

УДК 532.7; 544.72
PACS 61.20.-p

О роли химических потенциалов в процессах массопереноса в системах жидкостей с межфазной границей: случай диффузии из капли

М. О. Денисова*, К. Г. Костарев, С. В. Торохова

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

*mod@icmm.ru

Экспериментально изучено влияние химических потенциалов на массообмен в жидких системах с межфазной границей. Исследование выполнено на примере массообмена ПАВ между каплей и окружающей средой в условиях максимального подавления свободно конвективного движения (в тонком горизонтальном слое). Система несмешивающихся жидкостей образована водой и смесью бензола с хлорбензолом. В качестве диффундирующего ПАВ использована уксусная кислота, обладающая существенно разной энергией сольватации в контактирующих жидкостях. Визуализация течений и полей концентраций ПАВ выполнена с помощью интерферометра Физо. Определены характерные времена экстракции ПАВ в зависимости от направления его диффузии, структура и скорость распространения поля концентрации от капли в зависимости от содержания ПАВ и соотношения химических потенциалов в капле и окружающей жидкости. Для рассмотренных случаев оценена роль гравитационных эффектов и возникающей конвекции Марангони.

Ключевые слова: массообмен; химический потенциал; капли

Поступила в редакцию 10.11.2025; после рецензии 06.12.2025; принята к опубликованию 08.12.2025

On the role of chemical potentials in mass transfer processes in liquid systems with an interface: the case of diffusion from a drop

М. О. Denisova*, K. G. Kostarev, S. V. Torokhova

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

*mod@icmm.ru

An experimental study of the effect of chemical potentials on mass transfer processes in liquid systems with an interphase boundary was carried out. The study was performed for the case of surfactant mass transfer between a drop and the environment under conditions of maximum suppression of free convective motion (in a thin horizontal layer). The system of immiscible liquids was formed by water and a mixture of benzene with chlorobenzene; the diffusing surfactant was acetic acid, having significantly different solvation energies in the contacting liquids. Visualization of surfactant flows and concentration fields was performed using laser interferometry. We determined the characteristic times of surfactant extraction depending on the direction of its diffusion, the structure

of the concentration field and the velocity of its propagation from the drop depending on the surfactant concentration and on the ratio of chemical potentials in the drop and the surrounding liquid. The role of gravitational effects and the resulting Marangoni convection was estimated for all the cases considered.

Keywords: mass transfer; chemical potential; drops

Received 10 November 2025; revised 06 December 2025; accepted 08 December 2025

doi: 10.17072/1994-3598-2025-4-59-69

1. Введение

В настоящее время капли являются одним из наиболее востребованных объектов исследований в гидродинамике. Объясняется это тем, что капли крайне широко распространены в природе и технике. В частности, диспергирование одной из жидкостей можно отнести к излюбленным технологическим приёмам с целью резкого увеличения интенсивности тепло/массообменных процессов в системе двух и более жидкостей с разной степенью взаимной растворимости. Если учесть, что указанные процессы по определению являются нестационарными, а участвующие жидкости большей частью представляют собой бинарные или многокомпонентные растворы, то становится понятной актуальность выбранного направления исследований. Результаты наиболее интересных из них, а также их применения в технике можно найти в таких обзорах, как [1–5]. Тем не менее, объём выполненных исследований явно недостаточен. Капля считается сложным объектом для изучения и причины этого хорошо известны. Это её малые размеры, наличие межфазной границы, высокая чувствительность последней к любым внешним воздействиям, сама сферическая форма капли.

Часть из указанных препятствий можно обойти, если использовать каплю цилиндрической формы. Для достижения такого вида каплю достаточно поместить в плоский зазор меньшей толщины, чем исходный диаметр капли [6]. При этом свободной остается только боковая поверхность капли, а её торцы оказываются параллельными друг другу. Это позволяет применять оптические методы, в частности интерферометрию.

Использование подобного подхода позволило исследовать довольно много вариантов массообмена между каплей и окружающей средой как на качественном, так и на количественном уровне. Однако совсем не изученным, как показывает библиографический поиск, остается ещё один фактор, определяющий эффективность экстракции диффундирующего вещества в системе «капля–окружающая смесь». Его суть состоит в том, что направление диффузии и её интенсивность зависят не от разности концентраций на межфазной границе, а от разности химических потенциалов, вели-

чины которых определяются энергией, поглощаемой или выделяемой контактирующими жидкостями системы при изменении концентрации диффундирующего компонента [7]. Если диффузия растворимого компонента через границу раздела фаз не сопровождается необратимой реакцией или фазовым переходом, то изменение химического потенциала связано в первую очередь со структурной перестройкой жидкой смеси при образовании/разрушении сольватов – соединений с водородными и электростатическими связями, возникающими между молекулами/ионами диффундирующей жидкости и молекулами жидкостно-основы. Обычно энергия сольватации диффундирующего компонента значительно отличается для каждой из контактирующих базовых жидкостей. В таких системах равенство химических потенциалов наступает при существенно разных концентрациях растворимого компонента по обе стороны границы раздела. Как результат, для достижения подобного состояния диффузия этого компонента через границу контакта может развиваться в направлении увеличения его концентрации [8–12].

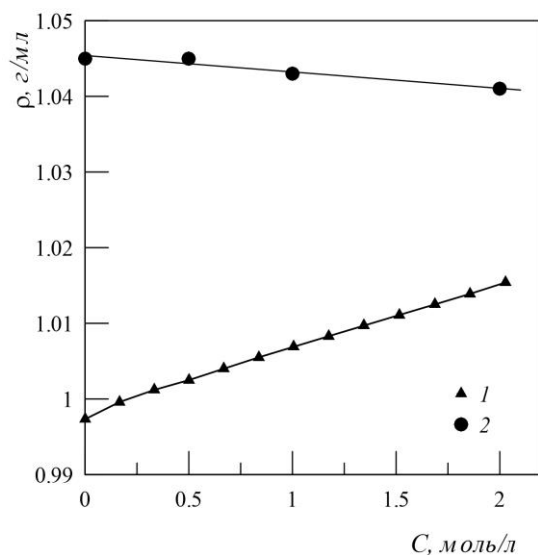
Отметим, что помимо разницы химических потенциалов, значительную роль в массообмене играют механизмы перераспределения растворимого компонента в капле и её окружении. В данной работе изложен ряд результатов экспериментального изучения влияния указанных факторов на интенсивность массообменных процессов с участием ПАВ.

2. Методика эксперимента

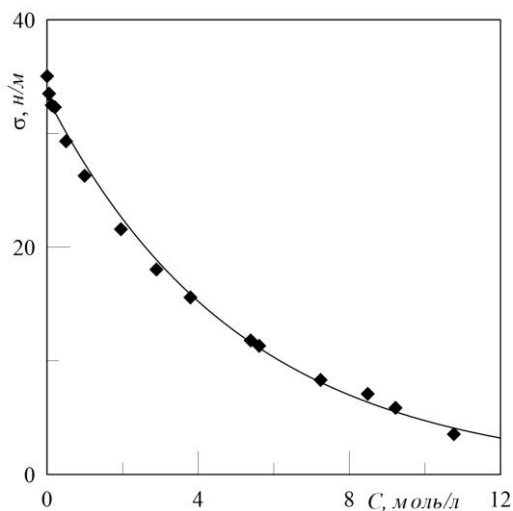
Исследование выполнено на примере диффузии ПАВ из капли в окружающую жидкость, заполняющую тонкий горизонтальный слой (т.е. в условиях максимального подавления свободно конвективного движения). Выбор такой конфигурации системы жидкостей не случаен, поскольку она представляет большой интерес для решения ряда задач микрофлюидики в лабораторных условиях и материаловедения в микрогравитации.

В эксперименте использована система несмешивающихся жидкостей, образованная водой и смесью бензола с хлорбензолом, диффундирующий ПАВ – уксусная кислота (УК). Растворы УК в выбранных жидкостях существенно различаются по величине контракции, непосредственно связан-

ной с энергией сольватации (контракция – нелинейное изменение плотности раствора при варьировании концентрации растворимого вещества [13–14]). В выполненных опытах концентрация бензола в его смеси с хлорбензолом составляла 21%. В этом случае плотность смеси бензолов равнялась плотности УК, что также позволяло существенно снизить интенсивность свободной конвекции, возникающей при изменении концентрации кислоты в её смеси с бензолами.



(а)



(б)

Рис. 1. Зависимость плотности контактирующих растворов от концентрации уксусной кислоты 1 – водный p-p; 2 – p-p бензолов (а); зависимость межфазного натяжения от концентрации УК в воде для равновесного состояния системы [8] (б)

Известно, что межфазное натяжение в системе «вода–бензол» оказывается несколько меньшим, чем в системе «вода–хлорбензол» [15]. Это позволяет сделать предположение, что в системе «вода–смесь бензолов» межфазную границу образуют

молекулы только бензола и воды, что дает возможность использовать в дальнейшем данные именно для такой границы. Ряд физико-химических характеристик и кривая равенства химических потенциалов в выбранной системе жидкостей представлены на рис. 1 и рис. 2.

Наибольший интерес представляет зависимость на рис. 2, полученная в результате обработки экспериментальных данных, приведённых в работе [8]. Она определяет соотношение концентраций C_{01} и C_{02} растворённого ПАВ в контактирующих жидкостях, при котором в данной системе растворов отсутствует диффузия через межфазную границу. В частности, при концентрациях УК $C_{01} = 1$ моль/л в смеси бензолов и $C_{02} = 12$ моль/л в воде система жидкостей находится в термодинамическом равновесии. При сохранении неизменной C_{01} увеличение C_{02} ведет к развитию диффузии УК из её водного раствора в смесь бензолов, и наоборот – даже небольшое снижение C_{02} вызывает диффузию УК из смеси бензолов в воду, несмотря на более чем десятикратное превышение концентрации кислоты в воде.

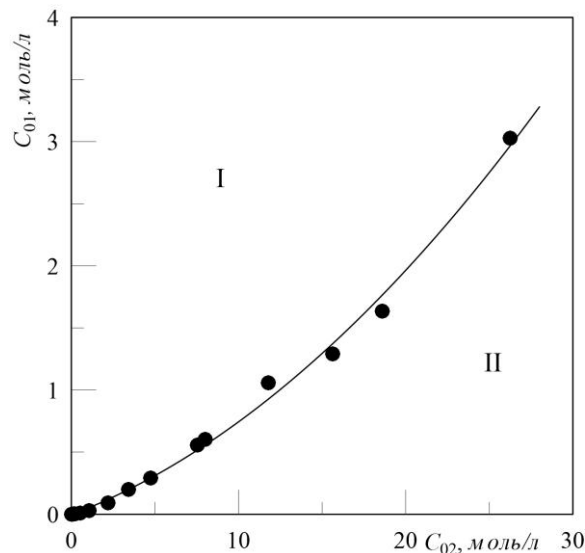


Рис. 2. Кривая равенства химических потенциалов в системе «вода–бензол–УК» [8]

Как результат, зная концентрацию экстрагируемого компонента в его исходном растворе и объем экстрагента (контактирующей жидкости), можно – при наличии кривой равенства химических потенциалов – оценить максимальное количество извлекаемого вещества по завершении процесса диффузии, тем самым решив одну из основных технологических задач экстракции.

В то же время необходимо учитывать, что для построения кривой равенства химических потенциалов требуется значительное число опытов, весьма продолжительных из-за необходимости достижения термодинамического равновесия в системе несмешивающихся жидкостей с диффундирующим компонентом. При этом для определения

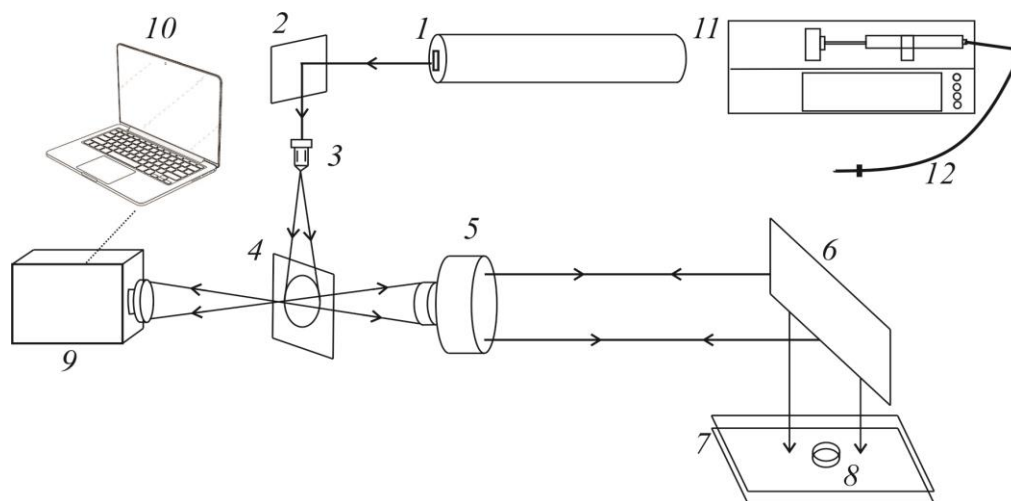


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 – гелий-неоновый лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – микрообъектив; 4 – полупрозрачное зеркало; 5 – объектив-коллиматор; 6 – зеркало; 7 – кювета; 8 – капля; 9 – цифровая видеокамера; 10 – система регистрации (ноутбук); система для создания капли заданного объема: 11 – насос, 12 – шприц с катетером

равновесных концентраций растворов этого компонента часто используют связь плотности с концентрацией раствора. В данном случае эту связь надо применять с большой осторожностью. Дело в том, что с ростом концентрации общего растворителя, в роли которого выступает диффундирующий компонент, увеличивается и взаимная растворимость исходно несмешивающихся жидкостей и при достаточно больших его концентрациях мы уже имеем дело не с бинарными, а с тройными растворами, сохраняющими границу раздела с существенно сниженным межфазным натяжением.

Если направление диффузии определяется отклонением концентрации диффундирующего компонента от её равновесных значений по обе стороны межфазной границы, то интенсивность потока через границу зависит не от межфазного градиента концентрации, а от величины её градиентов, возникающих вблизи границы в обеих контактирующих жидкостях, и механизмов их поддержания.

Для исследования массообмена в подобных условиях выбран интерферометр Физо (рис. 3), визуализирующий поле концентрации ПАВ и структуру возникающих течений. Последнее оказывается возможным благодаря «вмороженности» изолиний концентрации в движущийся объём раствора из-за очень малого коэффициента диффузии ($\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), характерного для жидкостей.

Экспериментальная кювета представляла собой горизонтальную ячейку Хеле–Шоу из двух параллельных стекол интерференционного качества. Внутренние размеры кюветы составляли $50 \times 90 \times 1.2 \text{ мм}^3$.

Направление наблюдения – сверху со стороны широкой грани. Для регистрации интерферограмм в реальном времени использовалась цифровая видеокамера, подключённая к ноутбуку.

Эксперимент выполнен при температуре окружающей среды (23 ± 1)°C.

3. Результаты

В ходе эксперимента были визуализированы течения и поля концентрации ПАВ, а также прослежена их эволюция в двух вариантах задачи:

(а) при диффузии УК из капли смеси бензолов в воду,

(б) при диффузии УК из капли её водного раствора в смесь бензолов.

На рисунке 4, а–в приведена серия интерферограмм поля концентрации в капле и её окрестности при диффузии УК с начальной концентрацией $C_0 = 0.75$ моль/л в воду из капли смеси бензола и хлорбензола. Визуально процесс диффузии выглядит как зарождение интерференционных полос вблизи межфазной границы капли с последующим продвижением к её центру и схлопыванием в этой области, что свидетельствует об очередном снижении концентрации. Снаружи также наблюдается зарождение интерференционных полос на границе капли, далее полосы распространяются вглубь окружающей жидкости, увеличиваясь в числе с течением времени, что указывает на увеличение концентрации УК вблизи капли.

Из приведённого рисунка можно определить, что скорость распространения границы внешнего поля концентрации составляет порядка 0.6 мм/мин , что намного превышает скорость диффузии кислоты в бесконвективных условиях. Для подтверждения этого приведём результаты космического эксперимента, в котором скорость распространения концентрационного фронта при диффузии изопропилового спирта из капли хлорбензола в условиях микрогравитации составила порядка 0.08 мм/мин [16]. (При концентрациях порядка 1 моль/л коэффициенты диффузии УК и изопропилового спирта близки, что позволяет использовать указанные данные для сравнения).

Причиной достижения довольно больших скоростей распространения концентрационного фронта служит сохранение влияния гравитации, приводящей к формированию адвективных течений в капле и окружающей её жидкости. Кислота, будучи тяжелее воды, покинув каплю, распространяется вдоль нижней границы полости, образуя тонкий слой. Аналогичная ситуация складывается и внутри капли – смесь бензолов, потеряв кислоту, опускается вдоль боковых стенок капли и устремляется к её центру вдоль дна. В итоге, и в капле, и в слое наряду с горизонтальными формируются вертикальные градиенты концентрации кислоты.

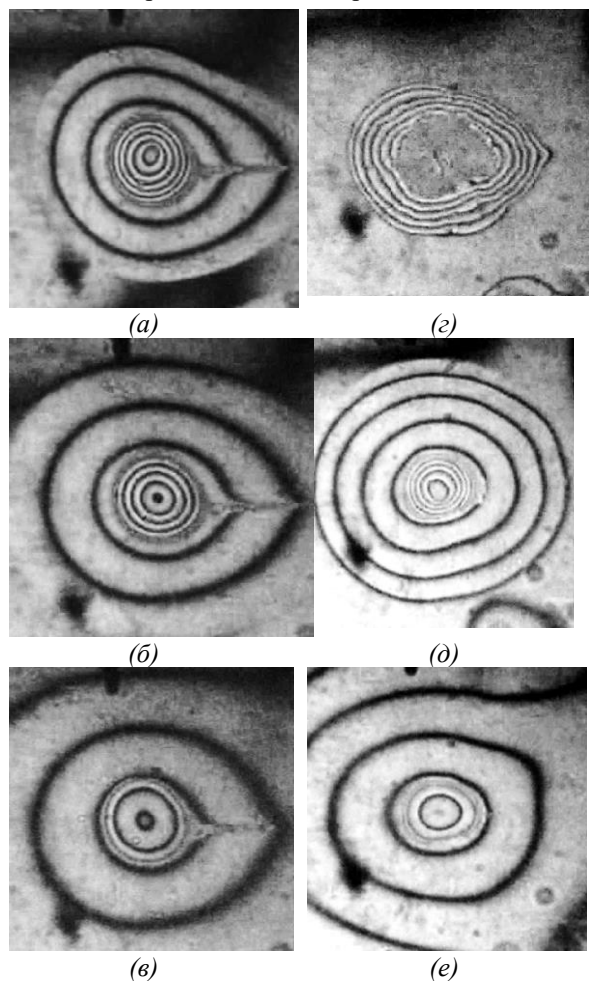


Рис. 4. Эволюция поля концентрации при диффузии уксусной кислоты из капли смеси бензолов в воду в горизонтальном слое: а–в – диффузионный режим. Начальная концентрация кислоты в капле $C_0 = 0.75$ моль/л; начальный диаметр капли $D_0 = 7$ мм. Время с момента создания формирования капли t , с: а – 180; б – 360; в – 990; г–е – диффузия с конвекцией Марангони. $C_0 = 1$ моль/л. $D_0 = 6$ мм. t , с: г – 15; д – 120; е – 600

Появление градиентов концентрации ПАВ вдоль направления распространения зондирующего пучка света делает невозможными количественные измерения с помощью интерферометра, однако это не мешает качественному анализу наблюдаемых процессов.

В частности, можно определить характерные времена различных стадий растворения, оценить интенсивность изменения максимальной концентрации в капле, выяснить скорость распространения концентрационного фронта ПАВ в окружающей жидкости. Для достижения этих целей выберем изменение числа интерференционных полос в центре капли как характеристику изменения концентрации ПАВ в капле, а положение первой внешней интерференционной полосы – как границу концентрационного поля, создаваемого диффузией ПАВ. В дальнейшем будем использовать эти характеристики, не забывая об их условности в силу трёхмерности происходящих процессов.

С увеличением C_0 вертикальный перепад концентрации на межфазной границе капли возрастает. При достижении им порогового значения при $C_0 = 1.0$ моль/л на поверхности капли возникает конвекция Марангони с общей продолжительностью немного более одной минуты (рис. 4, г–е). Отметим, что капиллярное движение направлено вверх, конкурируя с нисходящим свободно конвективным течением по обе стороны межфазной границы.

Оценим соотношение вкладов конвекции Марангони и свободно конвективного движения в интенсивность массообмена между каплей и окружающей средой. Для этой цели выберем динамическое концентрационное число Бонда:

$$Bo_c^d \equiv \frac{Ra}{Ma} = \frac{g \Delta \rho h l}{\Delta \sigma},$$

где Ra и Ma – концентрационные числа Релея и Марангони, g – ускорение свободного падения, $\Delta \rho$ – перепад плотности растворов между верхней и нижней частями капли внутри неё и снаружи (далее используем подстрочные индексы 1 и 2 соответственно), h – толщина горизонтального слоя, l – максимальное расстояние от капли до стенки кюветы, $\Delta \sigma$ – перепад межфазного натяжения между верхней и нижней частями капли. Используя такое определение, получаем, что в случае возникновения конвекции Марангони (при $C_0 = 1$ моль/л) числа Бонда $Bo_c^{d1} = 0.02$ для капли и $Bo_c^{d2} = 0.55$ для раствора УК вблизи неё. Соответственно, в это время определяющую роль в массообмене в капле и её окрестности играют капиллярные силы.

Ниже приведены зависимости концентрации УК (в интерференционных полосах) в центре капли (рис. 5) и положения d границы внешнего концентрационного поля (рис. 6) от времени для капель с различной начальной концентрацией и начальной площадью S_0 . Концентрация в центре капли является максимальной, которая пока ещё сохраняется в капле по мере развития диффузии. Хорошо видно, что с ростом начальной концентрации увеличивается доля УК, сохраняющейся в капле в определённый момент времени (см. рис. 5).

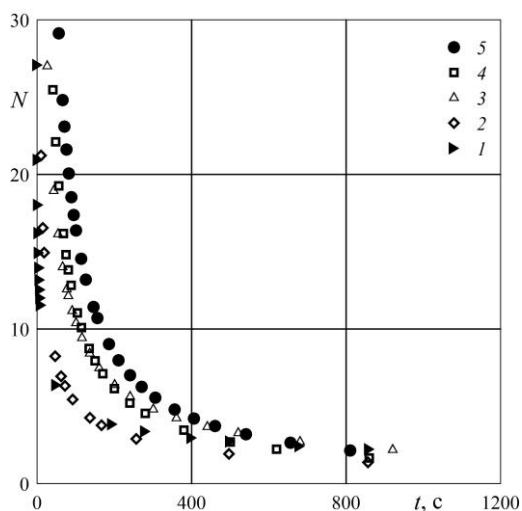


Рис. 5. Зависимость концентрации УК (в интерференционных полосах) в центре капли от времени. C_0 (моль/л)/ S_0 (мм²), C_0/S_0 : 1 – 0.25/667; 2 – 0.5/497; 3 – 0.75/456; 4 – 0.87/443; 5 – 1.00/433

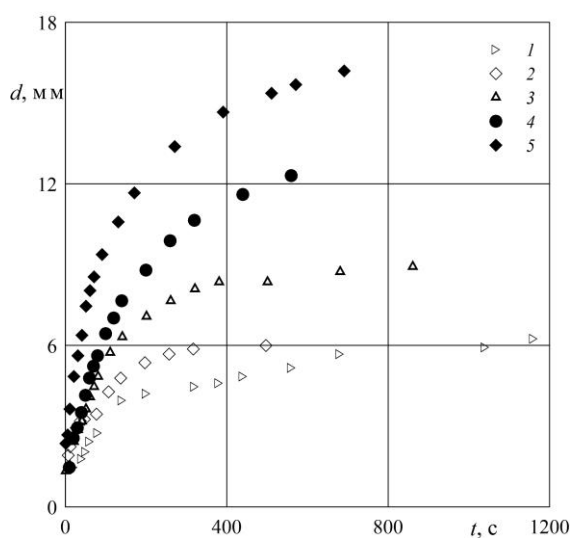


Рис. 6. Положение границы внешнего поля d для различной концентрации C_0 в капле от времени. C_0 , моль/л: 1–0.25; 2 – 0.50; 3 – 0.75; 4 – 0.87; 5 – 1.00

Одновременно с ростом C_0 ускоряется распространение концентрационного поля (см. рис. 6). Так как текущая величина средней концентрации кислоты в центре капли зависит от начальной концентрации, равно как и от исходной площади капли (чем больше площадь капли, тем медленнее капля теряет диффундирующий реагент при прочих равных условиях), то лучше сравнивать не изначально полученные зависимости концентрации от времени, а зависимости концентрации, перенормированной на величину исходной концентрации, с учётом начальной площади капли (рис. 7).

Из сравнения кривых на этом рисунке видно, что выбранный критерий подобия хорошо работает только в случае возникновения в капле конвек-

ции Марангони (при $C_0 > 0.75$ моль/л), когда основной вклад в формирование адвективного течения и массообмена в капле вносит именно это движение.

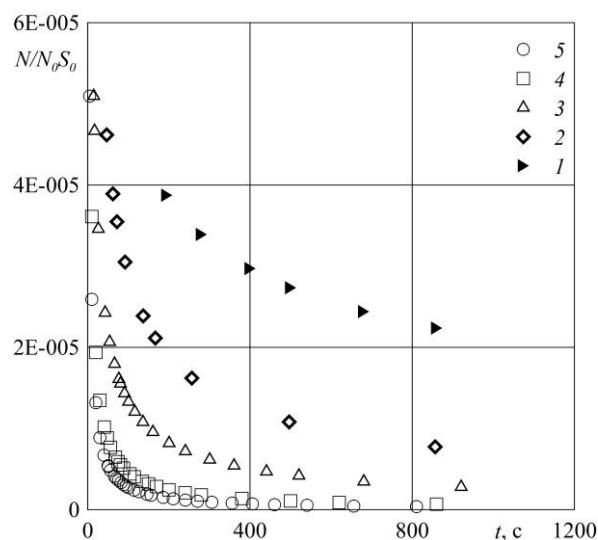


Рис. 7. Зависимость отношения концентрации (в интерференционных полосах) в центре капли к произведению начальной площади и начальной концентрации УК в капле от времени. Начальная концентрация УК в капле C_0 , моль/л: 1–0.25; 2 – 0.50; 3 – 0.75; 4 – 0.87; 5 – 1.00

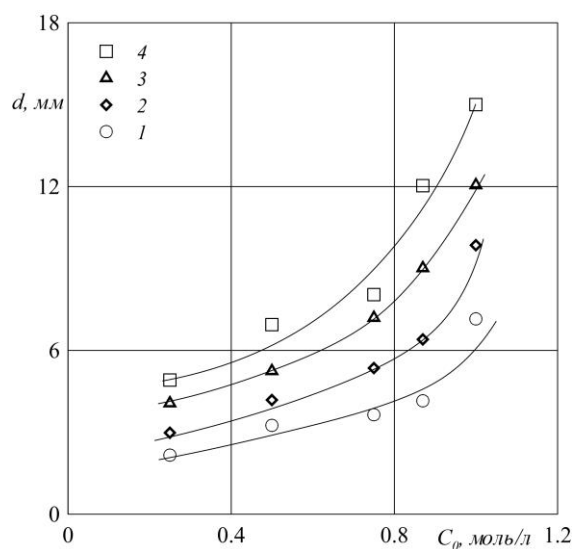


Рис. 8. Зависимость положения границы внешнего поля d от концентрации C_0 в капле для различных моментов времени t , сек: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400

Отметим, что в выполненных опытах продолжительность конвекции Марангони слабо зависит от начальной концентрации (по-видимому, рост последней нивелируется увеличением интенсивности течения, в то время как завершение капиллярной конвекции, как и её начало, носит пороговый характер и происходит при достижении определённой концентрации на межфазной поверхности капли, в данном случае при $C_0 \sim 0.75$ моль/л). В то

же время, судя по рис. 6 и рис. 8, наличие или отсутствие конвекции Марангони никак не сказывается на распространении внешнего концентрационного поля. Причина этого кроется в том, что за интенсивность внешнего адвективного течения, в первую очередь, отвечает перепад плотности, возникающий в результате диффузии кислоты в окружающей жидкости.

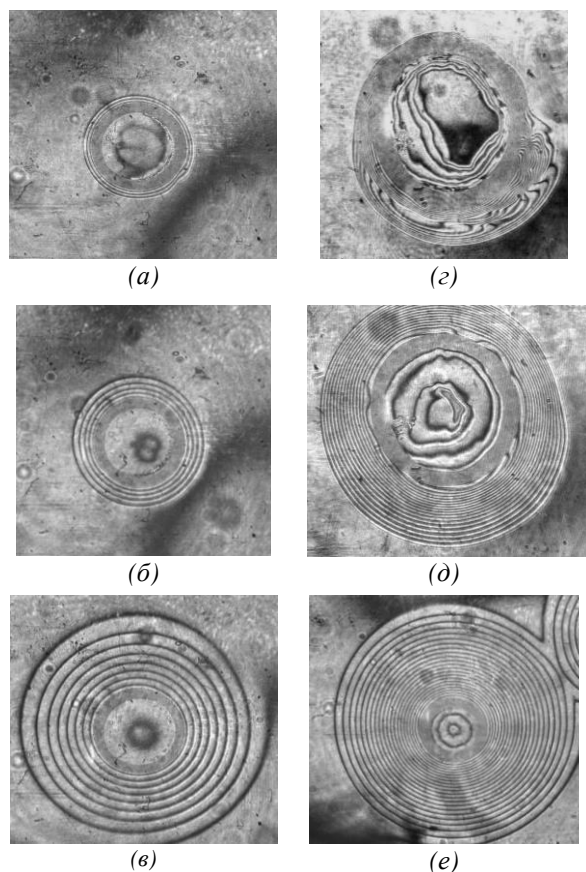


Рис. 9. Эволюция поля концентрации в капле и её окрестности при диффузии УК из капли её водного раствора в смесь бензолов: а–в – диффузионный режим. $C_0 = 5$ моль/л; $D_0 = 6$ мм, t, c : а – 20; б – 100; в – 960; г–е – диффузия с конвекцией Марангони $C_0 = 10$ моль/л; $D_0 = 7.3$ мм. t, c : г – 15; д – 60; е – 600 (масштаб последней интерферограммы уменьшен в два раза по сравнению с предыдущими фотографиями)

Рассмотрим случай диффузии УК из капли её водного раствора в смесь бензолов (рис. 9). Как и в выше рассмотренной ситуации, возникающие поля концентрации и течения имеют трёхмерную структуру. В данном случае и снижение концентрации УК в водном растворе и увеличение её концентрации в смеси бензолов приводят к уменьшению плотности и, соответственно, к формированию восходящих потоков. Однако сейчас для создания сколько-нибудь заметных градиентов концентрации УК вблизи капли, необходимо увеличить её начальную концентрацию C_0 до 5 моль/л (согласно рис. 2). Формально при таких C_0 и ниже, эволюция

полей концентрации внутри и снаружи капли очень напоминает процесс диффузии УК из капли смеси бензолов, только замедленный в несколько раз (см. рис. 4, а–в).

Конвекция Марангони возникает при C_0 порядка 10 моль/л (соответствующие числа Бонда $Bo_c^{d_1} = 0.15$; $Bo_c^{d_2} = 0.06$) (рис. 9, г–д). На этот раз капиллярное и гравитационное течения совпадают по направлению, взаимно усиливая друг друга. Это совпадение приводит к кратковременному развитию азимутальной неустойчивости диффузионного процесса в виде небольших волн, пробегающих в тонком стекающем слое УК с внешней стороны капли. Ввиду высокой начальной концентрации УК начинается постепенное, но пока ещё незначительное снижение объема капли.

При повышении концентрации УК до $C_0 = 15$ моль/л конвекция Марангони охватывает весь объём капли. Капля «кипит», возникает много конвективных ячеек (рис. 10).

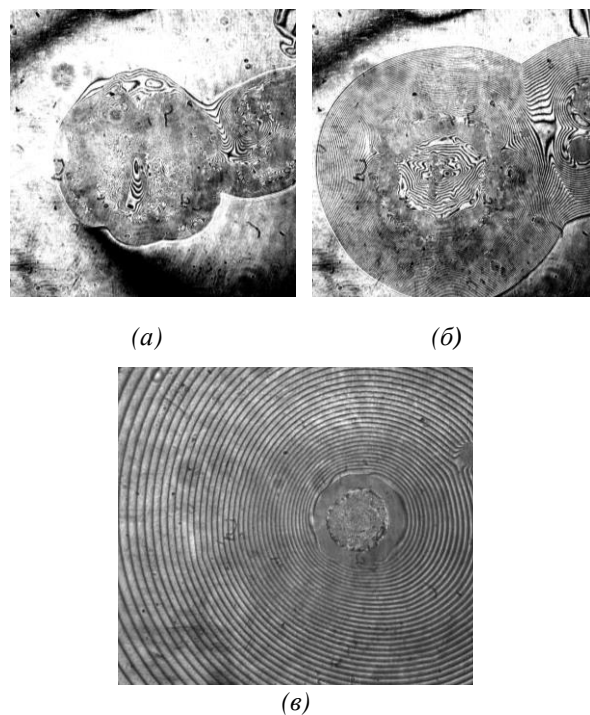


Рис. 10. Эволюция поля концентрации в капле и её окрестности при диффузии уксусной кислоты из капли его водного раствора в смесь бензолов. $C_0 = 10$ моль/л; $D_0 = 7.3$ мм; t, c : а – 4; б – 39; в – 960

На рисунке 11 приведены зависимости концентрации уксусной кислоты в центре капли (а) и положения границы её внешнего концентрационного поля (б) от времени для капель с одинаковой начальной площадью S_0 , но с различной начальной концентрацией для случая диффузии УК из её водного раствора. Небольшое плато в верхней части кривой 2 на рис. 11, а обусловлено прекращением конвекции Марангони и перестройкой конвективного движения в капле.

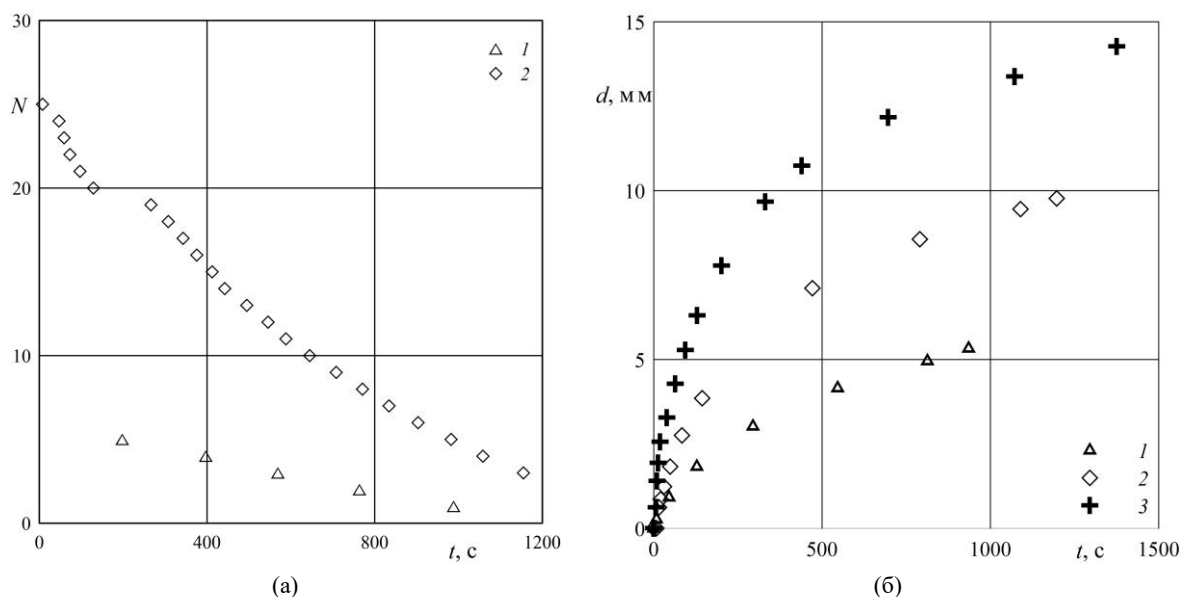


Рис. 11. Зависимости (а) изменения концентрации уксусной кислоты (в интерференционных полосах) в центре капли от времени; (б) положение границы внешнего концентрационного фронта, распространяющегося от капли с течением времени. Начальная концентрация УК в центре капли её водного раствора C_0 , моль/л: 1 – 5, 2 – 10; 3 – 15

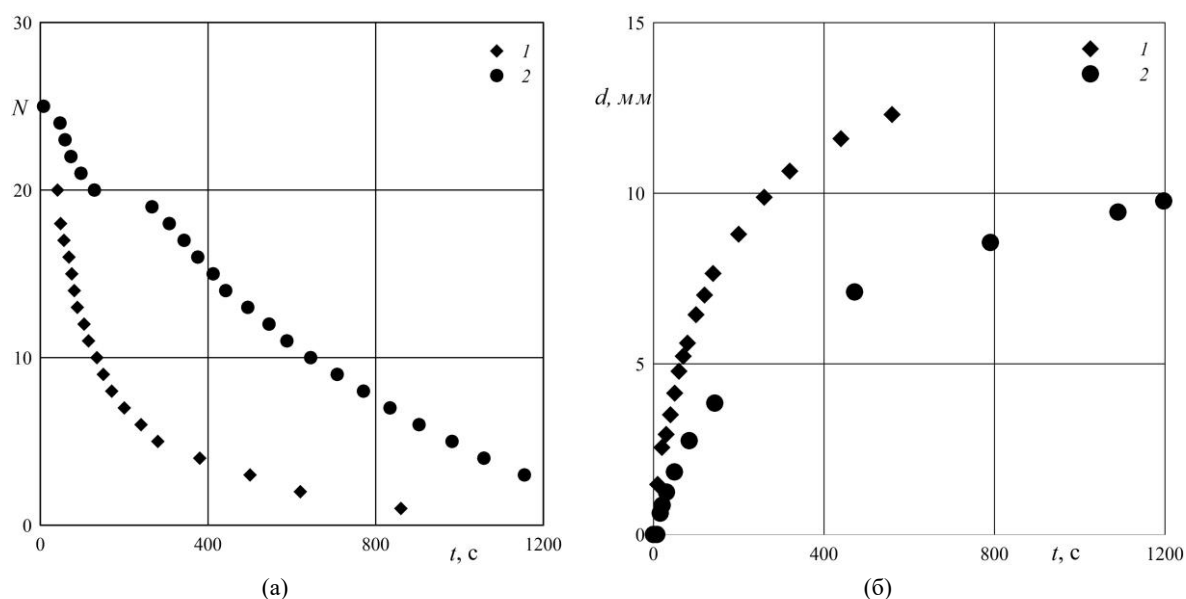


Рис. 12. Зависимости изменения концентрации уксусной кислоты (в интерференционных полосах) в центре капли (а) и положения границы внешнего концентрационного фронта (б) от времени. Кривая 1 – диффузия УК из капли смеси бензолов в воду, $C_0 = 0.87$ моль/л; кривая 2 – диффузия УК из капли её водного раствора в смесь бензолов, $C_0 = 10$ моль/л

4. Анализ результатов

Разность химических потенциалов является движущим механизмом массопереноса через межфазную границу в системе несмешивающихся жидкостей с неравномерно распределённым диффундирующим компонентом. Близость или, наоборот, отдалённость его концентраций от значений, соответствующих равенству химических потенциалов, определяют интенсивность диффузионного процесса.

Для подтверждения сравним развитие диффузии для капель разного состава. При этом для сравнения выберем случаи не равной начальной концентрации УК, а $C_0 = 0.87$ моль/л для капли смеси бензолов и $C_0 = 10$ моль/л для капли водного раствора, представляющие собой концентрации равновесного распределения уксусной кислоты в системе «бензол–вода–УК» (см. рис. 2). В обоих случаях поток кислоты идёт в исходно чистую контактирующую жидкость, причём проникновение кислоты сквозь межфазную границу сопро-

вождается развитием конвекции Марангони на начальном интервале времени.

На рисунке 12 представлены зависимости концентрации УК в центре капли (рис. 12, *а*) и положения границы внешнего концентрационного поля (рис. 12, *б*) от времени для капель разного состава. Как следует из сравнения кривых на рис. 12, *а*, интенсивность массопотока УК из бензольной капли оказалась намного выше, чем из воды, хотя начальная концентрация кислоты в капле воды на порядок больше.

Причина кроется в том, что в первом случае уксусной кислоте энергетически выгодно покинуть каплю, однако её поток ограничивается малой начальной концентрацией. Из погранслоя со стороны капли не может уйти больше молекул УК, чем там есть; но, с другой стороны, создаются условия для возникновения больших градиентов плотности по нормали к границе, что ведёт к интенсификации конвективного движения в капле. Конвекция подносит УК из центра капли к её межфазной границе, обеспечивая увеличение диффузионного потока.

Во втором случае высокая концентрация УК в капле могла бы обеспечить её интенсивный поток в окружающую среду, но уже при малом содержании УК снаружи – в смеси бензолов – достигается концентрация, близкая к равновесной, что резко уменьшает скорость диффузии. Такое соотношение поддерживается практически все время экстракции кислоты из капли. Сохранению квазиравновесного состояния способствует и малая разность плотностей между кислотой и смесью бензолов (см. рис. 1, *а*), что снижает интенсивность конвективного движения выноса УК из окрестности капли. В результате, завершение диффузии УК из капли бензолов происходит за пару десятков минут, т.е. значительно быстрее, чем из капли воды (~40 мин), хотя, казалось бы, высокая начальная концентрация УК в последнем случае должна была обеспечить интенсивный массопоток и сопоставимые характерные времена процесса диффузии.

5. Выводы

Приведённые результаты наглядно демонстрируют важность учёта разности химических потенциалов диффундирующего компонента в контактирующих жидкостях, поскольку его большая концентрация в исходной смеси и малые размеры капли не гарантируют высокой интенсивности его экстракции. Значительной оказывается роль гравитационной конвекции, которая отвечает за создание высоких градиентов экстрагируемого компонента по обе стороны межфазной границы. Возникающая конвекция Марангони способна заметно ускорить массообмен, но, ввиду её кратко-

временности, большее влияние имеет гравитация. Как результат, в условиях подавления свободно-конвективного движения как на борту космических аппаратов и орбитальных станций, так и в тонких горизонтальных слоях в задачах микрофлюидики для поддержания интенсивного массопотока из капли необходимо использовать вынужденное движение окружающей среды.

Отметим, что определение химического потенциала системы смешивающихся жидкостей требует углубленных знаний в области химии. Однако есть обходной путь. Для подбора перспективного экстрагента к исходному раствору можно воспользоваться связью химического потенциала с эффектом контракции, зная зависимость последней от концентрации диффундирующего компонента в его растворах на основе контактирующих жидкостей. Так, отношение максимальных контракций для водного раствора УК и для смеси УК с бензолом и хлорбензолом достигает 5 [13, 14]. Это позволяет сделать вывод о том, что в равновесном состоянии концентрация УК в воде будет существенно выше (что подтверждается распределением УК, приведённом на рис. 2).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 121031700169-1).

Список литературы

1. Moran J. L., Posner J. D. Phoretic self-propulsion // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2017. Vol. 49. P. 511–540. DOI: 10.1146/annurev-fluid-122414-034456
2. Cates M. E., Tjhung E. Theories of binary fluid mixtures: from phase-separation kinetics to active emulsions // *J. Fluid Mech.* 2018. Vol. 836, P1. DOI: 10.1017/jfm.2017.832
3. Javad S., Farnaz J. Mass transfer intensification strategies for liquid–liquid extraction with single drop investigations // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2019. Vol. 144, 118603. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118603
4. Zhang J., Wang Y., Stevens G.W., Fei W. A state-of-the-art review on single drop study in liquid–liquid extraction: Experiments and simulations // *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. Vol. 27, № 12. P. 2857–2875. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.03.025
5. Lohse D., Zhang X. Physicochemical hydrodynamics of droplets out of equilibrium // *Nat. Rev. Phys.* 2020. Vol. 2. P. 426–443. DOI: 10.1038/s42254-020-0199-z
6. Denisova M., Kostarev K. Peculiarities of mass transfer between the droplet with a chemical reaction on its surface and the surrounding medium // *Microgravity Sci. Technol.* 2022. Vol. 34, 84. DOI: 10.1007/s12217-022-09992-x

7. Atkins P., de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2014. 1085 p.
8. Harkins W. D., McLaughlin H. M. Monomolecular film between liquids: butyric acid between water and hexane, and acetic acid between water and benzene // *J. Am. Chem. Soc.* 1925. Vol. 47, № 6. P. 1610–1613.
9. Wegener M., Paschedag A. R., Kraume M. Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2009. Vol. 52, № 11. P. 2673–2677. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.005
10. Saïen J., Rezabeigy S. Alternative influence of binary surfactant mixtures on the rate of mass transfer in a liquid–liquid extraction process // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50, № 11. P. 6925–6932 DOI: 10.1021/ie1022783
11. Wegener M., Paul M., Kraume M. Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. Vol. 71. P. 475–495. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.024
12. Chen J., Wang J., Deng Z., Liu X., Chen Y. Experimental study on Rayleigh–Bénard–Marangoni convection characteristics in a droplet during mass transfer // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2021. Vol. 172, 121214. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121214
13. Костарев К. Г., Торохова С. В. Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2022. № 1. С. 5–15. DOI: 10.17072/1994-3598-2022-1-05-15
14. Костарев К. Г., Торохова С. В. Контракция неводных растворов спиртов и кислот // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2023. № 1. С. 21–30. DOI: 10.17072/1994-3598-2023-1-21-30.
15. Абрамзон А. А. *Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение*. Л.: Химия, 1981. 304 с.
16. Kostarev K. G., Levto V. L., Romanov V. V., Shmyrov A. V., Viviani A. Experimental study of surfactant transfer in fluid systems in microgravity conditions // *Acta Astronautica*. 2010. Vol. 66, № 3–4. P. 427–433. DOI: 10.1016/j.actaastro.2009.06.003
- emulsions. *J. Fluid Mech.*, 2018, vol. 836, P1. DOI: 10.1017/jfm.2017.832
3. Javad S., Farnaz J. Mass transfer intensification strategies for liquid–liquid extraction with single drop investigations. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2019, vol. 144, 118603. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118603
4. Zhang J., Wang Y., Stevens G. W., Fei W. A state-of-the-art review on single drop study in liquid–liquid extraction: Experiments and simulations. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, vol. 27, no. 12, pp. 2857–2875. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.03.025
5. Lohse D., Zhang X. Physicochemical hydrodynamics of droplets out of equilibrium. *Nat. Rev. Phys.*, 2020, vol. 2, pp. 426–443. DOI: 10.1038/s42254-020-0199-z
6. Denisova M., Kostarev K. Peculiarities of mass transfer between the droplet with a chemical reaction on its surface and the surrounding medium. *Microgravity Sci. Technol.*, 2022, vol. 34, no. 84. DOI: 10.1007/s12217-022-09992-x
7. Atkins P., de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2014. 1085 p.
8. Harkins W. D., McLaughlin H. M. Monomolecular film between liquids: butyric acid between water and hexane, and acetic acid between water and benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, vol. 47, no. 6, pp. 1610–1613.
9. Wegener M., Paschedag A. R., Kraume M. Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2009, vol. 52, no. 11, pp. 2673–2677. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.005
10. Saïen J., Rezabeigy S. Alternative influence of binary surfactant mixtures on the rate of mass transfer in a liquid–liquid extraction process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 11, pp. 6925–6932. DOI: 10.1021/ie1022783
11. Wegener M., Paul M., Kraume M. Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2014, vol. 71, pp. 475–495. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.024
12. Chen J., Wang J., Deng Z., Liu X., Chen Y. Experimental study on Rayleigh–Bénard–Marangoni convection characteristics in a droplet during mass transfer. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2021, vol. 172, 121214. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121214
13. Kostarev K. G., Torokhova S. V. Contraction of aqueous solutions of alcohols, salts, acids, and bases. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 1, pp. 5–15. DOI: 10.17072/1994-3598-2022-1-05-15
14. Kostarev K. G., Torokhova S. V. Contraction of non-aqueous solutions of alcohols and acids. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 1,

References

1. Moran J. L., Posner J. D. Phoretic self-propulsion. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2017, vol. 49, pp. 511–540. DOI: 10.1146/annurev-fluid-122414-034456
2. Cates M. E., Tjhung E. Theories of binary fluid mixtures: from phase-separation kinetics to active

- pp. 21–30. DOI: 10.17072/1994-3598-2023-1-21-30.
15. Abramzon A. A. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: Svoistva i primeneniye* [Surfactants: Properties and Applications]. Leningrad: Khimiia, 1981, 304 p (in Russian).
16. Kostarev K. G., Levto V. L., Romanov V. V., Shmyrov A. V., Viviani A. Experimental study of surfactant transfer in fluid systems in microgravity conditions. *Acta Astronautica*, 2010, vol. 66, no. 3–4, pp. 427–433. DOI: 10.1016/j.actaastro.2009.06.003

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Денисова М. О., Костарев К. Г., Торохова С. В. О роли химических потенциалов в процессах массопереноса в системах жидкостей с межфазной границей: случай диффузии из капли // Вестник Пермского университета. Физика. 2025. № 4. С. 59–69. doi: 10.17072/1994-3598-2025-4-59-69

Please cite this article in English as:

Denisova M. O., Kostarev K. G., Torokhova S. V. On the role of chemical potentials in mass transfer processes in liquid systems with an interface: the case of diffusion from a drop. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2025, no. 4, pp. 59–69. doi: 10.17072/1994-3598-2025-4-59-69

Сведения об авторах

1. Денисова Мария Олеговна, к.ф.-м.н., н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королёва 1, Пермь, 614013
2. Костарев Константин Геннадьевич, к.ф.-м.н., доцент, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королёва 1, Пермь, 614013
3. Торохова Светлана Васильевна, м.н.с., Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королёва 1, Пермь, 614013

Author information

1. Maria O. Denisova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
2. Konstantin G. Kostarev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
3. Svetlana V. Torokhova, Junior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.