

УДК 532.612.4

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ О МАЛОМ СИДЯЧЕМ ПУЗЫРЬКЕ

© 2021 г. С. Ш. Рехвиашвили*

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
ул. Шортанова, 89а, Нальчик, 360000 Россия

*e-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 04.09.2021 г.

Выведены формулы для размерной зависимости межфазного натяжения и краевого угла малого сферического сидячего пузырька в изотермических условиях. Показано, что учет размерной зависимости межфазного натяжения может нарушать условие согласованности краевых углов для малых пузырьков и капель. Эта зависимость проявляется в том, что межфазное натяжение у вогнутой поверхности пузырька выше, чем у выпуклой поверхности капли.

DOI: 10.31857/S0023291221060100

1. Общая термодинамическая теория сидячего пузырька дана в работе [1], где выведены фундаментальные уравнения (9) и (10) для краевого угла пузырька произвольного размера. Эти уравнения устанавливают зависимости краевого угла от температуры и химических потенциалов компонентов системы, а также от шероховатости подложки. Были, кроме того, рассмотрены практически важные частые случаи, в которых фундаментальные уравнения удается упростить.

2. В [2] сообщается, что при малых размерах пузырька и капли нарушается условие согласованности: $\theta_b = \pi - \theta_d$, где θ_b и θ_d – краевые углы для пузырька и капли. Этот странный вывод, основанный на “анализе свободной энергии” и молекулярно-динамическом моделировании, находится в глубоком противоречии с термодинамической теорией [1]. Примечательно также, что выбор авторами [2] углов θ_b и θ_d (см. Fig. 1a, b) изначально не соответствует указанному условию согласованности.

Из простых соображений следует, что для пузырька и капли с наперед заданной сферической геометрией разделяющей поверхности с нулевой толщиной нарушения условия согласованности быть не должно. Элементарные уравнения равновесия Юнга и Лапласа (если они, разумеется, правильно записаны) не должны приводить к такому нарушению, если специально не учитывать дополнительные факторы [3]. Помимо всего этого, уравнения (2) и (3) из [2] вызывают вопросы вследствие включения в них уравнения состояния идеального газа. Во-первых, уравнение состояния идеального газа неприменимо для опи-

сания двухфазных систем, в частности системы жидкость–пар. К слову заметим, что даже более точное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет существенные расхождения с экспериментальными данными в области двухфазных состояний. Формула (5) из [2] не содержит и не может содержать сжимаемость реального газа, о которой говорится в статье, и которая, очевидно, должна иметься в виду в связи с молекулярно-динамическим моделированием. Во-вторых, какие-либо аналитические результаты, полученные с использованием уравнения состояния идеального газа, бессмысленно сравнивать с результатами молекулярно-динамического моделирования, в котором учитываются взаимодействия частиц между собой и с подложкой.

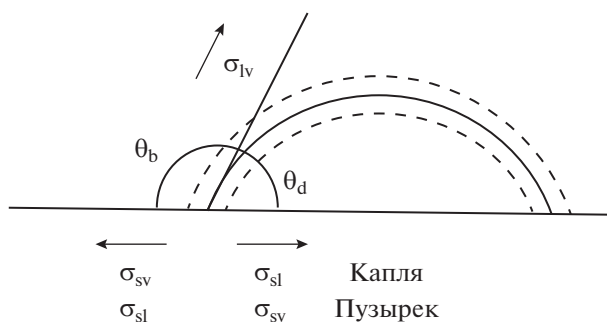


Рис. 1. Сферические пузырек и капля на плоской подложке. Пунктирными линиями показаны положения эквивалентных поверхностей пузырька (нижняя линия) и капли (верхняя линия).

На некорректность результатов [2] было справедливо указано в [3], а также подчеркнута возможная роль линейного натяжения на трехфазной линии контакта. Новые доводы, сформулированные в [4] в пользу [2], к сожалению, не представляются убедительными.

3. В настоящей статье мы проанализируем влияние размерной зависимости межфазного натяжения на границе жидкость–пар [5–7]. Частицы жидкости и пара считаются неполярными. Будем одновременно рассматривать пузырек и каплю на поверхности твердой и недеформируемой подложки в состоянии термодинамического и механического равновесия. Запишем для изотермических условий уравнения Юнга, Лапласа и Гиббса в виде

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \pm \sigma_{lv} \cos \theta_i, \quad (1)$$

$$\Delta p = p_l - p_v = \pm \frac{2\sigma_{lv}}{R}, \quad (2)$$

$$d\sigma_{lv} = -\Gamma_i d\mu_i, \quad (3)$$

где σ_{sv} , σ_{sl} и σ_{lv} – межфазные натяжения на границах твердое тело–пар, твердое тело–жидкость и жидкость–пар, i – индекс, обозначающий пузырек ($i = b$) и каплю ($i = d$), Δp – избыточное давление, p_l и p_v – давления в жидкости и паре, R – радиус пузырька или капли, Γ_i – гиббсовская адсорбция на межфазной границе жидкость–пар, μ_i – химический потенциал. Знаки “+” и “–” в (1) и (2) и далее по тексту относятся к капле и пузырьку соответственно. Краевые углы измеряются у поверхности натяжения, которая находится вблизи конденсированной фазы (см. рис. 1).

Уравнения (1)–(3) подразумевают, что подложка не дает вклада в изменение свободной энергии системы, как это отмечено в [1]. В наиболее простом случае натяжения σ_{sv} и σ_{sl} допустимо считать постоянными. Физически это означает, что соответствующие гиббсовские адсорбции равны нулю или пренебрежимо малы, т.е. частицы жидкости и пара в подложку не проникают и протяженные межфазные слои не образуются. Из (2) имеем

$$d(\Delta p) = \pm \left(\frac{2}{R} d\sigma_{lv} - \frac{2\sigma_{lv}}{R^2} dR \right). \quad (4)$$

Дифференциал химического потенциала [6, с. 57]

$$d\mu_i = \frac{1}{\Delta n_i} d(\Delta p), \quad (5)$$

где $\Delta n_i > 0$ – разность объемных плотностей жидкости и пара. Для не очень малых пузырьков и капель гиббсовскую адсорбцию можно считать константой,

$$\Gamma_i = \delta_i \Delta n_i, \quad (6)$$

где $\delta_i \geq 0$ – параметр, определяющий толщину межфазной области. Из (3)–(6) получается дифференциальное уравнение

$$\frac{d\sigma_{lv}}{dR} = \frac{2\delta_i \sigma_{lv}}{2R\delta_i \pm R^2}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) с учетом условия $\sigma_{lv}(\infty) = \sigma_{lv}^{(\infty)}$ имеет вид

$$\sigma_{lv} = \frac{\sigma_{lv}^{(\infty)}}{1 \pm \frac{2\delta_i}{R}}, \quad (8)$$

где $\sigma_{lv}^{(\infty)}$ – межфазное натяжение в случае плоской поверхности. Формула (8) представляет собой аналог известной формулы Толмена [6, 7]. Подставляя (8) в (1), находим

$$\cos \theta_i = \cos \theta_i^{(\infty)} \left(1 \pm \frac{2\delta_i}{R} \right), \quad (9)$$

где $\cos \theta_i^{(\infty)} = \pm (\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lv}^{(\infty)}$ – множитель, определяющий краевые углы $\theta_d^{(\infty)}$ и $\theta_b^{(\infty)}$ для больших капель и пузырьков при $R \gg \delta_i$.

Толщины межфазных слоев для реальных пузырьков и капель, по-видимому, могут различаться. В этом случае равенство $\theta_b = \pi - \theta_d$ будет нарушено. Если $\delta_b = \delta_d$, то из (9) получается простое соотношение между краевыми углами:

$$\frac{\cos \theta_d}{\cos \theta_d^{(\infty)}} + \frac{\cos \theta_b}{\cos \theta_b^{(\infty)}} = 2. \quad (10)$$

Как это и требуется, при $R \gg \delta_i$ из (9) получается классическая формула Юнга, для которой равенство $\theta_b = \pi - \theta_d$ строго выполняется. Из (9) следует, что изменения краевых углов пузырьков и капель могут происходить из-за наличия межфазных слоев и размерной зависимости межфазного натяжения. Следовательно, разница между краевыми углами капли и пузырька может выступать маркером не только линейного натяжения [3], но и размерной зависимости межфазного натяжения. Зависимость краевых углов от R в (9) получается такой же, как и при учете линейного натяжения [1, 8], и математически все это легко объединяется в одну формулу.

4. В заключение отметим следующее. Чтобы избежать ошибок при интерпретации результатов молекулярно-динамического моделирования межфазных явлений, очень важно правильно определить положение поверхности натяжения, для которой выполняется уравнение (2).

Если имеется внешнее силовое поле, например, гравитационное поле, то пузырек и капля уже не будут иметь сферическую форму [9]. Вопрос о согласованности углов θ_b и θ_d здесь остается

ся открытым. В более общем случае формулу (8) следует заменить следующей [10]:

$$\sigma_{lv} = \frac{\sigma_{lv}^{(\infty)}}{1 + \delta_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}, \quad (11)$$

где $r_{1,2}$ — главные радиусы кривизны поверхности в точке. Формулу (11) можно получить формально, если в (8) кривизну сферической поверхности $1/R$ заменить средней кривизной $(1/r_1 + 1/r_2)/2$ [7, с. 20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 354.
2. *Zhang H., Zhang X.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 2823.
3. *Rusanov A.I., Tatyanyenko D.V., Shehekin A.K.* // *Nanoscale*. 2021. V.13. P. 4308.
4. *Zhang H., Zhang X.* // *Nanoscale*. 2021. V. 13. 4311.
5. *Рехвиашвили С.Ш.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 386.
6. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
7. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
8. *Татьяненко Д.В., Шекин А.К.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 517.
9. *Rusanov A.I., Prokhorov V.A.* *Interfacial Tensiometry*. Amsterdam: Elsevier, 1996.
10. *Rekhviashvili S.Sh., Sokurov A.A.* // *Turk. J. Phys.* 2018. V. 42. P. 699.