

Влияние эффекта кавитации на физико-технические свойства гетерогенных систем или многофазных жидких суспензий

Ысламидинов А.Ы., Абдалиев У.К., Ташполотов Ы.

Теоретическое рассмотрение кавитации пузырьков в жидкости восходит еще ко временам Рэля. Работ на получение высоких температур и плотностей при сферически симметричном схлопывании пузырька подкреплялись наблюдением сонолюминесценции – явления возникновения света в жидкости [1], при котором происходят вспышки излучения длительностью до нескольких десятков пикосекунд.

К теме пузырькового синтеза научное сообщество вернулось после публикации статьи [2]. Физические процессы, происходящие при взаимодействии пузырьков являются интересными и достойными для научных исследований сложных процессов при схлопывании отдельного пузырька [3]. С целью изучения этих явлений рассмотрим термодинамические стороны данного вопроса [4].

Как известно, адсорбционная формула Гиббса [5] описывает любые межфазные границы, но не учитывает электризацию нейтральных веществ при образовании или изменении поверхности раздела соприкасающихся фаз.

Это явление электризации было замечено еще в 1892г. Ленардом [6] и затем в [7] и впоследствии Фрумкиным [8,9] было показано, что на границе, например, вода-воздух скачок потенциала достигает величины 0,1-0,2В. Более убедительный пример приведен также в статье А. Эйнштейна «К столетию со дня рождения лорда Кельвина» [10].

Известно, что Кельвином-Томсоном свойство электризации воды было использовано для создания генератора высокого напряжения [11].

Таким образом, в нейтральных жидкостях наблюдается электризация поверхности жидкой фазы, которая не учитывается адсорбционным уравнением Гиббса [1].

Наличие повышенной электропроводности поверхностного слоя, является свидетельством того, что поверхностный скачок потенциала возникает не только из-за дипольной ориентации молекул, но и частично обусловлен свободными носителями зарядов.

Применение электрохимических потенциалов привело к тому, что адсорбционное уравнение Гиббса получило вид:

$$d\gamma = -S^s dT - \sum \Gamma_i d\mu_i - \sum \Gamma_j d\mu_j \quad (1)$$

где нижний индекс i соответствует заряженным компонентам (ионам, электронам), а индекс j – нейтральным. Представив заряженные компоненты через поверхностную плотность заряда σ , а разность потенциалов соприкасающихся фаз α и β через $\varphi^\alpha - \varphi^\beta = E$, уравнение (1) теперь можно записать в виде:

$$d\gamma = -S^s dT - \sigma dE - \sum \Gamma_j d\mu_j \quad (2)$$

При постоянной температуре и составе системы это уравнение переходит в уравнение Липпмана

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{\mu_i} = -\sigma \quad (3)$$

называемое уравнением электрокапиллярности. Отметим, что по смыслу вывода формулы Липпмана заряд σ в ней является свободным зарядом ($\sigma^{\text{своб}}$), поскольку в качестве заряженных частиц учитываются только ионы и электроны.

Являются ли эти свободные носители зарядов электронами или ионами, возникающими при диссоциации нейтральных молекул воды в поверхностном слое, в нашем случае принципиального значения не имеет. Важно лишь то, что в термодинамические уравнения равновесия реальных гетерогенных систем необходимо ввести слагаемое, отражающее работу заряжения поверхностного слоя.

Однако, поскольку неизвестна ни природа носителей заряда, ни их количество в поверхностном слое, то полную электрическую энергию поля всех зарядов следует выразить в виде удельной работы поляризации системы [11]:

$$\delta W = EdP \quad (4)$$

где $P = p^*V$, а p^* - электрический момент единицы объема рассматриваемой системы, равный векторной сумме электрических моментов молекул, находящихся в этом объеме; E - напряженность электрического поля.

Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики для двухфазной системы с плоской поверхностью раздела Ω имеет вид [4,5]:

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN_i + \sum Y_i dy_i \quad (5)$$

где U -полная энергия системы, T -температура, S -энтропия, $\gamma d\Omega$ -механическая работа натяжения поверхностного слоя, $\sum Y_i dy_i$ - всякая другая работа, совершаемая над системой (Y_i -обобщенная сила, Y_i -обобщенная координата), μ_i и N_i - полный химический потенциал и число молей i -го компонента. Это уравнение является выражением принципа равновесия Гиббса, согласно которому $(dU)_{S,V,Y_i,N_i,\Omega} = 0$.

Выразив слагаемое $\sum Y_i dy_i$ в (5) через EdP , уравнение (5) запишется в форме

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN + EdP \quad (6)$$

где γ, E, P соответственно поверхностное натяжение, напряженность электрического поля, поляризация рассматриваемого объема жидкости.

Перейдем от переменных S, V и p к переменным T, P и E . Тогда

$$dG^* = -SdT + Vdp + PdE + \gamma d\Omega \quad (7)$$

где $G^* = U - TS + pV + EP$.

При постоянных температуре T и давлении p в системе (7) запишется в виде:

$$dG^* = \gamma d\Omega + PdE \quad (8)$$

Поскольку dG^* является полным дифференциалом, то к нему можно применить соотношение Максвелла [12], т.е.

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T,P,\Omega} = -\left(\frac{P\partial V}{\partial \Omega}\right)_{T,P,E} \quad (9)$$

Записав (9) в виде

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T,P,\Omega} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta \chi}\right) \left(\frac{\partial \Delta \chi}{\partial Z}\right) \left(\frac{\partial Z}{\partial E}\right) = -\left(\frac{PZ\partial \Omega}{\partial \Omega}\right) \quad (10)$$

и учитывая известные из электростатики соотношения: $\left(\frac{\partial \Delta \lambda}{\partial Z}\right) = -E$, $E = -4\pi\rho$, $\partial E/\partial Z = 4\pi(\rho^{свобод} + \rho^{связ})$ (уравнение Пуассона), а также то, что $\int \rho dZ = \sigma$ (где Z -линейный размер поверхностного слоя), после подстановки этих выражений в (10) получаем формулу:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta \chi}\right)_{T,P,\Omega} = -(\sigma^{своб} + \sigma^{связ}), \quad (11)$$

где $\sigma^{своб}$ и $\sigma^{связ}$ - поверхностная плотность свободного и связанного заряда. Как видно из (11) правая часть представляет собой полный заряд поверхностного слоя, находящийся в усредненном макроскопическом поле E .

При выводе уравнения (11) не было использовано каких-либо ограничений. Поэтому оно справедливо при описании любых межфазных границ.

Единственное различие между плотностью «обыкновенного» тока проводимости и плотности тока dP/dt состоит в том, что первая относится к движущимся свободным зарядам, а вторая к связанным. Существует довольно очевидное практическое различие – нельзя получить стационарный ток связанных зарядов.

В этом случае уравнение Максвелла необходимо написать в виде:

$$\text{rot} \vec{B} = \frac{1}{c} (d\vec{E}/dt + 4\pi d\vec{P}/dt + 4\pi \vec{j}) \quad (12)$$

Здесь $d\vec{E}/dt$ - плотность тока смещения в вакууме, $d\vec{P}/dt$ - плотность тока связанных зарядов и \vec{j} - плотность тока свободных зарядов. Величину $dE/dt + 4\pi dP/dt = dD/dt$ - называют током смещения.

Рассмотрим возникновения наведенного дипольного момента в частице полярной жидкости, когда на жидкость действует электрическое поле. В этом случае под действием электрического поля заряд внутри и снаружи этой частицы поляризуется, вызывая искусственный дипольный момент. При этом абсолютное значение вектора диполя \vec{p} зависит от:

- величины частицы; - абсолютного значения приложенного электрического поля, и

- различие между частицей и средой в способности поляризоваться.

Результирующий дипольный момент \vec{p} гомогенной диэлектрической сферы в диэлектрической среде может быть записан как:

$$\vec{P} = 4\pi\xi_2 f(\xi_1, \xi_2) r^3 \vec{E} \quad (13)$$

где $f(\xi_1, \xi_2) = [(\xi_1 - \xi_2)/(\xi_1 + 2\xi_2)]$ - так называемый фактор Клауса Мозотти, ξ_1 и ξ_2 - комплексные диэлектрические постоянные среды и частицы с радиусом r соответственно и E - напряженность электрического поля.

Обычно комплексная диэлектрическая постоянная принимается равной $\xi = \varepsilon - i(\sigma/\omega)$, где ε - реальная диэлектрическая проницаемость, σ - удельная проводимость, ω - угловая частота.

Если $\xi_1 > \xi_2$ то $f(\xi_1, \xi_2) > 0$ и результирующий дипольный момент направлен вдоль вектора \vec{E} . В противоположное случае, если $\xi_1 < \xi_2$ то $f(\xi_1, \xi_2) < 0$, \vec{P} против \vec{E} .

Сила, действующая на диполь \vec{F} , рассчитывается по следующему основному уравнению:

$$\vec{F} = \text{Re}\{\vec{P}\nabla\vec{E}\} \quad (14)$$

где \vec{P} - искусственный дипольный момент частицы, \vec{E} - вектор напряженности электрического поля.

Для частицы объемом V эта формула имеет вид:

$$F(t) = \text{Re}\{VU(\vec{E}\nabla)\vec{E}\} = \text{Re}\{VU\nabla E^2\}/2 \quad (15)$$

Для гомогенной незаряженной сферы эффективная поляризующая способность вычисляется по формуле:

$$U = \xi_2 f(\xi_1, \xi_2) \quad (16)$$

Тогда, окончательно, из (14) и (15) имеем:

$$F = 2\pi r^3 \xi_2 \text{Re}\{[(\xi_1 - \xi_2)/(\xi_1 + 2\xi_2)]\nabla E^2\} \quad (17)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука. Ленинградское отд-е, 1975.-592с.
2. Taleyarkhan, R., West, C., Cho, J., Lahey, R., Nigmatulin, R., Block, R. (2002). Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation. Science, 295(5561), 1868-1873.
3. Говердовский А.А., Имшенник З.С., Смирнов В.П. О перспективах термоядерной энергетики на основе кавитации пузырей // УФН, 2013, т.183 с.445-448.
4. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. М.: Физматлит, 2004.-352с.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.-484с.
6. Lenard A. // Wied. Ann. 1892.V.46, P.584
7. Mc Taggart N. // Phil.Mag.1914. V. [6] 27. P. 287, Altm. Proc. Roy. Soc. 1924 V.110, P.316
8. Фрумкин А.Н. Сб. работ физ.хим.ин-та им Л.Я.Карпова, 1924, вып.2, с.1060.
9. Фрумкин А.Н., Иофа Х.А., Герович // ЖФХ., 1956, т 30, с.1455

- 10.Эйнштейн А. Физика и реальность. – М.Наука, 1965. – 359с.
- 11.Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1961.-326с.
- 12.Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. Том 1 и 2, М.: Наука, 1981. Т.1-193с.; т.2-203с.