УДК 532.6 DOI: 10.18287/2541-7525-2018-24-1-47-50

А.А. Сокуров[1]

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ КАПИЛЛЯРНОГО ПОДЪЕМА

В работе исследуется размерная зависимость поверхностного натяжения мениска жидкости в нанокапилляре. На основе аналога дифференциального уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа показано, что при достаточно малых значениях радиуса капилляра для поверхностного натяжения имеет место асимптотическая формула Толмена. С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения и контактного угла смачивания рассмотрен вопрос о капиллярном подъеме.

Ключевые слова: капилляр, капиллярный подъем, формула Жюрена, поверхностное натяжение, контактный угол смачивания, размерная зависимость, радиус кривизны, формула Лапласа.

Равновесные состояния очень малых объемов жидкости характеризуются зависимостью поверхностного натяжения от кривизны границы раздела фаз. В термодинамике для сферической капли эта зависимость находится из дифференциального уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа [1]. Из решения этого уравнения, в частности, следует, что для поверхности сферической капли оно будет меньше, а для сферического пузырька – больше, по сравнению со случаем плоской поверхности. Физически это связано с тем, что энергия связи поверхностного атома на выпуклой поверхности однокомпонентной жидкости существенно меньше, чем на вогнутой поверхности. От геометрии поверхности раздела фаз зависит и контактный угол смачивания. Все сказанное будет справедливо также и для мениска жидкости в нанокапилляре. В связи с этим, представляет интерес исследование влияния размерной зависимости поверхностного натяжения и контактного угла смачивания на величину капиллярного подъема. Решению данной задачи посвящена настоящая статья.

Рассмотрим жидкость в узком капилляре (см. рис. 1), находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. Будем предполагать, что мениск представляет собой сегмент сферы, площадь поверхности

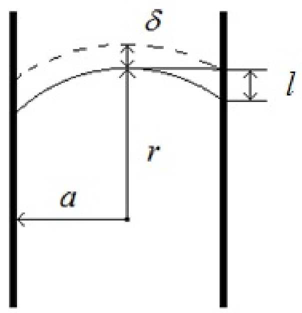

Рис. 1. Капилляр с жидкостью

и объем которого равны

$$S = 2\pi rl, \qquad V = \frac{\pi l}{3}\left(a^2 + rl\right), \tag{1}$$
$$h = r - \sqrt{r^2 - a^2},$$

где a – радиус капилляра, r – радиус кривизны мениска, l – высота сегмента. Избыточное давление определяется из условия механического равновесия

$$\Delta P = \sigma f(r), \tag{2}$$

Сокуров Аслан Артурович (asokuroff@gmail.com), отдел теоретической и математической физики, Институт прикладной математики и автоматизации, 360000, Российская Федерация, г. Нальчик, ул. Шортанова, 89 А.

где σ – поверхностное натяжение, $f(r) = S'(r)/V'(r)$ – функция, зависящая от геометрии разделяющей поверхности. Используя (1), можно показать, что в нашем случае для избыточного давления имеет место формула Лапласа

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}. \tag{3}$$

В работе [2] был получен аналог дифференциального уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа, выражающий размерную зависимость поверхностного натяжения для случая произвольных поверхностей. С учетом (1) и (3) данное уравнение принимает вид

$$\frac{d\ln\sigma}{d\ln r} = \frac{2g(r)}{r + 2g(r)}, \tag{4}$$

где функция $g(r)$ определяет гиббсовскую адсорбцию (см. [1]). Чтобы проинтегрировать уравнение (4), необходимо задать функцию $g(r)$. По определению имеем

$$g(r) = \frac{\Delta V(r)}{S(r)},$$

где $S(r)$ – площадь поверхности натяжения, $\Delta V(r)$ – объем межфазного слоя толщиной δ (длина Толмена). Исходя из геометрии, для функции $g(r)$ находим

$$g(r) = \frac{1}{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2}} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r}\right)^2 \right) + \right.$$
$$\left. + \frac{a^2 - (r+\delta)^2}{3r} \sqrt{\left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^2 - \left(\frac{a}{r}\right)^2} - \frac{a^2 - r^2}{3r} \sqrt{1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2} \right]. \tag{5}$$

Уравнение (4) с учетом (5) не может быть проинтегрировано в квадратурах. В связи с этим, необходимо использовать вычислительные методы. При этом интегрирование удобно проводить по безразмерной переменной r/δ. В нашей модели выполняется условие $r \geqslant a$, поэтому интегрирование должно проводиться от a/δ до $+\infty$, что соответствует плоской поверхности.

На рис. 2 показан график размерной зависимости поверхностного натяжения, полученный путем численного интегрирования (4), (5). Из рисунка видно, что характер размерной зависимости поверхностного

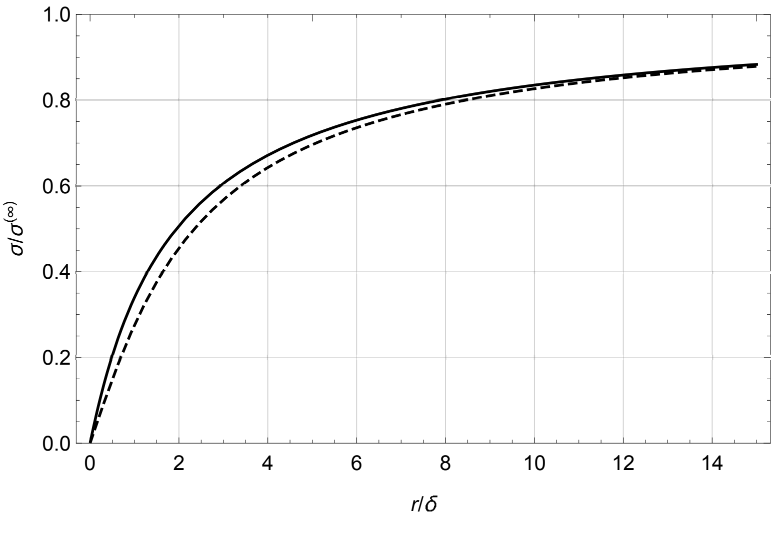

Рис. 2. Размерная зависимость поверхностного натяжения для мениска в капилляре и сферической капли: сплошная кривая – мениск в капилляре; пунктирная кривая – сферическая капля (точное решение уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа [2])

натяжения мениска в капилляре в целом соответствует аналогичной зависимости для сферической капли. Численные расчеты показывают, что при $r/\delta > 10$ эти зависимости практически совпадают. Разлагая функцию $g(r)$ в ряд по степеням переменной $1/r$ с точностью до двух членов, получим

$$g(r) = \delta + O\left(1/r^3\right). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (4) и выполняя интегрирование, получаем известную формулу Толмена

$$\sigma(r) = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{r}}, \tag{7}$$

где $\sigma^{(\infty)}$ – поверхностное натяжение плоской поверхности. Таким образом приходим к важному выводу, что формула Толмена, выведенная изначально для сферической капли [3], справедлива также и для мениска в узком капилляре. Примечательно также следующее. Детальные численные расчеты показывают, что формула (7) заметно точнее аппроксимирует размерную зависимость поверхностного натяжения для мениска в капилляре, чем соответствующую зависимость для малой капли.

Полученный результат будет справедлив и для случая вогнутой поверхности. Для вогнутого мениска радиус кривизны отрицательный и выражение (7) принимает следующий вид

$$\sigma(r) = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 - \frac{2\delta}{r}}. \tag{8}$$

Асимптотическая формула (8) справедлива, если выполняется условие $r > 2\delta$. Здесь необходимо заметить, что для парового пузырька в размерной зависимости поверхностного натяжения имеется сингулярность уже при $r \approx 0.588\delta$, которая следует из точного решения уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа [4]. Эта сингулярность обусловлена наличием переходного межфазного слоя толщиной δ.

Рассмотрим теперь явление поднятия жидкости в цилиндрическом нанокапилляре, изготовленном из однородного материала. Капиллярное поднятие проявляется в случае смачивания жидкостью стенок капилляра. Вследствие смачивания в капилляре образуется вогнутый мениск, давление под которым будет меньше чем давление под остальной частью плоской поверхности. По причине образовавшегося перепада ΔP давлений жидкость и поднимается вверх по капилляру. Согласно законам гидростатики, жидкость будет подниматься вверх до тех пор, пока гидростатическое давление капиллярного столбика не уравновесит избыточное ΔP. В достаточно тонких капиллярах влияние силы тяжести на форму мениска мало. По этой причине можно сделать допущение, что мениск представляет из себя сегмент полусферы, подходящего к стенкам капилляра под контактным углом смачивания θ. Тогда, для определения высоты h капиллярного подъема можно воспользоваться формулой Жюрена [5]:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{a\rho g}, \tag{9}$$

где ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения. Формула (9) содержит значения поверхностного натяжения σ, угла смачивания θ и справедлива только для очень тонких капилляров. А для очень тонких капилляров (радиусом порядка нескольких десятков нанометров) имеет место размерная зависимость поверхностного натяжения и угла смачивания. Поэтому возникает вопрос – какова будет высота $\widetilde{h}$ подъема жидкости в нанокапилляре, если принимать во внимание размерные эффекты σ и θ. Для σ уже имеется асимптотическая формула (8). Размерная зависимость краевого угла смачивания была рассмотрена в работе [6]. Обобщая полученные в ней результаты, можно записать, что

$$\cos\theta = \cos\theta^{(\infty)} \left(1 \pm \frac{2\delta}{r}\right), \tag{10}$$

где $\theta^{(\infty)}$ – краевой угол смачивания для массивного капилляра, знак плюс соответствует выпуклой поверхности, а минус – вогнутой. В итоге, исходя из (8), (10) и (9), приходим к заключению, что

$$h = \widetilde{h}.$$

Таким образом, в рамках использованного в данной работе приближения в нанокапилляре размерный эффект поверхностного натяжения полностью компенсируется размерным эффектом краевого угла смачивания и формула (9) не нуждается в какой-либо поправке.

Литература

[1] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963. 284 с.

[2] Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В. О размерной зависимости поверхностного натяжения // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 148–152.

[3] Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. № 3. P. 333–337. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1747247.

[4] Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения на динамику пузырька в жидкости // ЖЭТФ. 2014. Т. 145. Вып. 6. С. 1116–1120. DOI: https://doi.org/10.7868/S0044451014060160.

[5] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.

[6] Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В. Поверхностное натяжение, линейное натяжение и краевой угол смачивания малой капли в изотермических условиях // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 3–7. DOI: https://doi.org/10.7868/S0044185614010112.

References

[1] Ono S., Kondo S. *Molekuliarnaia teoriia poverkhnostnogo natiazheniia v zhidkostiakh* [Molecular Theory of Surface Tension in Liquids]. M.: IL, 1963, 284 p. [in Russian].

[2] Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. *O razmernoi zavisimosti poverkhnostnogo natiazheniia* [On the size dependence of the surface tension]. *ZhTF* [Technical Physics], 2011, Vol. 81. Issue 1, pp. 148–152 [in Russian].

[3] Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys.*, 1949, Vol. 17, no. 3, pp. 333–337 [in English]. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1747247.

[4] Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. *Vliianie razmernoi zavisimosti poverkhnostnogo natiazheniia na dinamiku puzyr'ka v zhidkosti* [Influence of the size dependence of surface tension on the dynamics of a bubble in a liquid]. *ZhETF* [Journal of Experimental and Theoretical Physics], 2014, Vol. 145, Issue 6, pp. 1116–1120 [in Russian]. DOI: https://doi.org/10.7868/S0044451014060160.

[5] Adamson A. *Fizicheskaia khimiia poverkhnostei* [Physical Chemistry of Surfaces]. M.: Mir, 1979, 568 p. [in Russian].

[6] Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. *Poverkhnostnoe natiazhenie, lineinoe natiazhenie i kraevoi ugol smachivaniia maloi kapli v izotermicheskikh usloviiakh* [Surface and linear tension and the contact angle of a small drop under isothermal conditions]. *Fizikokhimiia poverkhnosti i zashchita materialov* [Physicochemistry of the surface and protection of materials], 2014, Vol. 50, no. 1, pp. 3–7 [in Russian]. DOI: https://doi.org/10.7868/S0044185614010112.

A.A. Sokurov[2]

CAPILLARY RISE WITH SIZE-DEPENDENT SURFACE TENSION AND CONTACT ANGLE

In this paper we consider the size dependent of surface tension in nanocapillary. Based on the analogue of the Gibbs-Tolman-Koenig-Buff differential equation it is shown that for sufficiently small values of the capillary radius the Tolman's equation for the surface tension holds. Taking into account the size dependent of the surface tension and the contact angle the problem of the capillary rise is discussed.

Key words: capillary, capillary rise, Jurin's law, surface tension, contact angle, size dependence, radius of curvature, Young–Laplace equation.

Статья поступила в редакцию 18/II/2018.
The article received 18/II/2018.

[2] *Sokurov Aslan Arturovich* (asokuroff@gmail.com), Department of Theoretical and Mathematical Physics, Institute of Applied Mathematics and Automation, 89 A, Shortanova Street, Nalchik, 360000, Russian Federation.