ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
„КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"
Том 69, книга 1 ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ 1974/1975
ANNUAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA
„KLIMENT OCHRIDSKI"
Vol. 69, livre 1 FACULTÉ DE CHIMIE 1974/1975

ДИНАМИЧНА ЕЛАСТИЧНОСТ НА ПУЛСИРАЩО ГАЗОВО МЕХУРЧЕ

Д. Ст. Димитров и И. Б. Иванов

Катедра по физикохимия

1. УВОД

Свойствата на адсорбционния слой са от голямо значение за отнасянето на различни видове пяна и емулсия. С това се обяснява и големият интерес към неговата еластичност.

Левич [1] създаде теория на затихването на капилярни вълни. На нейна основа Лукасен и Ханзен [2, 3] и Тисен и Шелудко [4] предложиха експериментални методи за определяне на еластичността. Получаването на крайните резултати обаче изискваше голяма изчислителна работа. Ето защо Кречмар и Лункенхаймер предложиха нов експериментален метод за определяне на Гибсовата еластичност [5]. Използваната от тях теория обаче беше полуемпирична и недостатъчно обоснована.

Настоящата работа има за цел да опише хидродинамичното поведение на пулсиращо газово мехурче в присъствие на повърхностно активно вещество (ПАВ). Ще покажем, че тази задача до голяма степен съответствува на експерименталната постановка на Кречмер и Лункенхаймер. Накрая ще проведем сравнение с техните експериментални данни.

Нашата теория има много сходни черти с теорията на Левич, обаче благодарение на високата симетрия на приетия модел — пулсиращо газово мехурче в безкрайна течност, пълните хидродинамични уравнения на Навие — Стокс имат точно решение (под точно решение се разбира свеждането им до обикновено диференциално уравнение) за случая без ПАВ и приближено в присъствие на ПАВ.

2. ОБЩА ПОСТАНОВКА НА ВЪПРОСА

Разглеждаме свободно газово мехурче в течност. Налягането в него се променя по определен закон. Приемаме, че: 1) радиусът на мехурчето r е малък, такъв, че гравитационните сили са пренебрежимо малки в сравнение с капилярните ($\Delta\rho g r^2/2\sigma \ll 1$) — тук $\Delta\rho$ е разликата в плътностите на газа и течността, g — гравитационната константа; 2) отклонението на r от равновесния радиус r_0 е малко, т. е. записваме

$$r=r_0+\Delta r; \qquad \Delta r \ll r_0. \tag{1}$$

Това са двете основни приближения, използувани във всички раздели. В случаите, когато разглеждаме разтвори на ПАВ, ще използуваме приближението

$$\Gamma=\Gamma_0+\Gamma_1; \quad \Gamma_1 \ll \Gamma_0. \tag{2}$$

При сферична симетрия хидродинамичните уравнения на Навие—Стокс имат за несвиваема течност следният вид [6]:

$$\text{(3)} \quad \begin{aligned} &\text{а)} \quad \frac{\partial v}{\partial t}+v\frac{\partial v}{\partial \zeta}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial \zeta}+\nu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \zeta^2}+\frac{2}{\zeta}\frac{\partial v}{\partial \zeta}-\frac{2v}{\zeta^2}\right), \\ &\text{б)} \quad \frac{\partial}{\partial \zeta}(\zeta^2 v)=0, \end{aligned}$$

където ζ е сферична координата, v — съответната компонента на скоростта, p — налягане в течността, ρ — плътност, t — време.

Граничните условия са следните:

$$\text{(4)} \quad \begin{aligned} &\text{а)} \quad p=p_\infty, && \zeta \to \infty, \\ &\text{б)} \quad p_{\zeta\zeta}=-p+2\mu\frac{\partial v}{\partial \zeta}-\frac{2\sigma}{r}=p_g, && \zeta=r, \\ &\text{в)} \quad v=\dot{r}=\frac{dr}{dt} && \zeta=r. \end{aligned}$$

P_g е налягането на газа в мехурчето, за което се предполага, че е еднакво в целия обем и зависи само от времето t. Граничното условие (4в) изразява равенството на нормалните компоненти на тензора на напрежение в течността и мехурчето. Поради симетрията тангенциалните компоненти са равни на нула. Това в частност означава, че за приетия модел такива ефекти като повърхностен вискозитет и повърхностна дифузия не могат да играят роля.

Решаваме хидродинамичните уравнения (3) по следния начин. Интегрираме (3б) и използувайки (4в), получаваме

$$v=\frac{\dot{r}\, r^2}{\zeta^2}. \tag{5а}$$

Заместваме (5а) в (3а), интегрираме по ζ, използуваме (4а) и (4б), като в (4б) предварително заместим (5а). Така получаваме следното диференциално уравнение за r, в което приближението (1) още не е използувано:

$$P_g=p_\infty+\frac{2\sigma}{r}+\rho\left(\ddot{r}r+\frac{3}{2}\dot{r}^2\right)+4\mu\frac{\dot{r}}{r}. \tag{5б}$$

По-нататък ще изследваме решението на (5б) за системи, представляващи експериментален интерес. Такава е постановката на Кречмар и Лункенхаймер [5]. При тях $\Delta r \ll r_0$, а P_g е периодична функция на времето и има вида

$$P_g = p_0\left(1 - 4\pi k\,\frac{r_0^2 \Delta r}{V_0} + k\,\frac{F(\omega)}{V_0}\,\sin\omega t\right). \tag{6}$$

Тук $k = c_p/c_v$, p_0 и V_0 са съответно налягане и обем на газа в прибора, $\omega = 2\pi f$, f — честота, $F(\omega)$ е експериментално определяема величина, зависеща от конкретната експериментална постановка. Използуваме (1), заместваме (6) в (5б). Получаваме:

$$\rho r_0 \Delta\ddot{r} + \frac{4\mu}{r_0}\,\Delta\dot{r} + \left(4\pi k\,p_0\,\frac{r_0^2}{V_0} - \frac{2\sigma_0}{r_0^2} + \frac{4E}{r_0^2}\right)\Delta r = \frac{kp_0}{V_0}\,F(\omega)\,\sin\omega t\,. \tag{7}$$

Тук $E = S d\sigma/dS = r_0(d\sigma/dr)/2$ представлява Гибсовата еластичност, S — повърхността на мехурчето. При извеждането на (7) сме използували и факта, че ако σ зависи от r, $\frac{2\sigma}{r} \approx \frac{2\sigma_0}{r_0}\left[\frac{2}{r_0}\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{r=r_0} - \frac{2\sigma_0}{r_0^2}\right]\Delta r$ и очевидното равенство $p_0 = p_\infty + 2\sigma_0/r_0$. Началните условия, необходими за решаването на (7), са:

$$\left.\begin{aligned} &\text{а)}\quad \Delta r = 0 \\ &\text{б)}\quad \dot{r} = 0 \end{aligned}\right\}\ t = 0. \tag{8}$$

Решението на (7) има вида

$$\Delta r = \Delta r_m \sin(\omega t - \psi) - \beta \exp\left(-\frac{b}{2c}\,t\right)\sin(\omega_0 t + \alpha)\,. \tag{9}$$

Тук α и β са константи, определящи се от двете уравнения (8), откъдето

$$\begin{aligned} &\text{а)}\quad a = \left(\frac{4\pi k p_0 r_0^2}{V_0} - \frac{2\sigma_0}{r_0^2} + \frac{4E}{r_0^2}\right)\frac{V_0}{kp_0}\,, \\ &\text{б)}\quad b = \frac{4\mu V_0}{k r_0 p_0}\,, \\ &\text{в)}\quad c = \frac{\rho r_0 V_0}{kp_0}\,, \\ &\text{г)}\quad \omega_0 = \frac{1}{2c}\sqrt{4ac - b^2}\,, \\ &\text{д)}\quad \psi = \frac{1}{\omega}\,\operatorname{arctg}\frac{bc\omega}{a^2 - ac\omega^2}\,, \end{aligned} \tag{10}$$

$$\text{е)} \qquad \Delta r_m = F(\omega)[(a - c\omega^2)^2 + b^2\omega^2]^{-1/2}.$$

При $t \gg 2c/b$ има устойчиво установило се движение. Разглеждаме решението (9) за този случай. Записано в по-удобна комплексна форма то става:

$$\text{(11)} \quad \begin{aligned} &\text{а)} \quad \Delta r = i\Delta r_m \exp[-i(\omega t - \psi)], \\ &\text{б)} \quad \Delta \dot{r} = \omega \Delta r_m \exp[-i(\omega t - \psi)]. \end{aligned}$$

За да бъде решението напълно завършено, трябва да се намери еластичността E. Всички случаи, които ще разгледаме по-нататък, се свеждат до определянето на E.

В отсъствие на ПАВ $E=0$ и задачата е напълно решена.

Това решение е особено важно, защото всички величини са известни и теорията може да бъде проверена директно.

3. СИСТЕМИ, СЪДЪРЖАЩИ ПАВ. СКОРОСТООПРЕДЕЛЯЩ ЕТАП — АДСОРБЦИЯ

Предполагаме, че притокът на ПАВ от обема към подповърхността протича толкова бързо, че подповърхностната концентрация е винаги *равна на равновесната обемна концентрация* c_0. Следвайки Левич [1] при малки отклонения от равновесното състояние — (вж. (2) — за адсорбционния поток можем да запишем израза

$$i_n = -\alpha \Gamma_1 .$$

Тогава уравнението за съхранение на веществото на повърхността на мехурчето добива следния вид:

$$\text{(14)} \quad \begin{aligned} &\text{а)} \quad \frac{d(\Gamma S)}{dt} = -\alpha \Gamma_1 S, \qquad && \zeta = r, \\ &\text{б)} \quad \frac{d\Gamma_1}{dt} + 2\Gamma_0 \frac{\Delta \dot{r}}{r_0} = -\alpha \Gamma_1, \qquad && \zeta = r_0. \end{aligned}$$

От (11б) следва, че при $t\alpha \gg 1$ решението на (14б) трябва да бъде

$$\text{(15)} \quad \Gamma_1 = \frac{-2i\Gamma_0 \omega \Delta r_m}{[r_0(\omega + i\alpha)]} \exp[-i(\omega t - \psi)].$$

От друга страна, за E имаме

$$\text{(16)} \quad E = \frac{r}{2} \frac{d\sigma}{dr} \approx \frac{r_0}{2} \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right)_{\Gamma = \Gamma_0} \left(\frac{d\Gamma_1}{dt}\right) \left(\frac{1}{\Delta \dot{r}}\right)_{r = r_0}.$$

Замествайки тук $d\Gamma_1/dt$ от (15) и $\Delta \dot{r}$ от (11б), получаваме

$$\text{(17)} \quad E = -\Gamma_0 \omega \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right)_{\Gamma = \Gamma_0} \frac{1}{(\omega + i\alpha)}.$$

Действителната част на (17) дава

$$E=-\Gamma_0 \frac{\omega^2}{(\omega^2+\alpha^2)}\left(\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right)_{\Gamma=\Gamma_0}. \tag{18}$$

При $\alpha/\omega \ll 1$ се получава, както трябва да се очаква, $E=E_{\text{равн}}$. Този резултат включва в себе си както случая на неразтворимо ПАВ ($\alpha=0$), така и този на много висока честота на осцилациите, при които обменът с обема е изключен и веществото се отнася като неразтворимо.

4. СИСТЕМИ С ПАВ. СКОРОСТООПРЕДЕЛЯЩ ЕТАП — ДИФУЗИЯ

В този случай предполагаме, че между повърхността и подповърхността съществува адсорбционно равновесие, т. е., че повърхностната концентрация Г се определя чрез адсорбционната изотерма от подповърхностната обемна концентрация. За да определим тази обемна подповърхностна концентрация, трябва да решим уравнението на конвективната дифузия, което за разглежданата система има вида

$$\frac{\partial c}{\partial t}+v\frac{\partial c}{\partial \zeta}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial \zeta^2}+\frac{2}{\zeta}\frac{\partial c}{\partial \zeta}\right), \tag{19}$$

където $c(\zeta, t)$ е обемната концентрация. Началните и граничните условия са следните

$$\begin{aligned} &\text{а)}\quad c=c_0, \qquad t=0, \qquad \zeta \geqq r_0;\\ &\text{б)}\quad c=c_0, \qquad t>0, \qquad \zeta \to \infty;\\ &\text{в)}\quad \left(\frac{d\Gamma}{\partial c}\right)_{c=c_0}\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{2\Gamma_0\Delta \dot{r}}{r_0}=-D\left(\frac{\partial c}{\partial \zeta}\right), \qquad \zeta=r_0. \end{aligned} \tag{20}$$

Уравнение (20в) следва от $\frac{d(\Gamma S)}{dt}=-D\left(\frac{\partial c}{\partial \zeta}\right)S$ и приближенията (1) и (2).

Тъй като уравнение (19) не може да бъде решено точно, разглеждаме установило се движение при две гранични стойности на критерия на Пекле: а) $Pe \ll 1$ и б) $Pe \gg 1$. Израз за този критерий може да бъде получен както въз основа на аналитичното решение на (19), така и чрез следните прости съображения.

При $\zeta \approx r_0$ отделните членове в (19) могат да бъдат оценени, при което се получава

$$\omega-\frac{\omega\Delta r_m}{\delta}=D\left(\frac{1}{\delta^2}-\frac{1}{\delta r_0}\right),$$

където δ е ширината на дифузионния двор. Оттук получаваме

$$\delta=\frac{\Delta r_m}{2}\left[1+\frac{D}{r_0\omega\Delta r_m}+\sqrt{\left(1+\frac{D}{r_0\omega\Delta r_m}\right)^2+\frac{4D}{\omega\Delta r_m^2}}\right]. \tag{21}$$

За критерия на Пекле имаме $Pe=\omega\Delta r_m\delta/D$ (характерната скорост е $\omega\Delta r_m$), което заедно с (21) дава

$$Pe=\frac{\omega\Delta r_m}{2D}\left[1+\frac{D}{r_0\omega\Delta r_m}+\sqrt{\left(1+\frac{D}{r_0\omega\Delta r_m}\right)^2+\frac{4P}{\omega\Delta r_m^2}}\right].$$

Обикновено $D/r_0\omega\Delta r_m \ll 1$. Тогава при $\frac{4D}{\omega\Delta r_m^2}\gg 1$ получаваме

$$Pe\approx\Delta r_m^2\sqrt{\frac{\omega}{4D}}\ll 1,\ \text{а при}\ \frac{4D}{\omega\Delta r_m^2}\ll 1,\quad Pe=\frac{\omega\Delta r_m^2}{D}\gg 1.$$

В първия случай от (19) получаваме

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial\zeta^2}. \tag{22}$$

Решението на (22) при гранични условия (20б, в) — уравнение (20а) не се използува, защото разглеждаме периодично движение — е:

$$c=c_0-2\Gamma_0\omega\Delta r_m\left[\left(\frac{d\Gamma}{dc}\right)_{c=c_0}+D\sqrt{\frac{i\omega}{D}}\right]^{-1}\frac{i}{r_0}\exp\left[\cdot i\sqrt{\frac{i\omega}{D}}(\zeta-r_0)-i(\omega t-\psi)\right]. \tag{23}$$

От друга страна, по аналогия с (16) можем да представим E във вида

$$E=\frac{r_0}{2}\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=c_0}\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{\zeta=r_0}\left(\frac{1}{\Delta\dot r}\right)_{r=r_0}. \tag{24}$$

Замествайки (23) и (11б) в (24), получаваме комплексната еластичност

$$E=-\Gamma_0\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=c_0}\omega\left[\left(\frac{d\Gamma}{dc}\right)_{c=c_0}\omega+\sqrt{i\omega D}\right]^{-1}. \tag{25}$$

Отделяме реалната част, която представлява физичен интерес,

$$E=-\Gamma_0\omega\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=c_0}\left[\left(\frac{d\Gamma}{dc}\right)_{c=c_0}\omega+\sqrt{\frac{D\omega}{2}}\right]\left[\left(\frac{d\Gamma}{dc_0}\omega+\sqrt{\frac{D\omega}{2}}\right)^2+\frac{D\omega}{2}\right]^{-1}. \tag{26}$$

5. ОБСЪЖДАНЕ

От направените разглеждания не може да се даде отговор на един важен за експерименталните изследвания въпрос — при наличие на разтворимо ПАВ, кога се достига равновесната еластичност. Отговор можем да получим, изхождайки от уравнението на конвективната дифузия (19) и граничните условия (20б, в) без точно аналитично решение, което за големи стойности на критерия на Pe е доста особено и трудно. Разглеждаме при $\omega r_0\Delta r_m/D\gg 1$, за да не усложняваме излишно аритметичните операции. Записваме (19) във вида $\frac{\partial c}{\partial t} - \omega\Delta r_m \frac{\partial c}{\partial \zeta} = \frac{D}{\delta}\frac{\partial c}{\partial \zeta}$ при $\zeta \approx r_0$. Използуваме (20в) и (24) за изразяване на $\partial c/\partial\zeta$ и $\partial c/\partial t$. Така за еластичността E получаваме

$$E \approx -\Gamma_0 \frac{\partial\sigma}{\partial c_0}\left[\frac{d\Gamma}{dc_0} + \frac{\delta}{1+Pe}\right]^{-1}. \tag{27}$$

При $d\Gamma/dc_0 \gg \frac{\delta}{1+Pe}$ получаваме равновесната еластичност $E = -\Gamma_0 \frac{d\sigma}{d\Gamma_0}$.

В уравнение (27) $\delta = \frac{\Delta r_m}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4D}{\omega\Delta r_m^2}}\right)$, а $Pe = \omega\Delta r_m\delta/D$.

Така развитата теория описва пълно хидродинамичните отнасяния на пулсиращо газово мехурче в присъствие на ПАВ. Използуването ѝ от експеримента обаче е затруднено главно поради приетия модел — сферично мехурче. Експериментално е много трудно да се образува мехурче, в което налягането да се променя по определен начин. Обикновено има част от сферична повърхност, която извършва и постъпателно движение. Голяма роля играят и силите на омокряне, на фазовата граница течност — капиляра. Значителна дисипация на енергия се предизвиква от движението на периметъра на трифазния контакт (вж. [7] и [8] и цитираната там литература). В експерименталната постановка на Кречмар и Лункенхаймер [5] мехурчето е образувано чрез издухване на въздух от капиляра. Теоретично може да се отчете (макар и съвсем грубо) фактът, че площта, заета от капилярата, не участвува в движението и промяната на обема се състои само от промяната на обема на сферичния сегмент. Сравнението на теорията с експерименталните данни [5] показва полуколичествено съвпадане, което става значително по-добро след използуване на корекциите за тези промени. Все пак обаче има известни разлики и те са особено големи за константата b. Това може би се дължи на големи смущения в хидродинамичния режим на течение, причинено от капилярата, още повече че b отчита влиянието на вискозитета, а в теорията не са отчетени ефектите на триене на течността в стените на капилярата, които се обуславят единствено от вискозитета. Теоретично този ефект може да се отчете съвсем грубо, ако се предположи, че той е малък и се въведе силата на вискозно триене в общия баланс на силите, изчислена въз основа на вече известното разпределение на скоростите. За b се получава $b = \left(1 + \frac{R_c}{4r_0}\right)\mu V_0/4kr_0p_0$, R_c — радиус на капилярата, което се съгласува малко по-добре с експерименталните данни.

В работата на Кречмар и Лункенхаймер не са приведени данни за използуваните ПАВ, което не ни позволява да направим сравнение на теорията с експеримента за случая на наличие на ПАВ. От друга страна, едно такова сравнение за по-сложния случай едва ли би имало смисъл при положение, че за по-простия случай — липса на ПАВ, теорията не се съгласува много добре с експеримента. Така за чиста вода Кречмар и

Лункенхаймер [9] получават $a=2{,}1.10^{-2}$ cm^2, $b=26.10^{-7}$ cm^2.s, $c=1{,}8.10^{-8}$ cm^2.s^2, докато теорията (за полумехурче без корекции за капилярата) дава: $a=3{,}3.10^{-2}$ cm^2, $b=1{,}2.10^{-7}$ cm^2.s, $c=1{,}8.10^{-8}$ cm^2.s^2.

От друга страна, от (10е) имаме

$$\left(\frac{F(\omega)}{\Delta r_m}\right)^2=c^2\omega^4+(b^2-2ac)\omega^2+a^2. \tag{28}$$

Интересно е, че $(F(\omega)/\Delta r_m)^2$ има минимум при $\omega_m^2=\dfrac{2ac-b^2}{2c^2}$ (за нашия случай при $\omega^2\approx a/c=1{,}8.10^6$ Hz; $f=212$ Hz), а експериментално минимумът се получава при $f\approx170$ Hz.

Следователно за чиста вода теорията се намира в полуколичествено съгласие с експерименталните данни, получени по метода на Кречмар и Лункенхаймер [5].

Трябва да отбележим, че теорията, развита в настоящата работа, може да се използува и в редица други случаи. Подобна теория, но за друга система — хидродинамика на пулсиращ тънък слой, образуван между две сферични повърхности, е развита от Хорн и Дейвис [10] (вж. и литературата към тази работа).

Постъпила на 2. II. 1976 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич, В. Г. — Физикохимическая гидродинамика. М., АН СССР, 1952.
2. Lucassen, J., R. S. Hansen. — J. Coll. Interface Sci.. 22 (1966) 32.
3. Lucassen, J.. R. S. Hansen. J. Coll. Interface Sci., 23 (1966) 319.
4. Thiessen, D., A. Scheludko. — Kolloid-Z., 218 (1967) 139.
5. Kretzchmar, G., K. Lunkenheimer. — Ber. Bunsen-Gesellschaft f. phys. Chemie, 74 (1970) Nr. 10, 1064.
6. Лойцянский, Л. Г. Механика жидкости и газа. М., Физматгиз, 1973.
7. Радоев, Б. П., Д. С. Димитров, И. Б. Иванов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 67 (1972/1973)
8. Трайков, Т. Т., Б. П. Радоев, И. Б. Иванов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 65, 421 (1970/1971) 421.
9. Кречмар, Г., К. Лункенхаймер — частно съобщение.
10. Horn, L. W., S. H. Davis. — J. Coll. Interface Sci., 51 (1975) No. 3, 459.

DYNAMIC ELASTICITY OF A PULSATING GAS BUBBLE

D. S. Dimitrov and I. B. Ivanov

Department of Physical Chemistry

(Summary)

The article describes the hydrodynamic behaviour of a pulsating gas bubble formed in an infinite fluid containing a dissolved surfactant. It examines the case of small bubbles which experience no strain during their

expansion. This makes it possible to assume that the flow around the bubble is one of radial symmetry.

The solution is obtained on the basis of Navier-Stokes' full equations. The authors discuss two mechanisms of movement of the surface active agent to the surface of the bubble — one diffusion-controlled an one adsorption-controlled. Two limiting cases are examined for the first mechanism: small and big values of Peclét's criterion. Equations have been worked out for the Gibbs elasticity of the bubble and a criterion has been obtained for the conditions under which this elasticity reaches its equilibrium value. The results obtained are compared with the existing experimental data about a bubble formed by blowing out of a capillary tube. The theory tallies very well in many ways with the experiment, providing explanation for many hitherto incomprehensible experimental facts and making it possible to attribute physical meaning to the empirical parameters used by other authors. Certain differences between theory and experiment are probably due to the fact that the geometrical parameters of the bubble in the experimental studies does not correspond exactly to the one adopted in the theory.

Received February 2, 1976