

Форма свободной поверхности жидкости, находящейся в равновесии со своей α -пленкой

© А.С. Романов, А.В. Семиколенов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Рассмотрен подход к непротиворечивому описанию смачивания при растекании капельной жидкости вдоль твердой поверхности с учетом дополнительного химического потенциала (расклинивающего давления) для частиц жидкости в ее тонких слоях вблизи линии трехфазного контакта.

Ключевые слова: *частично смачивающая жидкость, тонкая пленка, поверхностное натяжение, расклинивающее давление, трехфазный контакт, краевой угол.*

Введение. Условия равновесия жидкости, имеющей свободную поверхность, отличаются значительным своеобразием. При стандартном подходе форма свободной поверхности определяется соответствующим поверхностным натяжением и краевыми условиями, например условием Юнга для краевого угла смачивания на линии контакта свободной поверхности с твердым телом. С одной стороны, учет поверхностного натяжения формально не представляет затруднений в рамках гидродинамики капельной жидкости. С другой стороны, попытки расширения теории на более общий случай сопряжены с принципиально непреодолимыми трудностями. Так, задача о смачивании при растекании капельной жидкости вдоль твердой поверхности вообще не имеет решения в рамках этой стандартной теории [1]. Возникающие проблемы удается решить, переформулировав задачу с учетом дополнительного химического потенциала (расклинивающего давления), которым обладают частицы жидкости в тонких слоях жидкости вблизи линии трехфазного контакта. В рамках такого подхода удается в замкнутом непротиворечивом виде сформулировать соответствующую задачу математической физики [2].

Ниже с этих же позиций рассматривается возможность равновесия объемной части жидкости со своей α -пленкой. Такая возможность подтверждена экспериментально [3–5]. Соответствующая задача о равновесной форме свободной поверхности вблизи контакта объемной части жидкости и α -пленки решена ниже. Получена универсальная закономерность для области перехода.

Постановка задачи. В данной работе рассматривается проблема описания перехода объемной части жидкости в находящуюся с ней в равновесии α -пленку. Из общих соображений ясно, что для описания

такого перехода формы свободной поверхности необходимо учесть силы физико-химического происхождения, ответственные за формирование свободной поверхности на малых толщинах порядка толщины α -пленки. Экспериментально установлено, что толщина α -пленки $h_\alpha \approx 1$ нм (т. е. порядка десяти молекулярных слоев).

Воспользуемся известным выражением для химического потенциала Φ на свободной поверхности жидкости [6, 7]:

$$\Phi = \Phi_\infty + \Phi_\alpha + \frac{\sigma}{\rho}.$$

Здесь $\Phi_\infty = \text{const}$ – химический потенциал частиц жидкости на плоской свободной поверхности, вдали от линии трехфазного контакта;

$\sigma = \frac{8n_L^2 a_{LL}}{15r_0^2}$ отождествляется с поверхностным натяжением на свобод-

ной поверхности жидкости; r_0 – средний радиус молекулы; ρ – кри-

визна свободной поверхности жидкости. Слагаемое $\frac{\sigma}{\rho}$ имеет смысл

химического потенциала, связанного с поверхностным натяжением, а

Φ_α – дополнительный химический потенциал, определяемый эффектами второго рода, появляющийся в очень тонких слоях жидкости и равный с точностью до знака расклинивающему давлению.

Приняв потенциал взаимодействия молекул в форме потенциала Лондона, для молекулярной составляющей химического потенциала Φ_α получили выражение (подробнее в работе [2], там же приведена соответствующая библиография)

$$\Phi_\alpha = \frac{\pi}{12} h^{-3} \left[\left(n_L^2 a_{LL} - n_L n_S a_{LS} \right) G(\alpha) - n_L n_S a_{LS} G(\pi - \alpha) \right], \quad (1)$$

где $G(\alpha) = 1 + \cos^3 \alpha + \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \cos \alpha$; α – угол наклона свободной по-

верхности жидкости по отношению к твердой поверхности, отсчитываемый со стороны жидкости; a_{LL} , a_{LS} – постоянные, характеризующие взаимодействия молекул жидкость–жидкость и жидкость–твердое тело; n_L , n_S – концентрации молекул жидкости и твердого тела соответственно.

Условием термодинамического равновесия в изотермических условиях является постоянство свободной энергии частиц жидкости [8]. Тогда, если отождествить потенциальную энергию взаимодей-

ствия молекул жидкости с их химическим потенциалом, взятым с обратным знаком [9], то условие термодинамического равновесия фактически сводится к механическому равновесию [10]:

$$p + F = \text{const},$$

где F – химический потенциал частиц жидкости, рассчитанный на единицу объема; p – давление. Причем на свободной поверхности жидкости выполняется условие $F = \Phi$.

Функция $\Phi_\alpha(h, \alpha)$ имеет особенность при $h \rightarrow +0$, которая не может быть скомпенсирована, если $\Phi_\alpha \neq 0$ при $h \rightarrow +0$, т. е. на линии трехфазного контакта. Анализ функции $\Phi_\alpha(h, \alpha)$ показывает, что при выполнении условия $a_{LL}n_L^2 > a_{LS}n_L n_S$ всегда существует некоторое значение угла $\alpha = \alpha_e$, $\pi > \alpha_e > 0$, такое, что $\Phi_\alpha(h, \alpha_e) = 0$, $h \rightarrow +0$. Именно это значение угла наклона свободной поверхности жидкости следует отождествить с равновесным углом смачивания (по условию Юнга) на линии трехфазного контакта. Наиболее простая формула для равновесного угла смачивания получается, если считать, что выполнено условие $\alpha^2 \ll 1$. В этом случае

$$\alpha_e = \left[\frac{16}{3}(1-\beta) \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (2)$$

Выражение (1) при выполнении указанного сильного неравенства также упрощается:

$$\Phi_\alpha(h, \alpha) = \frac{\pi}{48} A_{LL} h^{-3} \left[\frac{16}{3}(1-\beta) - \alpha^4 \right], \quad (3)$$

где $\beta = \frac{A_{LS}}{A_{LL}}$, $A_{LS} = n_L n_S a_{LS}$, $A_{LL} = n_L^2 a_{LL}$ – соответствующие постоянные Гамакера. Ниже будет рассмотрено приближение формул (2) и (3).

Явление образования очень тонкой полимолекулярной пленки постоянной толщины на поверхности твердого тела, находящейся в равновесии с объемной фазой жидкости и образующей с ней краевые углы, было впервые отмечено А.Н. Фрумкиным и Б.В. Дерягиным. Физической причиной образования такой α -пленки являются силы, которые следует отнести к структурным силам, т. е. к силам, связанным с изменением энтропии жидкости у поверхности твердого тела. Общей теории структурной составляющей расклинивающего давле-

ния в настоящее время не существует вследствие высокой сложности при описании, носящей квантовый характер, и большого числа разнообразных факторов физико-химической природы, действующих на поверхности твердого тела.

Для построения механической модели образования α -пленки предположим, что под действием структурных сил изменяется концентрация молекул жидкости в некотором тонком слое жидкости у поверхности твердого тела. Тогда, проводя аналогичные вычисления, что и при выводе соотношения (1), найдем составляющую расклинивающего давления $\Phi_\alpha(h, \alpha)$, отличающуюся от данного соотношения наличием дополнительного слагаемого:

$$\Phi_\alpha(h, \alpha) = \frac{\pi}{12} h^{-3} \times \left[\left(n_L^2 a_{LL} - n_L n_S a_{LS} \right) G(\alpha) - n_L n_S a_{LS} G(\pi - \alpha) - 6n_L (\Delta n_L) a_{LL} \delta h^{-1} \right], \quad (4)$$

где Δn_L – среднее по толщине изменение концентрации молекул; δ – толщина слоя жидкости, в котором происходит изменение концентрации молекул. Будем считать, что $\Delta n_L > 0$, так как именно в этом случае образуется α -пленка.

В приближении формул (2), (3) соотношение (4) принимает вид

$$\Phi_\alpha(h) = \frac{\pi}{48} A_{LL} h^{-3} \left[\frac{16}{3} (1 - \beta) - \alpha^4 - \frac{k}{h} \right], \quad k = 24 \frac{\Delta n_L}{n_L} \delta. \quad (5)$$

Здесь постоянная k имеет размерность длины и может быть вычислена по изотерме расклинивающего давления с учетом условия $\Phi_\alpha(h_\alpha, 0) = 0$, откуда для значения постоянной k получаем оценку

$k = \frac{16}{3} (1 - \beta) h_\alpha$. С учетом формулы (2) для равновесного угла смачивания также можно записать $k = \alpha_e^4 h_\alpha$.

Молекулярная составляющая расклинивающего давления, определяемая выражением (1), носит диффузный характер и проявляется уже в слоях жидкости толщиной порядка $h_m \approx 100$ нм. Если обозначить характерный макроскопический размер жидкости (размер капли или пленки, свободно лежащей на твердой поверхности) через h_l , то можно установить иерархию толщин пленки, в которой по-разному проявляются рассматриваемые силы физико-химического происхождения: $h_l \gg h_m \gg h_\alpha$. Для построения теории необходимо последовательно рассмотреть все области изменения толщин жидкости.

Для определенности рассмотрим форму поверхности жидкой пленки, свободно лежащей на горизонтальной плоской твердой поверхности, и выберем систему координат, как указано на рис. 1. В этой системе координат уравнение $y = h(x)$ определяет форму свободной поверхности жидкости.

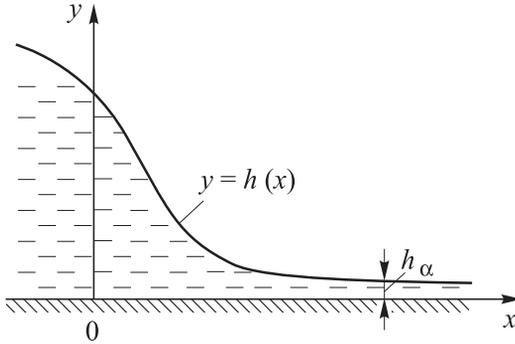


Рис. 1. Форма свободной поверхности

Функция $h(x)$ определяется из уравнения, которое следует из механического условия равновесия:

$$\sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \rho_l g h - \Phi_\alpha(h, \alpha) = C, \quad (6)$$

где $C < 0$ – некоторая постоянная; ρ_l – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения; в рассматриваемом приближении кривизна поверхности пленки $\rho^{-1} \approx \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$.

Изучение равновесия жидкой пленки удобно провести в безразмерных переменных. При этом более определенно выясняется роль отдельных слагаемых в соотношениях (5) и (6). Выберем в качестве характерной величины характерную длину $L = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_l g}}$ (так называемая капиллярная длина). Тогда уравнения равновесия (6) принимают вид

$$\frac{d^2 w}{dx^2} - w + \frac{R}{w^3} \left[\left(\frac{dw}{dx} \right)^4 - \alpha_e^4 + \frac{k_1}{w} \right] = C, \quad (7)$$

где $w = \frac{h}{L}$ – безразмерная толщина жидкой пленки; $R = \frac{\pi A_{LL}}{48 \sigma L^2}$ – безразмерный критерий, определяет относительную роль расклини-

вающего давления и поверхностного натяжения; $k_1 = \frac{k}{L}$ – безразмерная постоянная, $k_1 = \alpha_e^4 \frac{h_\alpha}{L}$. Для безразмерной продольной координаты x применено то же обозначение x .

Оценим безразмерные критерии, определяющие равновесие и входящие в уравнение (7). Если приближенно принять $A_{LL} = \frac{48}{\pi} \cdot 10^{-20}$ Дж, $\sigma = 0,062$ Н·м⁻¹, $\rho_l = 1,26 \cdot 10^3$ кг·м⁻³ (последние две величины примерно соответствуют глицерину при температуре 300 К), то капиллярная длина $L = 2,3 \cdot 10^{-3}$ м, а безразмерный критерий $R = 3 \cdot 10^{-14} \ll 1$. Тем самым устанавливается, что расклинивающее давление проявляется на толщинах жидкой пленки, существенно меньших капиллярной длины.

Оценку роли различных слагаемых в уравнении (7) удобно проводить после перехода от формулы (2) к уравнению первого порядка:

$$\frac{1}{2} \frac{dp}{dw} - w + \frac{R}{w^3} \left[p(p + 2\alpha_e^2) + \frac{k_1}{w} \right] = C. \quad (8)$$

Здесь $p = \frac{dh}{dx}$. Для дальнейших оценок принципиально, что в уравнении (8) отсутствует независимая переменная x .

Ясно, что влияние структурных сил существенно, только если толщина жидкого слоя достаточно мала, т. е. формально, если $w \sim \sqrt{R} \ll 1$.

Действительно, заменой переменной $w \rightarrow \xi = \frac{w}{\sqrt{R}}$ уравнение (8) сводится к виду

$$\frac{1}{2} \frac{dp}{d\xi} + \frac{1}{\xi^3} \left[p(p + 2\alpha_e^2) + \frac{k_1}{\sqrt{R}\xi} \right] = C\sqrt{R} + \xi R.$$

Отсюда следует, что в области изменения переменной $\xi \sim 1$ вместо уравнения (8) необходимо рассматривать уравнение

$$\frac{1}{2} \frac{dp}{d\xi} + \frac{1}{\xi^3} \left[p(p + 2\alpha_e^2) + \frac{k^*}{\xi} \right] = 0, \quad (9)$$

где $k^* = \frac{k_1}{\sqrt{R}}$.

Видно, что макроскопическая форма свободной поверхности жидкости и сила тяжести не влияют на форму свободной поверхности жидкости вблизи трехфазной границы, а уравнение (9) позволяет определить некоторый универсальный закон перехода свободной поверхности в α -пленку.

Уравнение (9) зависит от двух параметров: равновесного угла смачивания Юнга α_e и параметра $k^* = \frac{k_1}{\sqrt{R}} = \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{5\pi}} \frac{\alpha_e^4 h_\alpha}{r_0}$, определяющего относительную роль молекулярной и структурной составляющих расклинивающего давления. Если принять $h_\alpha = 1 \cdot 10^{-9}$ м, $r_0 = 1 \cdot 10^{-10}$ м (т. е. предположить, что толщина α -пленки составляет 10 молекулярных слоев), то параметр $k^* \approx 28,5 \alpha_e^4$. Соответственно безразмерная толщина α -пленки

$$\xi_\alpha = \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{5\pi}} \frac{h_\alpha}{r_0} = 28,5.$$

Для дальнейших вычислений удобно перейти в уравнении (9) к новой независимой переменной $\zeta = \frac{\xi}{\xi_\alpha}$ и новой зависимой переменной

$\varphi = \alpha_r^2 = \frac{1}{\alpha_e^2} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2$. В этом случае уравнение (9) имеет вид

$$\frac{d\varphi}{d\zeta} = \frac{2\lambda}{\zeta^3} \left[\left(1 - \varphi^2 \right) - \frac{1}{\zeta} \right], \quad (10)$$

где единственный параметр $\lambda = \frac{2\alpha_e^2}{\xi_\alpha^2} = \frac{5\pi}{64} \alpha_e^2 \frac{r_0^2}{h_\alpha^2}$.

На рис. 2 приведен качественный вид интегральных кривых уравнения (10), полученный методом изоклин, в первом квадранте.

Кривая 1 соответствует производной $\frac{d\varphi}{d\zeta} = 0$, кривая 2 – интегральной

кривой, на которой выполнено физически очевидное граничное условие $\varphi = 0$, $\zeta = 1$. Видно, если безразмерная толщина жидкости стремится к бесконечности ($\zeta \rightarrow \infty$), то квадрат относительного угла наклона свободной поверхности жидкости стремится к единице: $\varphi \rightarrow 1$, т. е. $|\alpha| \rightarrow \alpha_e$. Отсюда следует, что на внешней границе рассматриваемого переходного слоя от α -пленки к объемной части жидкости выполняется условие Юнга.

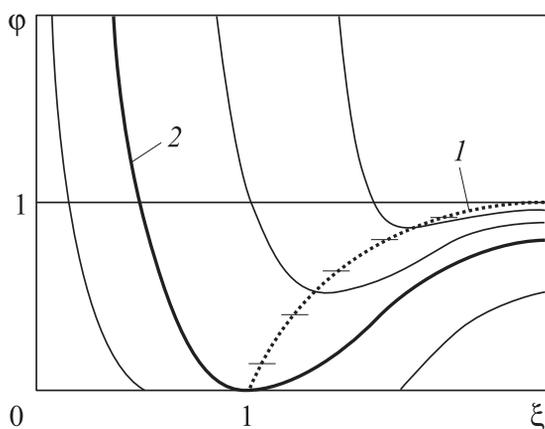


Рис. 2. Качественный вид интегральных кривых уравнения (10):

1 – кривая, на которой $\frac{d\varphi}{d\xi} = 0$; 2 – интегральная кривая, на которой выполнено граничное условие $\varphi = 0$ при $\xi = 1$

Заключение. Таким образом, в рамках развиваемой теории удастся непротиворечиво описать переходный слой между α -пленкой и объемной частью жидкости. Причем, как показано для объемной части жидкости, выполняется условие Юнга. Принципиально важно, что учет структурной составляющей расклинивающего давления приводит к формальной задаче математической физики, для которой область изменения толщин жидкости оказывается «отграниченной» от твердой поверхности, т. е. $h > 0$, что существенно упрощает проведение численных экспериментов по гидродинамике растекания при смачивании.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пухначев В.В., Солонников В.А. К вопросу о динамическом краевом угле. *ПММ*, 1982, т. 46, № 6, с. 961–971.
- [2] Романов А.С. Об одном способе гидродинамического описания растекания частично смачивающей жидкости по плоской твердой поверхности. *КЖ*, 1990, т. 52, № 1, с. 93–99.
- [3] Дерягин Б.В., Чураев Н.В. *Смачивающие пленки*. Москва, Наука, 1984, 160 с.
- [4] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Мулер В.М. *Поверхностные силы*. Москва, Наука, 1985, 399 с.
- [5] Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика. *УФН*, 1987. т. 151, № 4, с. 619–681.
- [6] Miller C.A., Rukenshtein E. The Origin of Flow during Wetting of Solids. *J. Col. Interface Sci.*, 1974, vol. 48(3), pp. 368–373.
- [7] Cerro M.C.G. del, Jameson G. Theory for Equilibrium Contact Angle Between a Gas, a Liquid and Solid. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 1976, vol. 72, pp. 883–895.

- [8] Базаров И.П. *Термодинамика*. Москва, Высш. шк. 1976, 477 с.
[9] Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. Л., Наука, 1975, 592 с.
[10] Ruckenstein E., Dunn C.S. Slip Velocity during Wetting of Solids. *J. Col. Interface Sci.*, 1977, vol. 59(1), pp. 135–138.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Романов А.С., Семиколенов А.В. Форма свободной поверхности жидкости, находящейся в равновесии со своей α -пленкой. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/872.html>

Романов Александр Сергеевич родился в 1947 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1971 г. Д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор ряда работ по механике жидкости, газа, нелинейным процессам переноса. e-mail: rolmal@bk.ru.

Семиколенов Андрей Владимирович родился в 1966 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1989 г., МГУ им М.В. Ломоносова в 1991 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор ряда работ по механике жидкости, газа, нелинейным процессам переноса. e-mail: avsemik@mail.ru.