

ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМ ЖИДКОСТЕЙ С НЕРАВНОВЕСНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТ *

М.О. Денисова, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

К.Г. Костарев, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

С.В. Торохова, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Для цитирования:

Денисова М.О., Костарев К.Г., Торохова С.В. Эволюция систем жидкостей с неравновесным распределением компонент // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022. – № 1. – С. 6–12.
<https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.1.1>

Экспериментально изучено поведение систем жидкостей с неравновесным распределением компонент, в которых процесс диффузии приводит к возникновению объемных и поверхностных течений, а также к деформации межфазной поверхности. В частности, исследована устойчивость горизонтальной межфазной границы при диффузии ПАВ в двухслойной системе несмешивающихся жидкостей близкой плотности. Прослежена эволюция формы капель, находящихся в условиях гидроневесомости в стратифицированном по плотности растворе. Получены и проанализированы данные по контракции наиболее распространенных водных растворов спиртов, кислот, оснований и их солей.

Ключевые слова: многокомпонентные системы жидкостей, диффузия, контракция, устойчивость межфазной границы, деформация капель.

Контракция – неаддитивное изменение плотности $\Delta\rho$ смеси жидкостей при вариации концентрации одной из ее компонент. Причиной контракции служит образование соединений на основе ионов/молекул растворенного вещества и молекул растворителя благодаря электростатическому взаимодействию и возникновению водородных связей. К сожалению, прогнозирование действия контракции в гидродинамике и процессах массообмена осложнено отсутствием информации о ней для большинства жидких систем. Для устранения этого недостатка в рамках

проекта была определена контракция наиболее известных водных растворов.

Специфика предпринятого исследования контракции состояла в обобщении и анализе данных, полученных на основе уже существующих зависимостей плотности реальных водных растворов от их концентрации, представленных в многочисленной справочной литературе по химии. Используя этот подход, нами к настоящему времени изучена контракция водных растворов одно- и многоатомных спиртов, органических и неорганических кислот, неорганических оснований и их солей [1].

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-41-590009.

Показано, что в зависимости от степени растворимости в воде растворимые вещества могут быть разделены на две группы: смешивающиеся с водой в любой пропорции (а) и имеющие конечную растворимость (б). К первой группе относятся низшие члены гомологических рядов одно- и многоатомных спиртов и карбоновых кислот, часть неорганических кислот; вторую группу образуют гидроксиды щелочных металлов, соли, а также старшие члены указанных гомологических рядов.

Для расчета контракции первой группы использована стандартная методика, в рамках которой контракция $\Delta\rho$ определялась как разность плотностей между реальным (кривая 1) и идеальным (аддитив-

ным, кривая 2) растворами равной концентрации (рис. 1, а). Отметим, что в данном случае концентрационные зависимости плотности реального и идеального растворов совпадают в двух точках: при нулевом содержании растворимого вещества и при его стопроцентном (или соответствующем ему мольном) содержании.

Для контракции второй группы предложена модифицированная версия стандартной методики, которая учитывает наличие в растворе обеих его компонент при достижении предельной растворимости. Для всех рассмотренных групп веществ получена и проанализирована зависимость величины контракции от концентрации (рис. 2). Расчеты, выполненные для одно- и много-

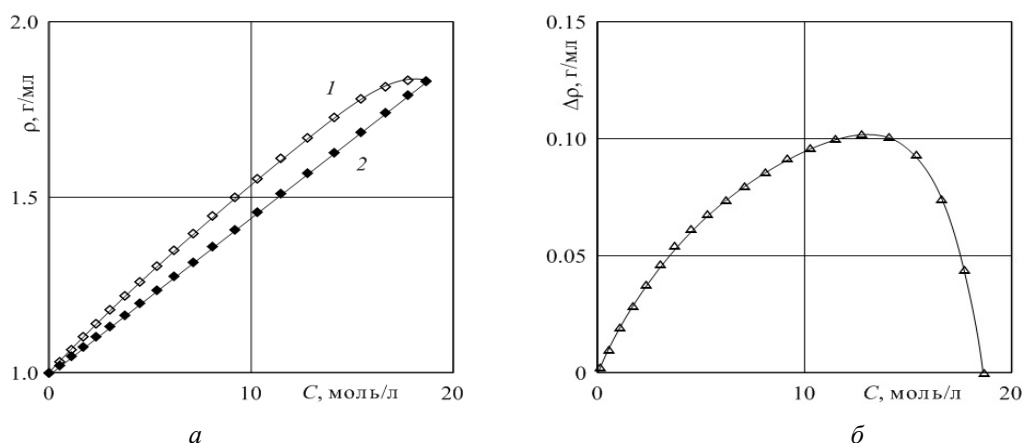


Рис. 1. Зависимость плотности водного раствора серной кислоты от ее мольной концентрации при 20°C: 1 – табличные значения, 2 – расчетные значения при аддитивном смешивании (идеальный раствор) (а) и зависимость контракции водного раствора серной кислоты от ее концентрации (б)

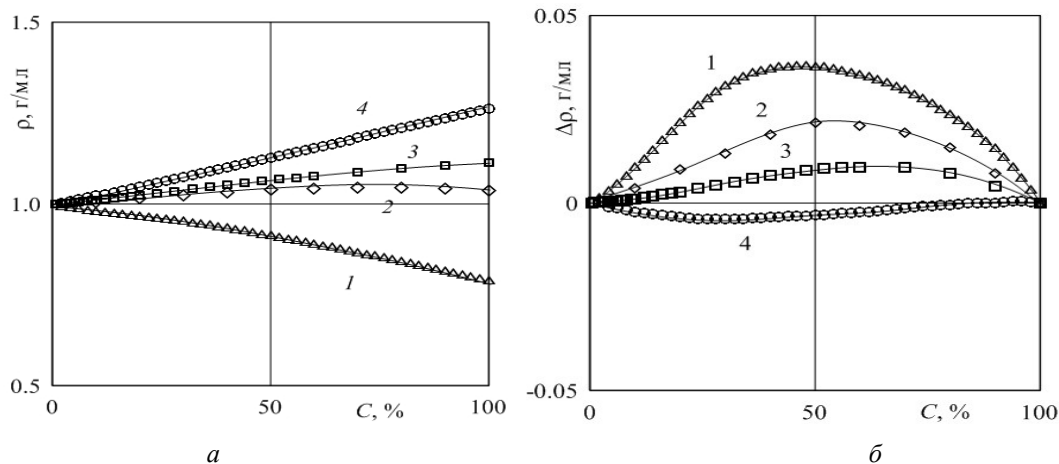


Рис. 2. Зависимость плотности водных растворов одно- и многоатомных спиртов от концентрации: 1 – этиловый (одноатомный), 2 – этиленгликоль (двухатомный), 3 – пропиленгликоль (двухатомный), 4 – глицерин (трехатомный). $T=20^{\circ}\text{C}$ (а) и зависимость контракции водных растворов одно- и многоатомных спиртов от концентрации: 1 – этиловый спирт, 2 – этиленгликоль, 3 – пропиленгликоль, 4 – глицерин (б)

атомных спиртов, подтвердили ранее обнаруженное снижение контракции с ростом температуры. Для гомологических рядов одноатомных спиртов и карбоновых кислот проанализирована зависимость максимальной контракции от числа метиленовых групп в молекуле.

Показано, что, в отличие от таких физико-химических свойств данных рядов, как поверхностная активность и растворимость, увеличение количества метиленовых групп не приводит к кратному увеличению контракции. По-видимому, для контракции этих растворов большую роль играют концевые группы атомов, которые экранируют действие метиленовых групп. Для растворов гидроксидов щелочных металлов рассмотрена зависимость максимальной контракции от их молекулярного веса. Обнаружено, что контракция уменьшается с ростом атомного веса иона металла. Наблюдаемый эффект может быть объяснен увеличением числа молекул воды, вовлекаемых в гидрат, и его более жестким структурированием, что ведет к более рыхлой укладке гидратов в растворе. В результате, объем раствора увеличивается, а его контракция уменьшается.

Продемонстрирована корреляция контракции и таких физико-химических свойств раствора, как его вязкость. Установлено, что положение максимальной контракции разделяет концентрационную зависимость многих свойств растворов на две части – области меньших и больших концентраций, в которых определяющую роль играют, соответственно, свойства растворителя и растворенного вещества. Так, при охлаждении водного раствора уксусной кислоты с концентрацией ниже 62,5 % первой замерзает вода, а при концентрации свыше – кислота.

Некоторые характеристики растворов достигают экстремальных значений в точке максимальной контракции. В качестве примера приведем уже упомянутую уксусную кислоту – кривая тепловыделения при создании ее раствора достигает минимального значения при максималь-

ной контракции. По итогам выполненных исследований предложен ряд перспективных систем жидкостей для лабораторного моделирования диффузионных процессов в микрогравитации.

Знание контракции позволяет объяснить ряд гидродинамических явлений, к числу которых относится потеря устойчивости межфазной границы в первоначально устойчиво стратифицированной двухслойной системе несмешивающихся жидкостей [2]. Причиной возникновения неустойчивости границы является диффузия поверхностно-активного вещества (ПАВ), бесконечно растворимого в обеих контактирующих жидкостях, обладающего равной плотностью с жидкостью нижнего слоя и исходно сосредоточенного в ней.

Исследование выполнено на примере системы «водный раствор хлористого натрия (верхняя жидкость) – уксусная кислота (ПАВ) – смесь бензола с хлорбензолом (нижняя жидкость)». Обнаружено, что, несмотря на изначально меньшую плотность жидкости верхнего слоя, диффузия кислоты в результате контракции приводит к локальному увеличению плотности верхнего слоя в области, прилегающей к межфазной границе. В подобных условиях – тяжелая жидкость над легкой – любая деформация их границы может только нарастать, так как в прогиб стекается наиболее плотный раствор. При этом увеличение концентрации кислоты в этом месте ведет еще и к локальному уменьшению поверхностного натяжения, что также способствует росту деформации.

Как показывает эксперимент, в зависимости от начальной концентрации кислоты C_0 в нижнем слое могут быть реализованы три сценария деформации межфазной поверхности. Так, при малых значениях C_0 деформация межфазной границы происходит без нарушения ее сплошности. При повышении C_0 и, соответственно, объема диффундирующего компонента наблюдается отрыв капель. Данный процесс сопровождается захватом довольно большого количества раствора, обогащенного кислотой, что резко снижа-

ет ее содержание в верхнем слое и уменьшает степень деформации границы. При больших значениях C_0 описанный цикл может неоднократно повторяться, приводя к появлению серии капель.

Использование плоской вертикальной ячейки Хеле-Шоу позволило с помощью интерферометра Физо визуализировать распределение концентрации ПАВ в двухслойной системе (рис. 3). Обнаружено, что каждому из трех описанных выше сценариев соответствует своя эволюция распределения ПАВ, локальной плотности верхнего слоя и межфазного натяжения в области максимальной деформации границы. Подобные зависимости были получены и для случая замены верхней жидкости менее плотной (дистиллирован-

ной водой), что позволило повысить устойчивость системы. На основе этих зависимостей определено соотношение межфазного натяжения и достигаемого перепада плотности в области максимального прогиба межфазной границы на момент отрыва капли для различных жидкостей верхнего слоя и значений C_0 в нижнем слое (рис. 4, а).

Как оказалось, данная зависимость имеет достаточно парадоксальный вид, так как для отрыва капли при меньших значениях межфазного натяжения требуется формирование большего перепада плотности.

Парадокс можно объяснить, если диффундирующий компонент является поверхностно-активным веществом. В этом случае вдоль деформированной межфаз-

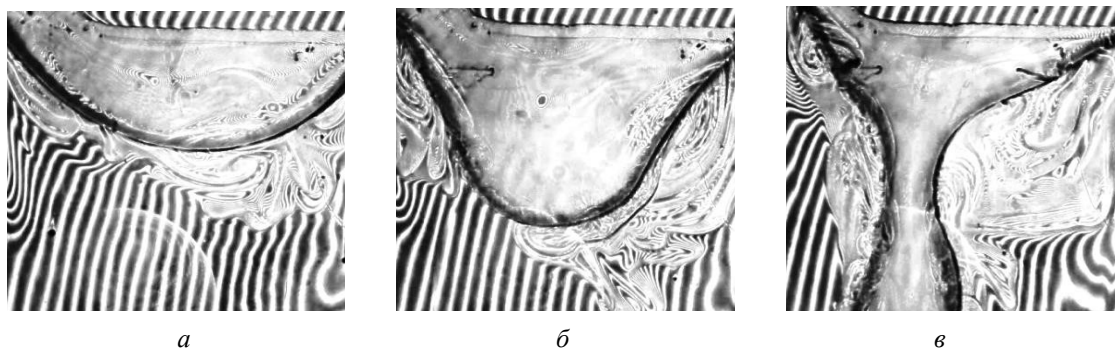


Рис. 3. Изменение формы межфазной границы в системе несмешивающихся жидкостей с исходной концентрацией уксусной кислоты $C_0 = 20\%$ в нижнем слое с течением времени от начала опыта t , с: а – 5; б – 270; в – 330. Верхний слой – водный раствор хлорида натрия с $C_{01} = 7,2\%$, нижний слой – смесь бензола и хлорбензола

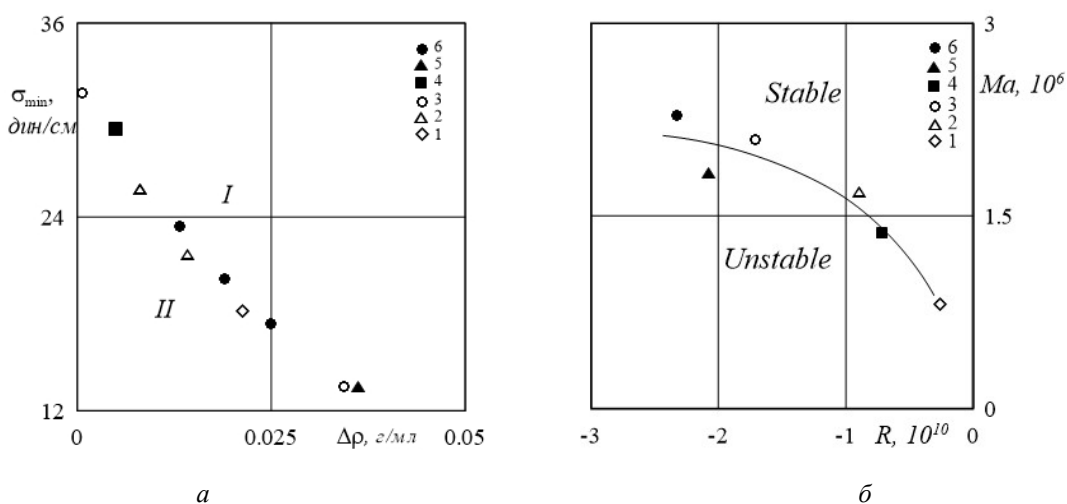


Рис. 4. Соотношение межфазного натяжения и перепада плотности раствора уксусной кислоты в области максимальной деформации межфазной поверхности на момент отрыва капли (а); соотношение чисел Марангони и Рейля на момент отрыва капли. Верхний слой – раствор NaCl, C_0 , %: 1–10; 2–20; 3–25; верхний слой – дистиллированная вода, C_0 , %: 4–15; 5–20; 6–25 (б)

ной границы возникает продольный градиент его концентрации, а, следовательно, и межфазного натяжения. Градиент последнего вызывает движение границы от точки максимального прогиба к пристеночной зоне, в которой натяжение долгое время остается близким к исходному значению, тем самым препятствуя деформации границы (за счет возникновения вертикальной составляющей движения). Учитывая это обстоятельство, в координатах «число Релея – число Марангони» построена карта устойчивости двухслойной системы (рис. 4, б).

Еще одной задачей, рассмотренной в рамках проекта, была задача о форме капли, находящейся в условиях гидроневесомости [3]. Хорошо известно, что ее форма определяется балансом между капиллярным давлением и перепадом гидростатических давлений внутри и вне капли. К изменению формы капли также может привести конвекция Марангони, обусловленная вариацией температуры или концентрации компонент капли вдоль ее поверхности. Кроме того, как предсказывает ряд теоретических исследований, на форму капли в неоднородной по температуре или концентрации среде может оказать существенное влияние соотношение коэффициентов их теплового или концентрационного расширения.

В эксперименте исследована форма капли, плавающей в устойчиво стратифицированной по концентрации жидкости. Рассмотрены два варианта: а – из капли диффундирует одна из ее компонент, б – происходит взаимное проникновение слаборастворимых жидкостей капли и окружающей среды. В обоих случаях коэффициент концентрационного расширения жидкости капли меньше, чем у среды. Радиус капли превосходит капиллярный, поэтому капля оказывается деформированной (сжатой по вертикали) под действием силы тяжести.

В первом случае для создания капли использовалась смесь бензола, хлорбензола и уксусной кислоты, в качестве окружающей жидкости – водный раствор

уксусной кислоты. Данная система обладает очень малым концентрационным коэффициентом расширения жидкости капли и большим – окружающего раствора. Кроме того, изменяя начальные концентрации кислоты в капле и растворе, можно в широком диапазоне варьировать межфазное натяжение (от 33 до 2 дин/см). Во втором случае капля образована анилином, окружающая среда – вода. В ряде опытов для снижения интенсивности процесса взаимной диффузии анилин и вода предварительно насыщались контактирующей жидкостью. Во всех случаях капля покоилась на жидкой подложке на основе стратифицированного по концентрации водного раствора хлорида натрия с добавлением кислоты либо анилина.

Конструкция экспериментальной установки позволила одновременно визуализировать вертикальное распределение плотности окружающей среды (с помощью интерферометра Физо, рис. 5, а–б) и выполнить видеосъемку капли (с помощью видеокамеры, рис. 5, в). В результате определены зависимости от времени структуры распределения плотности окружающей среды и соответствующих соотношений вертикального и горизонтального диаметров капель различных жидкостей. Введение безразмерного комплекса, включающего отношение двух диаметров капли – начального и капиллярного, определяемого физико-химическими свойствами жидкостей системы – предоставило возможность получить универсальную зависимость, связывающую степень деформации капли с величиной градиента плотности в среде.

Изучение зависимости отношения вертикального и горизонтального диаметров для капель различного начального диаметра и разных жидкостей при малых временах с момента их формирования также позволило получить ответы на два вопроса: о применимости такого критерия, как капиллярный радиус, для капель, находящихся в стратифицированных средах (а) и насколько развитие капиллярного движения влияет на форму капли (б).

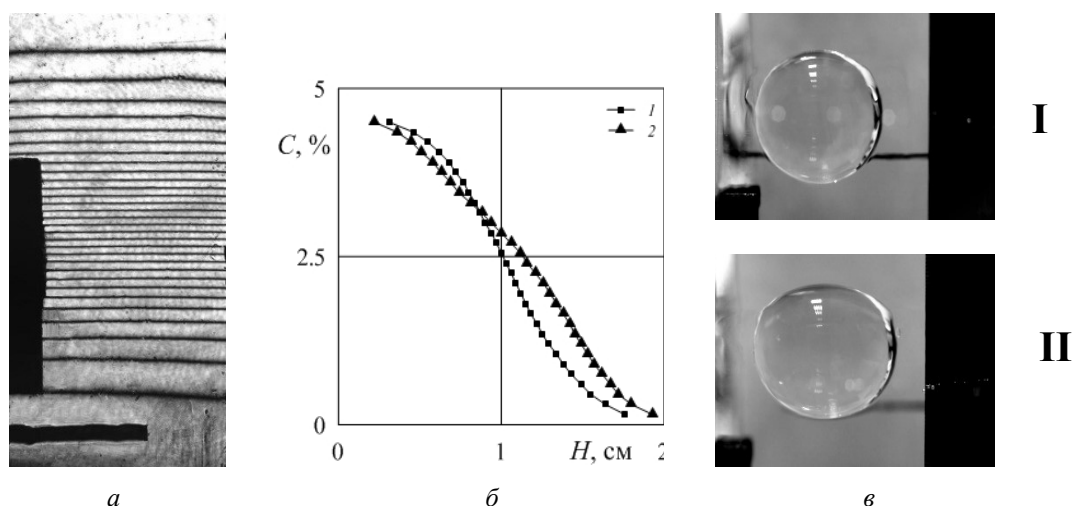


Рис. 5. Изменение формы капли в стратифицированной по плотности окружающей жидкости: а – вид интерферограммы раствора хлорида натрия в зоне его смешивания с водой в начальный момент времени (слева виден эталонный отрезок $l = 10,0$ мм); б – вертикальное распределение концентрации хлорида для различных моментов времени с начала опыта, $t, \text{с}$: I – 0, 2 – 410; в – вид капли анилина в воде на подложке из водного р-ра NaCl с $C_0 = 5\%$ при различных вертикальных градиентах плотности $\partial C/\partial z, \text{см}^{-1}$: I – 0,155; II – 0,275. Время с момента формирования капли $t = 300$ с

Анализ полученных кривых [3] показал, что капли анилина, растворение которых происходит без развития капиллярной конвекции, сохраняют сферическую форму не только при размерах, меньших капиллярного диаметра, но и несколько больших. Напротив, диффузия кислоты

из смеси бензолов, сопровождаемая конвекцией Марангони, ведет к потере каплей сферической формы заметно раньше достижения ею капиллярного диаметра, причем после завершения капиллярного движения ее форма вновь приближается к сферической.

Библиографический список

1. Костарев К.Г., Торохова С.В. Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований // Вестник Пермского университета. Физика. – 2022. – № 1. – С. 5-15.
2. Kostarev K.G., Torokhova S.V. Instability of the interface due to surfactant diffusion in the system of immiscible liquids // Microgravity Science and Technology. – 2020. – Vol. 3, Is.3. – P. 507–512.
3. Denisova M.O., Kostarev K.G. Droplet Deformation under Conditions of Neutral Buoyancy // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021. – Vol. 194. – 012002.
4. Денисова М.О., Костарев К.Г. Конвекция Марангони в системах жидкостей равной плотности // Сборник трудов XII Всерос. съезда по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики, Т.2. – Уфа, 20–24 августа 2019 года. – С. 529–531.
5. Kostarev K., Torokhova S. Contraction of aqueous solutions of the most common acids, bases, salts and alcohols // Int. Symp. «Non-equilibrium processes in continuous media». – Perm, PSU, September 16th-18th, 2021. – P. 115–118.

EVOLUTION OF LIQUID SYSTEMS
WITH NON-EQUILIBRIUM COMPONENT DISTRIBUTION

M.O. Denisova, K.G. Kostarev, S.V. Torohova

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS

For citation:

Denisova M.O., Kostarev K.G., Torohova S.V. Evolution of liquid systems with non-equilibrium component distribution // Perm Federal Research Center Journal. – 2022. – № 1. – P. 6–12. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.1.1>

The evolution of systems of liquids with a non-equilibrium distribution of components is experimentally studied, where the diffusion process leads to the emergence of bulk and surface flows, as well as to deformation of the interfacial surface. In particular, the stability has been studied for a horizontal interfacial boundary during surfactant diffusion in a two-layer system of immiscible liquids of similar density. The evolution of the shape of droplets is traced, which are in the conditions of neutral buoyancy in a density-stratified solution. Data on the contraction of the most common aqueous solutions of alcohols, acids, bases and their salts have been obtained and analyzed.

Keywords: multicomponent systems of liquids, diffusion, contraction, interface stability, droplet deformation.

Сведения об авторах

Денисова Мария Олеговна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории гидродинамической устойчивости, Институт механики сплошных УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИМСС УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; e-mail: mod@icmm.ru

Костарев Константин Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидродинамической устойчивости, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: kostarev@icmm.ru

Светлана Васильевна Торохова, аспирант лаборатории гидродинамической устойчивости, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: torokhova.s@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 14.02.2022 г.