

УДК 532.529.6:541.12

© 1990 г.

А. А. ГОЛОВИН, Ю. С. РЯЗАНЦЕВ

ДРЕЙФ РЕАГИРУЮЩЕЙ КАПЛИ, ВЫЗВАННЫЙ ХЕМОКОНЦЕНТРАЦИОННЫМ КАПИЛЛЯРНЫМ ЭФФЕКТОМ

Рассматривается движение капли в случае, когда на ее поверхности протекает химическая реакция первого порядка, в которой участвует поверхностно-активное вещество, растворенное во внешней среде. Получены приближенные выражения для скорости и других характеристик автономного движения капли, вызванного поверхностными капиллярными силами, обусловленными неоднородностью распределения поверхностно-активного реагента на поверхности движущейся капли.

В [1] показано, что протекающая на поверхности движущейся в жидкости капли химическая реакция, в которой участвует растворенный во внешней среде поверхностно-активный реагент, оказывает существенное влияние на движение капли и в некоторых случаях может быть причиной самого движения (хемоконцентрационный эффект). При движении капли возникает неоднородность распределения поверхностно-активного реагента на ее поверхности, что приводит к появлению поверхностных касательных напряжений, изменяющих величину действующей на каплю силы. В случае медленного движения капли в приближении Стокса и малого числа Пекле для проекции этой силы на направление скорости движения капли в нулевом приближении по малому параметру Pe было получено следующее выражение:

$$F = 4\pi\eta_1 a A U_\infty, \quad A = -(1 + 3\beta/2 - m)(1 + \beta - m/3)^{-1}$$

$$m = -\frac{k}{4(k+1)(k+2)} \frac{a}{D\eta_1} C_\infty \frac{d\sigma}{dC}, \quad k = \frac{aK_s}{D}, \quad \beta = \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

Здесь U_∞ — скорость движения капли, C_∞ — концентрация реагента вдали от капли, K_s — константа скорости межфазной реакции, a — радиус капли, η_i , $i=1,2$, — динамические вязкости внешней среды и жидкости капли соответственно, D — коэффициент диффузии реагента вне капли, σ — поверхностное натяжение.

Из приведенного выражения для силы, которое в частном случае отсутствия химической реакции ($K_s=0$) переходит в формулу Адамара — Рыбчинского, видно, что при $1 + 3\beta/2 < m < 3(1 + \beta)$ сила оказывается положительной, т. е. является силой тяги, пропорциональной скорости движения капли (при $m=1+3\beta/2$ сила, действующая на каплю, становится равной нулю). Этот результат получен в [1] в первом порядке теории возмущений, причем скорость движения капли предполагается заданной. При этом, кроме случая $A=0$, рассматриваемое равномерное движение капли может осуществляться лишь при наличии внешней силы (например, силы тяжести), компенсирующей силу, связанную с действием вязкости и градиента поверхностного натяжения. Появление при некоторых значениях определяющих параметров силы тяги, действующей на движущуюся каплю со стороны окружающей жидкости, указывает, в частности, на возможность автономного при отсутствии внешних сил равномерного движения капли, при котором капиллярные и вязкие силы компенсируют друг друга.

Определение скорости движения капли в первом порядке теории возмущений оказывается невозможным. В данной работе найдены более высокие приближения по числу Пекле для функций тока, распределения концентрации и выражения для силы, что позволило в окрестности значения $m=m_0=1+3\beta/2$ получить приближенное выражение для скорости капли при хемоконцентрационном капиллярном дрейфе.

1. Постановка задачи. Рассмотрим каплю жидкости, движущуюся равномерно и прямолинейно в другой, несмешивающейся жидкости в поле консервативных сил. В окружающей каплю внешней среде растворено слабое поверхностно-активное вещество, вступающее на поверхности капли в межфазную химическую реакцию первого порядка. Межфазное натяжение на поверхности капли считаем линейно зависящим от концент-

рации реагента: $\sigma = \sigma_{\infty} + (d\sigma/dC)(C - C_{\infty})$, $d\sigma/dC = \text{const}$. C_{∞} , σ_{∞} — концентрация реагента вдали от капли и межфазное натяжение, соответствующее этой концентрации. Будем предполагать, что растворимость реагирующего вещества в капле пренебрежимо мала, пренебрежем также его адсорбцией на межфазной границе (слабое ПАВ), потоком Стефана, баро- и термодиффузией, а также всеми тепловыми эффектами, связанными с межфазной реакцией [2], и зависимостью всех физических величин (кроме σ) от концентрации реагента. Жидкости вне и внутри капли считаем вязкими и несжимаемыми.

Введем сферическую систему координат, связанную с центром масс капли. Полярную ось направим вдоль скорости набегающего потока на бесконечности, полярный угол θ будем отсчитывать от положительного направления полярной оси. Естественно считать, что задача аксиально-симметрична. Перейдем к безразмерным переменным, выбрав в качестве единиц длины, скорости и давления средний радиус капли a , скорость невозмущенного потока на бесконечности U_{∞} и величину $\eta_1 a^{-1} U_{\infty}$ соответственно, где η_i — динамические вязкости фаз, $i=1$ относится к сплошной, $i=2$ — к дисперсной фазе. Вводя безразмерные функции тока, движение жидкости вне и внутри капли в стоксовом приближении, а также распределение концентраций в сплошной фазе можно описать следующими уравнениями и граничными условиями:

$$E^i \psi^{(i)} = 0, \quad E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + (1 - \mu^2) \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2}, \quad \mu \equiv \cos \theta \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial (p^{(i)} + \pi^{(i)})}{\partial r} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \mu} (E^2 \psi^{(i)}),$$

$$\frac{\partial (p^{(i)} + \pi^{(i)})}{\partial \mu} = \frac{1}{1 - \mu^2} \frac{\partial}{\partial r} (E^2 \psi^{(i)}), \quad i=1, 2$$

$$r \rightarrow \infty, \quad \psi^{(1)} \rightarrow \frac{1}{2} r^2 (1 - \mu^2); \quad r=0, \quad \psi^{(2)}/r^2 < \infty$$

$$r=R(\mu), \quad \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial \mu} + R' \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial r} = 0, \quad i=1, 2$$

$$R' \equiv dR(\mu)/d\mu$$

$$r=R(\mu), \quad \frac{R'}{R^2} (1 - \mu^2) \frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial \mu} - \frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial r} = \frac{R'}{R^2} (1 - \mu^2) \frac{\partial \psi^{(2)}}{\partial \mu} - \frac{\partial \psi^{(2)}}{\partial r}$$

$$\Delta z = \frac{\text{Pe}}{r^2} \frac{\partial (\psi^{(1)}, z)}{\partial (r, \mu)}; \quad r \rightarrow \infty, \quad z=0 \quad (1.2)$$

$$r=R(\mu), \quad \frac{\partial z}{\partial r} - \frac{R'}{R^2} (1 - \mu^2) \frac{\partial z}{\partial \mu} = \left(1 + (1 - \mu^2) \left(\frac{R'}{R}\right)^2\right)^{1/2} k(z-1)$$

$$\begin{aligned} r=R(\mu), \quad & 2 \left[2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \mu} - \frac{3}{R} \frac{\partial \psi}{\partial \mu} + \frac{\mu}{1 - \mu^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right]_2 (1 - \mu^2) \frac{R'}{R} + \\ & + \left[2 \frac{\partial \psi}{\partial r} - R \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{R} (1 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right]_2 \left(1 - (1 - \mu^2) \left(\frac{R'}{R}\right)^2 \right) = \\ & = -R \left(1 + (1 - \mu^2) \left(\frac{R'}{R}\right)^2 \right)^{1/2} M_c (1 - \mu^2) \left(R' \frac{\partial z}{\partial r} + \frac{\partial z}{\partial \mu} \right) \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned}
r=R(\mu), \quad -[p]_2^1 \left(1+(1-\mu^2) \left(\frac{R'}{R} \right)^2 \right) - \frac{2}{R^2} \left\{ \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \mu} - \frac{2}{R} \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right]_2^1 - \right. \\
\left. - \frac{R'}{R} \left[2 \frac{\partial \psi}{\partial r} - R \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{R} (1-\mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right]_2^1 - \right. \\
\left. - (1-\mu^2) \left(\frac{R'}{R} \right)^2 \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \mu} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial \mu} + \frac{\mu}{1-\mu^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right]_2^1 \right\} = \\
= \left(1+(1-\mu^2) \left(\frac{R'}{R} \right)^2 \right) 2h \left(\frac{\text{Re}}{\text{We}} - M_c z \right) \\
z = \frac{C_\infty - C}{C_\infty}, \quad k = \frac{aK_s}{D}, \quad \text{Re} = \frac{\rho a U_\infty}{\eta_1}, \quad \text{Pe} = \frac{a U_\infty}{D}, \quad \text{We} = \frac{\rho_1 a U_\infty^2}{\sigma_\infty} \\
M_c = \frac{C_\infty}{\eta_1 U_\infty} \frac{d\sigma}{dC}, \quad \beta = \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad [\cdot]_2^1 = (\cdot)^{(1)} - \beta (\cdot)^{(2)}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

Здесь z — степень превращения реагента, K_s — константа скорости межфазной реакции, Re , We , Pe — числа Рейнольдса, Вебера и Пекле, M_c — концентрационное число Марангони, η_i — безразмерный потенциал массовых сил, $R(\mu)$ — функция, описывающая форму капли: $r=R(\mu)$; $h=h(\mu)$ — безразмерная кривизна поверхности капли, выражающаяся через $R(\mu)$.

2. Поле скоростей и распределение концентрации. Получим приближенное аналитическое решение (1.1)–(1.4). Рассмотрим случай малых чисел Пекле $\text{Pe} \ll 1$. Форму капли будем считать близкой к сферической

$$R(\mu) = 1 + \kappa(\text{Pe}) \zeta(\mu), \quad \kappa(\text{Pe}) = o(1)$$

Будем считать также, что $M \sim 1/\text{Pe}$.

Задача (1.2) сингулярно возмущенная, и ее решение будем искать методом сращиваемых асимптотических разложений [5]. Во внешней Ω^* ($r \geq O(\text{Pe})$) и внутренней Ω ($r \leq O(\text{Pe})$) областях распределение концентрации представляется в форме разложений

$$z^* = z_0(\rho, \mu) + \varepsilon_1^*(\text{Pe}) z_1^*(\rho, \mu) + \varepsilon_2^*(\text{Pe}) z_2^*(\rho, \mu) + \dots \quad r \in \Omega^*$$

$$z = z_0(r, \mu) + \varepsilon_1(\text{Pe}) z_1(r, \mu) + \varepsilon_2(\text{Pe}) z_2(r, \mu) + \dots \quad r \in \Omega$$

$$\rho = r \text{Pe}, \quad \varepsilon_{k+1}/\varepsilon_k \rightarrow 0, \quad \varepsilon_{k+1}^*/\varepsilon_k^* \rightarrow 0, \quad \text{Pe} \rightarrow 0$$

В принятом стоксовом приближении отыскание поля скоростей фактически сводится к определению функций тока во внутренней области, которые следует искать в виде

$$\psi^{(i)} = \psi_0^{(i)} + \delta_1(\text{Pe}) \psi_1^{(i)} + \delta_2(\text{Pe}) \psi_2^{(i)} + \dots, \quad i=1, 2$$

$$\delta_k(\text{Pe}) \rightarrow 0, \quad \delta_{k+1}/\delta_k \rightarrow 0, \quad \text{Pe} \rightarrow 0$$

где все $\psi_k^{(i)}$ удовлетворяют уравнению

$$E^4 \psi_k^{(i)} = 0$$

а вид функций $\delta_k(\text{Pe})$ определяется функциями $\varepsilon_k(\text{Pe})$ и граничными условиями (1.3), (1.4).

Члены внутреннего разложения z_k определяются из решения уравнения (1.2) с граничными условиями при $r=R(\mu)$ с точностью до набора произвольных постоянных, входящих в выражение для функции тока $\psi^{(1)}$. Члены внешнего разложения определяются из уравнения (1.2), записанного во внешних переменных $\rho=r \text{Pe}$, μ и условия на бесконечности

$$\Delta_\rho z^* = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial(\Psi^*, z^*)}{\partial(\rho, \mu)}, \quad \rho \rightarrow \infty, \quad z \rightarrow 0$$

$$\Psi^* = \text{Re}^2 \psi^{(1)}, \quad \Delta_\rho = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \mu} (1-\mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \quad (2.1)$$

также с точностью до набора произвольных постоянных. Эти постоянные находятся из граничных условий (1.3), (1.4).

При выполнении условия $M \sim 1/\text{Re}$ нетривиальное решение задачи минимального порядка по Re включает нулевое приближение для функций тока и первое приближение по концентрации. Это решение имеет вид

$$\psi_0^{(1)} = \left(r^2 + Ar - \frac{A+1}{r} \right) \frac{1-\mu^2}{2}, \quad \psi_0^{(2)} = \left(A + \frac{3}{2} \right) (r^4 - r^2) \frac{1-\mu^2}{2} \quad (2.2)$$

$$z^* = z_0^* + \text{Re} z_1^*; \quad z_0^* = 0, \quad z_1^* = q \rho^{-1} \exp \left[\frac{1}{2} \rho (\mu - 1) \right]$$

$$z = z_0 + \text{Re} z_1; \quad z_0 = \frac{q}{r}, \quad z_1 = \frac{q}{2} \left\{ -1 + \frac{q}{r} + \left(1 + \frac{A}{r} - \frac{3}{2(k+2)} \left[A \left(k + \frac{5}{3} \right) + k + 1 \right] \frac{1}{r^2} + \frac{A+1}{2r^3} \right) \mu \right\}; \quad q = \frac{k}{k+1}$$

$$A = -\frac{1+3/2\beta-m}{1+\beta-m/3}, \quad m = -\frac{q}{4(k+2)} M_c \text{Re} = -\frac{k}{4(k+1)(k+2)} \frac{a}{D\eta_1} C_\infty \frac{d\sigma}{dC}$$

Решение (2.2) приближенно описывает поле обтекания и поле концентрации при движении капли сферической формы с заданной скоростью и удовлетворяет условиям баланса как касательных, так и нормальных напряжений (1.3), (1.4). Поскольку в правой части (1.3), (1.4) имеется множитель $M \sim 1/\text{Re}$, то в выражении для формы капли $R(\mu)$ естественно положить $\kappa(\text{Re}) = o(\text{Re})$. Вид функции $\kappa(\text{Re})$ будет определен в ходе решения.

Перейдем к нахождению высших приближений. Из выражения для z_1 следует, что $z_2^* = \text{Re}^2$. Для Ψ^* имеем: $\Psi^* = \text{Re}^2 \psi^{(1)} = \text{Re}^2 (\psi_0^{(1)} + \delta_1 \psi_1^{(1)} + \dots)$. Функции $\psi_k^{(1)}$ удовлетворяют уравнению $E^k \psi_k^{(1)} = 0$ с условием на бесконечности $\psi_k^{(1)}/r^2 \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$, $k \geq 1$, решение которого, не имеющее особенностей во всей области течения $r \geq 1$, имеет вид

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{n=2}^{\infty} (D_{nk} r^{-n+3} + E_{nk} r^{-n+1}) G_n(\mu)$$

где $G_n(\mu) \equiv C_n^{-1/2}(\mu)$ — полиномы Гегенбауэра порядка n и степени $-1/2$ ([3]). Тогда для Ψ^* получаем: $\Psi^* = \rho^2 G_2(\mu) + \text{Re} A \rho G_2(\mu) + o(\text{Re})$, и для z_2^* имеем уравнение

$$\Delta_\rho z_2^* = \frac{Aq}{2\rho^2} \left[\frac{1+\mu^2}{2} - \mu \left(\frac{2}{\rho} + 1 \right) \right] \exp \left[\frac{\rho}{2} (\mu - 1) \right] \quad (2.3)$$

$$z_2^* \rightarrow 0, \quad \rho \rightarrow \infty; \quad \Delta_\rho = \Delta_\rho - \frac{1-\mu^2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mu} - \mu \frac{\partial}{\partial \rho}$$

Здесь Δ_ρ — Лапласиан по координатам ρ, μ .

Заменой $z_2^*(\rho, \mu) = e^{\rho\mu/2} y(\rho, \mu)$ уравнение (2.3) сводится к неоднородному линейному уравнению Клейна — Гордона, решение которого представляется в виде ряда по полиномам Лежандра. Общее решение (2.3)

имеет вид

$$z_2^* = e^{\rho\mu/2} \left[f_0 + f_1 P_1(\mu) + f_2 P_2(\mu) + \sum_{n=3}^{\infty} B_n K_{n+1/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) P_n(\mu) \right] \quad (2.4)$$

$$f_0 = \frac{Aq}{3\pi} \left[-I_{1/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \int_{\rho}^{\infty} e^{-\rho/2} K_{1/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) d\rho + K_{1/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \int_{\rho}^{B_0} I_{1/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2} d\rho \right]$$

$$f_1 = \frac{Aq}{2\pi} \left[I_{3/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \int_{\rho}^{\infty} e^{-\rho/2} \left(\frac{2}{\rho} + 1 \right) K_{3/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) d\rho - K_{3/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \int_{\rho}^{B_1} I_{3/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \left(\frac{2}{\rho} + 1 \right) e^{-\rho/2} d\rho \right]$$

$$f_2 = \frac{Aq}{6\pi} \left[-I_{5/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \int_{\rho}^{\infty} e^{-\rho/2} K_{5/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) d\rho + K_{5/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) \int_{\rho}^{B_2} I_{5/2}^* \left(\frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2} d\rho \right]$$

где $I_{l+1/2}^*(x) = (\pi/2x)^{1/2} I_{l+1/2}(x)$, $K_{l+1/2}^*(x) = (\pi/2x)^{1/2} K_{l+1/2}(x)$ —

модифицированные сферические функции Бесселя первого и третьего рода соответственно [4].

Константы B_n , $n \geq 0$, определяются в результате сращивания с решением во внутренней области $\bar{z}_1 = z_0 + \text{Re } z_1$. Для дальнейшего нам необходимо знать асимптотику функции z_2^* при $\rho \rightarrow 0$. Она имеет вид

$$z_2^* \sim \frac{q^2}{2\rho} - \frac{q^2}{4} + \frac{Aq}{3} \gamma - \frac{Aq}{4} + \frac{Aq}{3} \ln \rho + \left[\frac{Aq}{2\rho} + \frac{q^2}{4} + \frac{Aq}{4} \rho \ln \rho \right] P_1(\mu) + \frac{5Aq}{36} P_2(\mu) + O(\rho), \quad \rho \rightarrow 0 \quad (2.5)$$

Здесь $\gamma = 0,577 \dots$ — постоянная Эйлера.

Из (2.5) следует, что $\varepsilon_2 = \text{Re}^2 \ln \text{Re}$. Тогда для z_2 из (1.2) получим уравнение

$$\Delta z_2 = 0 \quad (2.6)$$

Поскольку $R(\mu) = 1 + \kappa(\text{Re}) \zeta(\mu)$, $\kappa(\text{Re}) = o(\text{Re})$, из граничного условия (1.2) для z_2 найдем

$$\frac{\partial z_2}{\partial r} = k z_2 \quad (2.7)$$

Решением задачи (2.6), (2.7), которое сращивается с внешним решением $\bar{z}_2^* = \text{Re } z_1^* + \text{Re}^2 z_2^*$, будет

$$z_2 = \frac{Aq}{3} \left(1 - \frac{q}{r} \right) \quad (2.8)$$

Вид асимптотики z_2^* при $\rho \rightarrow 0$ и (2.8) позволяют найти следующий член внутреннего разложения z_3 ; при этом $\varepsilon_3(\text{Pe}) = \text{Pe}^2$. Член z_2 из (2.8) во внутреннем разложении дает в граничное условие (1.3) вклад порядка $o(\text{Pe})$ ($M \sim 1/\text{Pe}$). Между тем решение уравнения для $z_3 \sim O(\text{Pe})^2$ будет содержать члены, зависящие от μ , и даст в граничное условие (1.3) вклад $O(\text{Pe})$. Поэтому необходимо положить $\delta_1(\text{Pe}) = \text{Pe}$, $\varkappa(\text{Pe}) = \text{Pe}^2$. (Отметим, что член z_2 даст вклад порядка $\text{Pe} \ln \text{Pe}$ в скачок давления на поверхности капли.)

Таким образом, учитывая выражения для $\delta_1(\text{Pe})$ и $\varkappa(\text{Pe})$, для z_3 имеем следующую задачу:

$$\Delta z_3 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(\psi_0^{(1)}, z_1)}{\partial(r, \mu)} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(\psi_1^{(1)}, z_0)}{\partial(r, \mu)} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial^2 z_0}{\partial r^2} \zeta(\mu) + \frac{\partial z_3}{\partial r} = k \frac{\partial z_0}{\partial r} \zeta(\mu) + k z_3, \quad r=1$$

где $\psi_0^{(1)}$, z_1 , z_0 определены в (2.2), а $\psi_1^{(1)}$ (совместно с $\psi_1^{(2)}$) удовлетворяет уравнению с граничными условиями

$$E^4 \psi_1^{(1)} = 0, \quad \frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial r} = \frac{\partial \psi_1^{(2)}}{\partial r}, \quad \frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial \mu} = \frac{\partial \psi_1^{(2)}}{\partial \mu} = 0, \quad r=1 \quad (2.10)$$

$$\psi_1^{(1)}/r^2 \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty; \quad \psi_1^{(2)}/r^2 < \infty, \quad r \rightarrow 0$$

Решение (2.10) находится с точностью до набора произвольных постоянных и имеет вид

$$\psi_1^{(1)} = \sum_{n=2}^{\infty} D_n (r^{-n+3} - r^{-n+1}) G_n(\mu) \quad (2.11)$$

$$\psi_1^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} D_n (r^{n+2} - r^n) G_n(\mu)$$

Постоянные D_n будут определены из граничных условий (1.3), (1.4) в ходе дальнейшего решения задачи.

Уравнение (2.9) преобразуется к виду

$$\Delta z_3 = q \sum_{n=0}^{\infty} X_n(r) P_n(\mu) \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial^2 z_0}{\partial r^2} \zeta(\mu) + \frac{\partial z_3}{\partial r} = k \frac{\partial z_0}{\partial r} \zeta(\mu) + k z_3, \quad r=1$$

$$X_0(r) = \frac{1}{3r} + \frac{A}{3r^2} + \left(\frac{1}{12}(A+1) + \frac{1}{4}A \left(A \frac{k+5/3}{k+2} + \frac{k+1}{k+2} \right) \right) \frac{1}{r^4} +$$

$$+ \frac{1}{6r^5} A(A+1) - \frac{3}{4}(A+1) \left(A \frac{k+5/3}{k+2} + \frac{k+1}{k+2} \right) \frac{1}{r^6} + \frac{1}{3r^7} (A+1)^2$$

$$X_1(r) = -\frac{q}{2} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{A}{r^3} - \frac{A+1}{r^5} \right) + D_2 \left(\frac{1}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right)$$

$$X_2(r) = -\frac{1}{3r} - \frac{5}{6} \frac{A}{r^2} + \frac{1}{r^3} \left(-\frac{1}{2} A^2 + \frac{3}{2} \left(A \frac{k+5/3}{k+2} + \frac{k+1}{k+2} \right) \right) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{r^4} \left(-\frac{5}{6}(A+1) + \frac{5}{4}A \left(A \frac{k+5/3}{k+2} + \frac{k+1}{k+2} \right) \right) - \frac{5}{12} \frac{A(A+1)}{r^5} - \\
& - \frac{3}{4}(A+1) \left(A \frac{k+5/3}{k+2} + \frac{k+1}{k+2} \right) \frac{1}{r^6} + \frac{5}{12}(A+1)^2 \frac{1}{r^7} + D_3 \left(\frac{1}{r^6} - \frac{1}{r^4} \right) \\
& X_n(r) = D_{n+1} (r^{-n-4} - r^{-n-2}), \quad n \geq 3
\end{aligned}$$

Решение (2.12) содержит константы, которые определяются из сращения $\bar{z}_3 = z_0 + \text{Pe } z_1 + \text{Pe}^2 \ln \text{Pe } z_2 + \text{Pe}^2 z_3$ с внешним решением \bar{z}_2^* . Решение (2.12) и процедура сращения аналогичны приведенным в [5]. Результат имеет вид

$$\begin{aligned}
z_3 = & \xi_0(r) + \frac{a_0}{r} + b_0 + \left(\xi_1(r) + \frac{a_1}{r^2} + b_1 r \right) P_1(\mu) + \\
& + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\xi_n(r) + \frac{\xi_n'(1) - k\xi_n(1)}{n+k+1} r^{-n-1} \right) P_n(\mu)
\end{aligned} \tag{2.13}$$

$$b_0 = -\frac{q^2}{4} + \frac{Aq}{3} \left(\gamma - \frac{3}{4} \right), \quad b_1 = -\frac{q}{4}, \quad b_n = 0, \quad n \geq 2$$

$$a_n(n+k+1) = b_n(n-k) + \xi_n'(1) - k\xi_n(1)$$

$$\xi_n' = d\xi_n/dr, \quad n=0, 1$$

$$a_n(n+k+1) = \xi_n'(1) - k\xi_n(1) + q(k+2)\chi_n, \quad n \geq 2$$

$$\chi_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 \xi(\mu) P_n(\mu) d\mu, \quad n \geq 2$$

Здесь $\chi_0 = \chi_1 = 0$, поскольку жидкости несжимаемые и начало координат совпадает с центром масс капли.

Функции $\xi_n(r)$ являются частными решениями уравнения $r^2 \xi_n'' + 2r \xi_n' - n(n+1) \xi_n = X_n r^2$, $n \geq 0$, и имеют вид

$$\begin{aligned}
\xi_1(r) = & \frac{q^2}{2} \left[\frac{1}{2} + \left(A + \frac{2D_2}{q} \right) \frac{1}{2r} + \left(A+1 + \frac{2D_2}{q} \right) \frac{1}{4r^3} \right] \\
\xi_n(r) = & qD_{n+1} \left[\frac{r^{-n-2}}{2(n+1)} + \frac{r^{-n}}{2n} \right], \quad n \geq 3
\end{aligned} \tag{2.14}$$

выражения для $\xi_0(r)$ и $\xi_2(r)$ ввиду их громоздкости не приводятся.

Постоянные D_n , $n \geq 2$, определяются из граничных условий (1.3), (1.4), которые в принятом приближении примут вид

$$\begin{aligned}
r=1, \quad & \left(2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) [\psi_0 + \text{Pe } \psi_1]_2^1 = -M_c(1-\mu^2) \times \\
& \times \left(\text{Pe} \frac{\partial z_1}{\partial \mu} + \text{Pe}^2 \left(\frac{\partial z_3}{\partial \mu} + 2\xi'(\mu) \frac{\partial z_0}{\partial r} \right) \right)
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\begin{aligned}
r=1, \quad & -[p_0 + \text{Pe } p_1]_2^1 - 2 \left[\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial r \partial \mu} + \text{Pe} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial r \partial \mu} \right]_2^1 = \\
= & 2 \frac{\text{Re}}{\text{We}} (1 + M_c \text{Pe}^2 h_1) - 2M_c (z_0 + \text{Pe } z_1 + (\text{Pe}^2 \ln \text{Pe}) z_2 +
\end{aligned}$$

$$+ \text{Pe}^2 \left(z_s + \zeta(\mu) \frac{\partial z_0}{\partial r} + h_1 z_0 \right) \\ h_1(\mu) = -\zeta(\mu) - \frac{1}{2} \frac{d}{d\mu} \left[(1-\mu^2) \frac{d\zeta}{d\mu} \right]$$

Рассмотрим члены первого порядка малости ($\sim O(\text{Pe})$), поскольку для нулевого приближения задача решена в [1] (см. (2.2)). Нас в первую очередь будет интересовать первая гармоника (члены с $G_2(\mu)$ в функциях тока и с $P_1(\mu)$ в распределении концентрации), поскольку именно она вносит вклад в хемоконцентрационный капиллярный эффект. Учитывая выражения для $p^{(i)}$, которые следуют из (1.1)

$$p_0^{(1)} = \left(-\Pi_1 r + \frac{A}{r^2} \right) \mu, \quad p_0^{(2)} = (-\Pi_2 + 10(A + 3/2)) r \mu \quad (2.16)$$

$$p_1^{(1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(2n-1)}{n+1} D_{n+1} r^{-n-1} P_n(\mu); \quad p_1^{(2)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(2n+3)}{n} D_{n+1} r^n P_n(\mu)$$

из (2.15) получим следующее уравнение для D_2 :

$$6D_2(\beta+1) = -2M_c \text{Pe} \frac{q}{4(k+2)} \left(-3 + \frac{3q}{2} + \frac{Aq}{2} - D_2 \right) \quad (2.17)$$

Необходимо отметить, что (2.17) следует и из условия для нормальных компонент напряжений, если учесть, что, поскольку движение равномерное, $\Pi_1 - \beta \Pi_2 = -3(A + \text{Pe} D_2)$.

Из (2.15) для D_3 и χ_2 следует линейная неоднородная система уравнений, решение которой представлено в следующем разделе. Для D_n и χ_{n-1} , $n \geq 4$, при каждом n получаются линейные однородные системы из двух уравнений, определитель которых отличен от нуля, так что $D_n = \chi_{n-1} = 0$, $n \geq 4$. Таким образом, разрешая (2.17) относительно D_2 , для $\psi_1^{(1)}$ и $\psi_1^{(2)}$ находим

$$\psi_1^{(1)} = D_2 \left(r - \frac{1}{r} \right) + D_3 \left(1 - \frac{1}{r^2} \right) \\ \psi_1^{(2)} = D_2 (r^4 - r^2) + D_3 (r^5 - r^3) \quad (2.18)$$

$$D_2 = \frac{m(m-q_*)}{3(1+\beta-m/3)^2}, \quad m = -M_c \text{Pe} \frac{q}{4(k+2)}, \quad q_* = 3 - q + 3\beta \left(1 - \frac{q}{4} \right)$$

Выражения (2.18) позволяют определить поправку первого порядка по Pe к силе, действующей на каплю со стороны окружающей жидкости, и найти скорость хемоконцентрационного капиллярного дрейфа.

3. Сила, действующая на каплю. Согласно [3], сила, действующая на движущееся тело в жидкости, в стоксовом приближении равна

$$F = \lim_{r \rightarrow \infty} 8\pi \eta_1 a U_{\infty} \frac{r(\psi^{(1)-1/2} r^2 (1-\mu^2))}{r^2 (1-\mu^2)}$$

Тогда, поскольку $\psi^{(1)} = \psi_0^{(1)} + \text{Pe} \psi_1^{(1)} + o(\text{Pe})$, то из (2.2), (2.18) следует, что сила, действующая на каплю

$$F = 4\pi \eta_1 a U_{\infty} (A + \text{Pe} D_2) + o(\text{Pe}) \quad (3.1)$$

(за положительное принято направление скорости движения капли в лабораторной системе координат).

На фиг. 1 схематически изображены зависимости $A(m)$ (пунктирная линия) и $D_2(m)$ (сплошная линия). Поскольку $\text{Pe} \ll 1$, то член $\text{Pe} D_2$ становится существенным при $A \rightarrow 0$ ($m \rightarrow m_0 = 1 + 3\beta/2$) и при $D_2 \rightarrow \infty$ ($m \rightarrow 3(1+\beta)$).

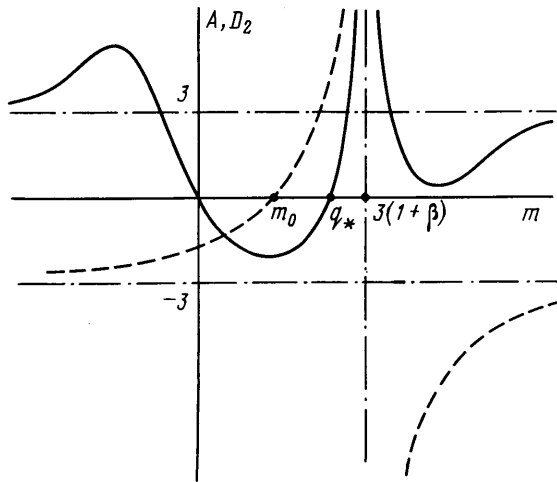
Из (3.1) следует, что выражение для силы можно записать в виде

$$F = (C_1 U_\infty + C_2 U_\infty^2) 4\pi\eta_1 a \quad (3.2)$$

Из фиг. 1 и выражений (2.2) для A и (2.18) для D_2 следует, что возможны четыре качественно различные зависимости $F(U_\infty)$, определяемые знаками C_1 и C_2 (см. фиг. 2)

- 1) $C_1 > 0, C_2 > 0$; $m \in (q_*, 3(1+\beta))$
- 2) $C_1 < 0, C_2 > 0$; $m \in (-\infty, 0) \cup (3(1+\beta), +\infty)$
- 3) $C_1 < 0, C_2 < 0$; $m \in (0, 1 + (\frac{3}{2})\beta)$
- 4) $C_1 > 0, C_2 < 0$; $m \in (1 + 3\beta/2, q_*)$

В случае 1) (кривая 1 на фиг. 2, а) на каплю действует сила тяги, увеличивающаяся с увеличением скорости; состояние равномерного прямолинейного движения при этом неустойчиво. В случае 2) (кривая 2)



Фиг. 1

при достаточно малой скорости движения на каплю действует сила сопротивления, имеющая максимум, которая затем сменяется силой тяги, увеличивающейся с ростом скорости. На отрезке $U_\infty \in [0, U_{*1}]$, где действует сила сопротивления, при наличии внешних консервативных сил существуют два состояния равномерного движения — устойчивое и неустойчивое (точки «s» и «u» соответственно), причем они существуют только лишь для достаточно малой по величине внешней силы: $F_{ex} < F_{max}$. Значение скорости $U_\infty = U_{*1} = (D/a)(A/D_2)$ соответствует дрейфу капли в отсутствие внешних сил; однако такое состояние неустойчиво. Движение капли в случае 3) по существу не отличается от движения обычной капли: на нее действует сила сопротивления, увеличивающаяся с увеличением скорости (фиг. 2, б, кривая 3).

Случай 4) представляется наиболее интересным. При $U_\infty \in [0, U_{*2}]$ на каплю действует сила тяги, имеющая максимум. При $U > U_{*2}$ сила тяги сменяется силой сопротивления, увеличивающейся с ростом скорости движения капли (фиг. 2, б, кривая 4).

При $U_\infty \in [0, U_{*2}]$ аналогично случаю 2) при наличии внешних сил существуют два состояния равномерного движения — устойчивое и неустойчивое, при этом капля движется в направлении, противоположном направлению внешней силы; например, капля более плотной жидкости может двигаться вверх, против (достаточно малой) силы тяжести.

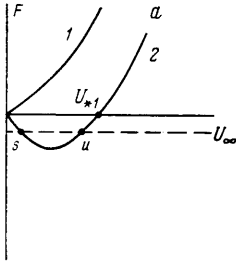
Состояние $U = U_{*2}$ соответствует дрейфу капли с постоянной скоростью в отсутствие внешних сил. Легко видеть, что это состояние устойчиво.

Скорость дрейфа равна

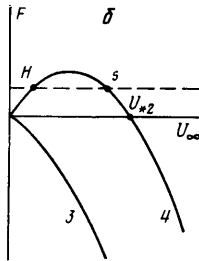
$$U_{*2} = \frac{3(1+3\beta/2-m)(1+\beta-m/3)}{m(m-q_*)} \quad (3.3)$$

Дрейф происходит в направлении, определяемом начальными условиями.

Выражение (3.3) справедливо, если $Re_* = U_{*2}a/D \ll 1$. График зависимости $Re_*(m)$ схематически изображен на фиг. 3. Состоянию устойчивого



Фиг. 2



Фиг. 3

дрейфа соответствует отрезок $m \in (m_0, q_*)$. При малых отклонениях параметра m от m_0 скорость дрейфа пропорциональна этому отклонению $\Delta m = m - m_0 > 0$

$$U_{*2} = \frac{2\Delta m}{1+3\beta/2} \left(\frac{k+1}{k+2} \right) \frac{D}{a} \quad (3.4)$$

4. Форма капли в состоянии дрейфа. Как уже упоминалось, из (2.15) для D_3 и χ_2 получается линейная неоднородная система уравнений. Коэффициенты этой системы зависят от A и k и очень громоздки. Однако в состоянии дрейфа, когда $A + Re D_2 = 0$, эти выражения можно сильно упростить, положив $A = 0$ (это можно сделать, так как форма капли отличается от сферической во втором порядке по Re : $\chi(Re) \sim O(Re^2)$). Тогда для D_3 и χ_2 получаем систему уравнений

$$D_3 \left(2 + 3\beta + M_c Re \frac{q}{6(k+3)} \right) + \chi_2 \left(2M_c Re q \frac{2k+5}{k+3} - 4 \frac{Re}{We} Re \right) = M_c Re \frac{q}{k+3} \varphi(k) \quad (4.1)$$

$$D_3 \left(10(\beta+1) + M_c Re \frac{q}{2(k+3)} \right) - \chi_2 6q \frac{k+4}{k+3} M_c Re = 3M_c Re \frac{q}{k+3} \varphi(k)$$

$$\varphi(k) = - \frac{6k+33}{28(k+2)}$$

Учитывая, что капля находится в состоянии дрейфа, так что можно считать $m = -M_c Re q [4(k+2)]^{-1} = 1+3\beta/2$, для χ_2 из (4.1) получим

$$\chi_2 = - (4+\beta) (4+6\beta) \frac{6k+33}{28(k+3)} \Delta^{-1} \quad (4.2)$$

$$\Delta = (8+12\beta) \frac{k+2}{(k+3)^2} [\beta(20k^2+128k+204) + 20k^2+122k+186] +$$

$$+ 4 \frac{Re}{We} Pe \left[\frac{8k+26}{k+3} + \beta \frac{7k+24}{k+3} \right]$$

Из (4.2) видно, что $\chi_2 < 0$, так что в состоянии дрейфа капля сжимается по направлению движения. Этот результат представляется естественным, поскольку при дрейфе межфазное натяжение и кривизна межфазной поверхности в передней части капли меньше, чем в кормовой.

При $We \rightarrow 0$ $\Delta \rightarrow \infty$ и $\chi_2 \rightarrow 0$, так что форма капли остается сферической.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин А. А., Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С. Хемоцентрированный капиллярный эффект при движении капли в жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 1. С. 147–154.
2. Nitsch W. The concept of interfacial reactions for mass transfer in liquid/liquid systems // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984, V. 77. P. 85–96.
3. Ханпель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
4. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / Под ред. Абрамовица М., Стиган И. М.: Наука, 1979, 830 с.
5. Гупало Ю. П., Полянин А. Д., Рязанцев Ю. С. Массообмен реагирующих частиц с потоком. М.: Наука, 1985. 336 с.

Москва

Поступила в редакцию
7.IV.1989