$c_i=\sum_{l=2}^{\infty}c_l^{(i)}(r)P_l;\qquad q_i=\sum_{l=2}^{\infty}q_l^{(i)}(r)P_l;\qquad \gamma=\sum_{l=2}^{\infty}\gamma_lP_l$$

$$f_l^{(1)}=\frac{B_l}{r^l}+\frac{D_l}{r^{l+2}};\qquad q_l^{(1)}=\frac{\eta_1(4l+2)B_l}{r^{l+1}l}$$

$$f_l^{(2)}=A_lr^{l+1}+C_lr^{l-1};\qquad q_l^{(2)}=\eta_2(4l+6)A_lr^l/l$$

$$c_l^{(1)}=\frac{F_l}{r^{l+1}}+\frac{M_*B_l}{8\pi D_1^2lr^l}-\frac{M_*D_l}{8\pi D_1^2(l+1)r^{l+2}}$$

$$c_l^{(2)}=\frac{E_l}{K}r^l-\frac{M_*A_lr^{l+1}}{8\pi D_2^2(l+1)}+\frac{M_*C_lr^{l-1}}{8\pi D_2^2l}\tag{2.5}$$

Для постоянных интегрирования A_l, B_l, C_l, F_l, E_l, ε_l и γ_l получаем на основе граничных условий (2.2) однородную систему линейных алгебраических уравнений, условие совместности которой определяет критическое значение безразмерного параметра задачи $m_1=M_*\delta_1\sigma'/16\pi D_1^2\eta_1$

$$m_1=\left[(2l+1)\left(1+\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)+l(l+1)\frac{\eta_s+\eta_d}{a\eta_1}-4\frac{\eta_s}{\eta_1}\right]\times$$
$$\times\left[(l+1)+\frac{lD_2}{KD_1}+l(l+1)\frac{D_s\delta_1}{D_1a}\right]\left[l(l+1)\frac{4\delta_1}{a}+1-\frac{D_1}{D_2}+\right.$$
$$\left.+\frac{\eta_1D_1}{a\sigma_0}\left\{l+2(l-1)\frac{\eta_2}{\eta_1}+\frac{4\eta_s}{a\eta_1}[l(l+1)-2]\right\}\frac{4(2l+1)}{l(l+1)-2}\right]^{-1}\tag{2.6}$$

Из формулы (2.6) видно, что при положительной адсорбции ($\sigma'<0$) диффузионный массоперенос из капли ($M>0$) может оказаться неустойчивым только в том случае, если $D_1>D_2$, в соответствии с правилом Стернлинга — Скривена [5, с. 36]. Однако простого неравенства $D_1>D_2$ для возникновения неустойчивости, как это обычно бывает при исследовании массопереноса через плоскую границу раздела, для сферической поверхности недостаточно. В гетерогенной системе с искривленной границей раздела фаз ($a\neq 8$) появляются два механизма, «гасящие» возмущения даже при выполнении условия Стернлинга — Скривена.

Один из них связан с действием адсорбционной подачи ПАВ к поверхности и представлен членом $l(l+1)4\delta_1a^{-1}$ в знаменателе формулы (2.6). Гиббсова глубина δ_1 — это расстояние, на которое распространяется действие молекулярных адсорбционных сил, всасывающих молекулы ПАВ в поверхностную фазу. Поэтому при $\delta_1\gg a$ (малые капли) этот механизм эффективно выравнивает концентрации и возникающие возмущения гасятся.

Другой механизм подавления возмущений представлен в формуле (2.6) безразмерным поверхностным натяжением $a\sigma_0/\eta_1 D_1$. В плоском случае ($a \to \infty$) он не оказывает влияния на критическое значение мощности источника ПАВ. Но при достаточно малых размерах капли этот член, как и адсорбционный $l(l+1)4\delta_1 a^{-1}$, начинает играть основную роль в гашении всех возможных конвективных движений, связанных с деформацией капли $l \geqslant 2$. На моду с $l=1$ действие этого механизма не распространяется, поскольку эта мода соответствует сдвигу капли как целого без изменения формы поверхности. Но этот случай и не охватывается развитой в разд. 2 теорией, поскольку при записи граничных условий (1.1) предполагалось, что капля покоится (сила равна потоку импульса только при неподвижной поверхности [7]).

Отметим двоякую роль, которую играют вязкость и диффузия в развитии конвективной неустойчивости. С одной стороны, они тормозят возникающее движение. Это проявляется в наличии соответствующих членов в числителе формулы (2.6): увеличение коэффициентов вязкости и диффузии увеличивает критическое число m_1, при котором возникает неустойчивость диффузионного массопереноса. С другой стороны, без вязкости и диффузии невозможен сам процесс массопередачи, поэтому члены с коэффициентами вязкости и диффузии оказываются и в знаменателе формулы (2.6), несколько уменьшая величину критического числа m_1. Однако роль их в отличие от параметров δ_1/a, D_1/D_2, $a\sigma_0/\eta_1 D_1$ сводится скорее к чисто пассивному торможению развивающихся конвективных движений: правом вето они не обладают.

Полученным результатам можно дать следующую интерпретацию. Если в каком-либо месте капли случайно образовался избыток γ, сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения, то жидкость в поверхностном слое начнет растекаться в стороны от этого места, вызвав тем самым подток к поверхности раздела глубинных, обогащенных ПАВ частиц раствора. Если диффузия за время движения частицы к поверхности не успеет рассосать избыток ПАВ в ней (D_2 мало), то уменьшение γ в результате оттока может оказаться скомпенсированным натекающим потоком и движение не затухнет. Физически понятно, что такой самоподдерживающийся процесс более эффективен, если в движение вовлекаются наиболее далекие от поверхности слои. Математически это значит, что при прочих равных условиях срывает устойчивость мода с минимальным номером $l=2$ в соответствии с формулой (2.6).

3. Дрейф капель. В той же гипотетической постановке задачи (см. разд. 1) рассмотрим неустойчивость капли по отношению к перемещению по оси z. Будем предполагать, что к начальному моменту времени в средах установилось равновесное распределение концентраций (1.4). При случайном возмущении (например, при уменьшении Γ в каком-либо одном месте) на поверхности капли возникнут касательные напряжения, которые вызовут конвекцию в обеих средах и перемещение самой капли. При таком дрейфовом движении капля окажется в области неоднородного и несимметричного относительно нее поля концентраций c_1, что может привести или к дальнейшему ускорению движения, или создаст возвращающую силу.

Таким образом, движение капли должно быть похоже на скачки броуновской частицы. Для определения критической мощности источника ПАВ, при которой возможны скачки, находить скорость дрейфа и зависимость функций от времени не нужно. Достаточно ограничиться рассмотрением малых интервалов времени, в течение которых скорость дрейфа практически не меняется, а саму скорость дрейфа $\mathbf{u}$ можно считать малым возмущением наряду с $\mathbf{v}_i$, q_i, c_i и γ.

Уравнения Навье — Стокса, непрерывности и диффузии в системе отсчета, связанной с дрейфующей каплей, и линеаризованные по возмущениям, имеют вид [10]

$$\nabla q_i=\eta_i\Delta \mathbf{v}_i; \qquad \nabla \mathbf{v}_i=0; \qquad (\mathbf{v}_i+\mathbf{u})\nabla C_i=D_i\Delta c_i \tag{3.1}$$

Граничные условия на поверхности капли $r=a+\varepsilon$ совпадают с уравнениями (2.2), за исключением последнего — уравнения баланса массы ПАВ на поверхности раздела. Кроме того, на бесконечности необходимо задать скорость и натекающего потока

$$r=a+\varepsilon:\ \Gamma\nabla_s(\mathbf{u}_s+\mathbf{v}_s)-(\mathbf{u}\nabla)\Gamma=D_1\frac{\partial c_1}{\partial r}-D_2\frac{\partial c_2}{\partial r}+D_s\Delta_s\gamma$$

$$r\to\infty:\quad \mathbf{v}_1=-u_1P_1\mathbf{e}_r-ur\nabla P_1 \tag{3.2}$$

Точное решение уравнений (3.1), удовлетворяющее условию на бесконечности и совместное с граничными условиями на поверхности капли, имеет вид

$$\mathbf{v}_1=\left(\frac{B}{r^3}-u\right)P_1\mathbf{e}_r-\left(\frac{B}{2r^3}+u\right)r\nabla P_1; \qquad q_1=0; \qquad \varepsilon=0$$

$$\mathbf{v}_2=(Ar^2+C)P_1\mathbf{e}_r+(2Ar^2+C)r\nabla P_1; \quad q_2=10\eta_2ArP_1 \tag{3.3}$$

$$c_1=\left(\frac{F}{r^2}-\frac{M_*B}{16\pi D_1{}^2r^3}\right)P_1; \qquad c_2=\left[\frac{Er}{K}+\frac{M_*}{4\pi D_2{}^2}\left(\frac{C+u}{2}-\frac{Ar^2}{4}\right)\right]P_1$$

Подставляя решение (3.3) в граничные условия (2.2) и (3.2), получим следующее условие их совместности:

$$m_2\equiv\frac{M_*\delta_1\sigma'}{48\pi D_1{}^2\eta_1}=\left(2+\frac{D_2}{KD_1}+2\frac{\delta_1D_s}{aD_1}\right)\left(2+3\frac{\eta_2}{\eta_1}+2\frac{\eta_d}{a\eta_1}\right)\left(8\frac{\delta_1}{a}-2-7\frac{D_1}{D_2}\right)^{-1} \tag{3.4}$$

которое и определяет критический параметр задачи m_2.

В формуле (3.4) в отличие от (2.6) отсутствуют слагаемые, содержащие коэффициенты σ_0 и η_s, так как при обтекании капли ее форма не меняется, а сдвиговых поверхностных напряжений не возникает — линии тока совпадают с меридиональной сеткой. Новым по отношению к теории Стернлинга — Скривена является следующий момент. Если $a\gg\delta_1$, так что первый член в знаменателе формулы (3.4) пренебрежимо мал, то при положительной адсорбции ($\sigma'<0$) массоперенос из капли ($M>0$) оказывается при достаточно больших M неустойчивым при любом соотношении между коэффициентами диффузии D_1/D_2 в средах. Это связано с тем, что при дрейфе капли она может попасть в области, насыщенные (или обедненные) ПАВ, так что подпитка возмущения происходит в основном за счет конвективных, а не диффузионных процессов. В более общем плане физические причины, приводящие к феномену дрейфующих капель, не отличаются от разобранных в разд. 2.

Отметим важную особенность решения (3.3). Функция тока, соответствующая скорости v_1, содержит только два члена

$$\psi=\frac{u}{2}\left(-r^2+\frac{a^3}{r}\right)\sin^2\vartheta$$

Первое слагаемое связано с однородным потоком на бесконечности, а второе — с диполем в центре капли. Стокслет отсутствует. Именно из-за стокслета пренебрежение конвективными членами на больших расстояниях от капли оказывается незаконным и полученное в этом приближении распределение скоростей неправильное [7]. В данной задаче об обтекании капель, вызванном капиллярными силами, решение равномерно сходится повсюду не только в вычисленном первом, но и во втором приближении.

4. Устойчивость адсорбционного массопереноса ПАВ через границу раздела. Адсорбционный механизм массопереноса через поверхность раздела фаз, представленный слагаемыми δ_1/a в знаменателе формул (2.6) и (3.4), оказывает гасящее действие на возникающие возмущения. Поскольку отношение безразмерной гиббсовой глубины δ_1/a к D_1/D_2 в этих формулах характеризует относительный вклад адсорбционного и диффузионного механизмов в перестройку массопереноса, то можно ожидать, что в случае адсорбционной кинетики безконвективный массоперенос устойчив при любой мощности источника ПАВ. Этот вывод подтверждается приводимым ниже анализом.

При адсорбционной кинетике процесса наиболее опасны коротковолновые возмущения, длина волны которых сравнима с гиббсовой глубиной. Поскольку для мелких волн искривление поверхности несущественно, рассмотрим с самого начала вырожденный случай достаточно больших капель ($a\to\infty$). Считая границу раздела сред совпадающей с плоскостью $z=0$ и задав градиенты концентрации ПАВ на бесконечности

$$z=-\infty:\quad D_2\frac{\partial c_2}{\partial z}=-A;\qquad z=\infty:\quad D_1\frac{\partial c_1}{\partial z}=-A \tag{4.1}$$

получим плоский аналог задачи, сформулированный в разд. 1. Для общности предположим, что процессы массопереноса ПАВ через поверхность раздела фаз происходят по смешанной, диффузионной и адсорбционной кинетике. Это значит, что характерные диффузионные времена τ_d рассасывания неоднородностей концентрации и адсорбционные времена выравнивания поверхностной и объемной концентрации сравнимы друг с другом. Можно считать, что диффузионный поток вещества к поверхности раздела $D\partial c/\partial z$ поставляет к границе ежесекундно некоторое количество ПАВ, масса которого обратно пропорциональна τ_d, а за счет процессов адсорбции-десорбции та же площадка получает за это же время количество $\beta c-\alpha\Gamma$ грамм ПАВ, которое обратно пропорционально адсорбционному времени τ_a. Отношение потоков

$$\frac{D}{\beta c-\alpha\Gamma}\,\frac{\partial c}{\partial z}=\frac{\tau_a}{\tau_d}\equiv\varkappa$$

на границе можно рассматривать как граничное условие третьего рода для концентраций [6]. Постоянная $\varkappa$ может меняться от нуля при диффузионной кинетике ($\tau_d\gg\tau_a$) до бесконечности при адсорбционной ($\tau_d\ll\tau_a$). В общем случае при смешанной кинетике массопередачи через поверхность $z=0$ должны выполняться два условия

$$z=0:\quad -D_2\frac{\partial c_2}{\partial z}=\varkappa(\beta_2c_2-\alpha_2\Gamma);\qquad D_1\frac{\partial c_1}{\partial z}=\varkappa(\beta_1c_1-\alpha_1\Gamma) \tag{4.2}$$

В этих условиях процесс массопередачи может происходить в безконвективном режиме

$$v_i=0;\quad C_1=-\frac{A}{D_1}z+\mathrm{const}_1;\quad C_2=-\frac{A}{D_2}z+\mathrm{const}_2;\quad \Gamma_0=\mathrm{const}_3 \tag{4.3}$$

Однако при определенном значении A_* процесс становится неустойчивым по отношению к ячеистому конвективному движению с длиной волны $2\pi/k$ [8]. В случае смешанной кинетики (4.2) для критического A_* получается следующее уравнение:

$$\left[k^2D_*-\frac{(\beta_1-D_1k)}{(\varkappa\beta_1-D_1k)}\varkappa\alpha_1-\frac{(\beta_2-D_2k)}{(\varkappa\beta_2-D_2k)}\varkappa\alpha_2+\alpha_1+\alpha_2\right][2(\eta_1+\eta_2)+(\eta_*+\eta_d)k]=$$
$$=\sigma'\left\{\Gamma_0k+\frac{A}{4k}\left[\frac{(\beta_1-D_1k)}{(\varkappa\beta_1+D_1k)}\frac{1}{D_1}-\frac{(\beta_2-D_2k)}{(\varkappa\beta_2+D_2k)}\frac{1}{D_2}\right]+\frac{A}{4k}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right)\right\} \tag{4.4}$$

В частном случае диффузионной кинетики в (4.4) следует положить $\varkappa=\infty$; $\alpha_iC_i=\beta_i\Gamma$. В другом предельном случае, когда переход молекул ПАВ из объема в поверхностную фазу связан с преодолением высокого активационного барьера (адсорбционная кинетика), $\varkappa=0$, что влечет за собой требование $A=0$. Последнее условие связано с тем, что процесс массопереноса лимитируется адсорбцией. В каждой фазе диффузия успевает выравнивать концентрации в объемах, а поверхность работает как плотина, медленно пропуская через себя молекулы ПАВ из одной фазы в другую. Формула (4.4) для этого случая вырождается в следующее условие:

$$(k^2D_*+\alpha_1+\alpha_2)[2(\eta_1+\eta_2)+(\eta_*+\eta_d)k]=\sigma'\Gamma_0k$$

которое не может быть выполнено ни при каких значениях параметров, поскольку левая часть этого уравнения положительна, а $\Gamma_0 \sigma' < 0$ и при положительной и при отрицательной адсорбции.

Такой результат физически очевиден: случайное увеличение Г и вызванное этим возмущением движение уже не может привести к дальнейшему увеличению (или хотя бы поддержанию неизменной) адсорбции в данном месте, так как пришедшие из глубины слои жидкости имеют ту же самую концентрацию ПАВ, что и пограничные слои. В результате из-за вязкости возмущение должно затухнуть.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рабинович Л. М.* О влиянии растворимых поверхностно-активных веществ на устойчивость жидких пленок и струй // Изв. АН СССР. МЖГ. 1978. № 6. С. 26–33.
2. *Рязанцев Ю. С.* О термокапиллярном движении реагирующей капли в химически активной среде // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 3. С. 180–183.
3. *Гилев А. Ю., Непомнящий А. А., Симановский И. Б.* Возникновение термогравитационной конвекции в двухслойной системе при наличии поверхностно-активного вещества на границе раздела // ПМТФ. 1986. № 5. С. 76–81.
4. *Саночкин Ю. В.* О движении жидкости под воздействием поверхностной силы // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 3. С. 187–190. (См. также: *Братухин Ю. К., Маурин Л. Н.* Термокапиллярная конвекция в жидкости, заполняющей полупространство // ПММ. 1967. Т. 31. Вып. 3. С. 577–580.)
5. Гидродинамика межфазных поверхностей: Пер. с англ./Под ред. Буевича Ю. А., Рабиновича Л. М. М.: Мир, 1984. 210 с.
6. *Левич В. Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
8. *Белоусова Н. К., Братухин Ю. К.* О необратимых процессах в гетерогенных системах // Уч. зап. Перм. ун-та. 1974. № 316. С. 249–263.
9. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы. Формулы: Пер. с англ. М.: Наука, 1977. 831 с.
10. *Братухин Ю. К.* Термокапиллярный дрейф капельки вязкой жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1975. № 5. С. 156–161.

Пермь

Поступила в редакцию
4.IV.1988