03

Теория неустойчивости парового пузырька с зарядом в перегретой воде при учете противоионного слоя

© В.В. Коледин

Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет),
628616 Нижневартовск, Россия
e-mail: vikoled@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 12 марта 2026 г.
Принято к публикации 23 марта 2026 г.

Рассмотрена линейная теория неустойчивости заряженного парового пузырька в перегретой соленой воде с учетом экранирования электрического поля диффузионным слоем противоионов. На основе уравнений Рэлея–Лэмба, притока тепла и теплопроводности получено дисперсионное соотношение, определены условия неустойчивости. Получены аналитические выражения для минимального радиуса и критического заряда пузырька. Показано, что при увеличении концентрации соли от 1 до 100 mol/m^3 минимальный радиус практически не меняется ($\sim 0.8\,\mu$m), а критический заряд возрастает более чем в 3 раза. Установлено, что на линейной стадии развития неустойчивости доминирующим является эффект радиальной инерции.

Ключевые слова: паровой пузырек, заряд, неустойчивость, соленая вода, противоионный слой.

DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63124.306-25

Введение

В последнее время пристальное внимание исследователей привлекают нанопузырьки в жидкости — пузырьки размером от 1 до 200 nm, — что связано с их аномально длительной стабильностью, противоречащей классической теории [1–4]. Это открывает перспективы для широкого спектра приложений: от очистки сточных вод и флотации полезных ископаемых до биомедицинских технологий и пищевой промышленности [2–4]. Экспериментально было подтверждено, что стабильность нанопузырьков в жидкости во многом определяется наличием на его поверхности электрического заряда Q [5–11].

Экспериментальные исследования последних лет позволили существенно продвинуться в понимании роли ионного состава среды. Так, в работах [7,12] было прямо показано, что концентрация растворенных в воде солей напрямую влияет на стабильность нанопузырьков: увеличение ионной силы раствора может как стабилизировать, так и дестабилизировать их в зависимости от условий. В контексте перегретых жидкостей, в работе [13] экспериментально исследован рост одиночных паровых пузырьков в перегретых растворах NaCl и обнаружено существенное замедление динамики их роста по сравнению с чистой водой. Более современные эксперименты с нанопорами [14] подтвердили, что присутствие электролита меняет порог нуклеации и кинетику роста пузырьков даже при экстремальных перегревах (до 200 °C выше температуры кипения). Эти данные недвусмысленно указывают на важность учета электролитных эффектов, однако детальный механизм этого влияния, связанный с экранированием заряда, остается не до конца раскрытым.

Параллельно с экспериментами развивалась и теория динамики паровых пузырьков. Классические работы [15–19] заложили основы механики многофазных сред и теплообмена при фазовых переходах. В частности, была развита теория неустойчивости парового пузырька в перегретой жидкости, обусловленной действием капиллярных сил. В недавней работе [20] нами была построена линейная теория неустойчивости заряженного парового пузырька в чистой перегретой воде. Однако, как следует из приведенных выше экспериментальных фактов, реальные жидкости, включая водопроводную и морскую воду, всегда содержат то или иное количество растворенных солей. Это означает, что электрическое поле заряженного пузырька будет экранироваться противоионами, формирующими вокруг него диффузионный слой толщиной, равной длине Дебая [21,22]. В существующих теоретических моделях, включая нашу предыдущую работу [20], этот эффект не учитывался, что ограничивает их применимость для описания реальных систем.

Целью настоящей работы является восполнение этого пробела. В ней исследуется динамика неустойчивости заряженного парового пузырька, окруженного диффузионным слоем, в перегретой водной среде, изначально находящегося в состоянии механического и термодинамического равновесия с окружающей жидкостью. Исследование проводится в рамках линейной постановки задачи. Основное внимание уделяется анализу того, как экранирование заряда, определяемое длиной Дебая, влияет на критические параметры, при которых пузырек теряет устойчивость, и на инкременты его роста.

1. Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим сферический паровой пузырек радиуса a_0, находящийся в водной среде без внешних границ. Вода характеризуется диэлектрической проницаемостью ε. Начальные условия включают температуру T_0 и давление p_0. На поверхности пузырька равномерно распределен отрицательный заряд Q_0.

Известно, что заряженное тело в нашем случае паровой пузырек вокруг себя распространяет действие электрического поля на расстояние, равное длине Дебая L_D, которая вычисляется согласно следующей формуле $L_D = (\varepsilon_0 \varepsilon k_B T_0 / 2e^2 N_A c)^{0.5}$. Здесь c — концентрация раствора солей, [mol/m^3]; $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m — электрическая постоянная; $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$ — элементарный заряд; $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K — постоянная Больцмана; $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} — число Авогадро [21]. Тогда на образуемой сфере радиуса $a_0 + L_D$, согласно кулоновскому взаимодействию, притягиваются противоположные по знаку заряда на пузырьке противоионы [22]. Таким образом, вокруг пузырька формируется диффузионный слой противоионов, экранирующий его электрическое поле. Толщина этого слоя определяется длиной Дебая L_D, которая зависит от концентрации солей. Учет этого слоя важен, поскольку он уменьшает эффективное электрическое давление p_e по сравнению со случаем чистой воды (неэкранированного заряда). Данный подход является стандартным в физике электролитов [21,22]. Исходя из данного факта, паровой пузырек представляет собой сферический конденсатор, емкость которого вычисляется, согласно формуле $C = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon a_0(a_0 + L_D)/L_D$, где L_D — расстояние между обкладками (рис. 1).

В данной модели предполагается, что изначально окружающая вода и водяной пар внутри пузырька имеют одинаковую температуру, которую обозначим как T_0. Также предполагается, что T_0 превышает температуру кипения воды при давлении p_0. Это можно выразить как $T_0 > T_s(p_0)$. Следовательно, окружающая вода и водяной пар в пузырьке перегреты на величину $(\Delta T = T_0 - T_s(p_0))$. Кроме того, предполагается, что пузырек изначально находится в состоянии термодинамического и механического равновесия. На основе этих предположений можно записать:

$$p_{v0} + p_{e0} = p_0 + \frac{2\sigma}{a_0}, \tag{1}$$

$$p_{v0} = p_s(T_0). \tag{2}$$

Здесь p_{i0} $(i = v, e)$ — давления водяного пара и электрического поля заряда поверхности пузырька, σ — коэффициент поверхностного натяжения воды, а $2\sigma/a_0$ — давление Лапласа для сферического пузырька. Здесь и в дальнейшем нижние индексы $i = w, v, e$ относятся к параметрам воды, пара и электрической силы соответственно.

В левой части соотношения (1) силы, создающие давления каждого слагаемого, направлены на растяжение поверхности пузырька, в правой же части силы давлений (жидкости и давление Лапласа) направлены на сжатие пузырька.

Из соотношения (2) следует, что давление пара в пузырьке p_{v0} равно давлению насыщения $p_s(T_0)$ при данной температуре T_0. Это равенство справедливо при изотермичности и отсутствии внешних воздействий, влияющих на кривизну межфазной границы. Такое предположение имеет смысл если состояние системы „вода–заряженный паровой пузырек“ далека от критического состояния, т. е. плотность пара ρ_v^0 мала по сравнением с плотностью воды ρ_w^0 $(\rho_v^0 \ll \rho_w^0)$ [15].

Известно, что из-за действия капиллярных сил (сил Лапласа) состояние пузырька является неустойчивым [16]. Это означает, что малейшее возмущение может вывести пузырек из состояния равновесия. Под неустойчивостью полагается либо неограниченный рост пузырька, либо, наоборот, сжатие пузырька до полного исчезновения или переход пузырька в устойчивое состояние, но меньшего радиуса. В настоящей работе рассматривается только рост пузырька.

Ввиду значительного совпадения базовых уравнений модели с работой [20], здесь приводится их краткое изложение с акцентом на отличия, связанные с учетом противоионного слоя. Детальный вывод можно найти в [20].

Исследуем радиально-симметричное движение заряженного парового пузырька около состояния равновесия, описываемое соотношениями (1) и (2).

Для изучения динамики выхода электрически заряженного парового пузырька из состояния равновесия запишем основные дифференциальные уравнения рассматриваемой задачи, описывающие радиальное движение пузырька в безграничной вязкой несжимаемой $(\rho_w^0 = \text{const})$ жидкости с учетом фазовых переходов.

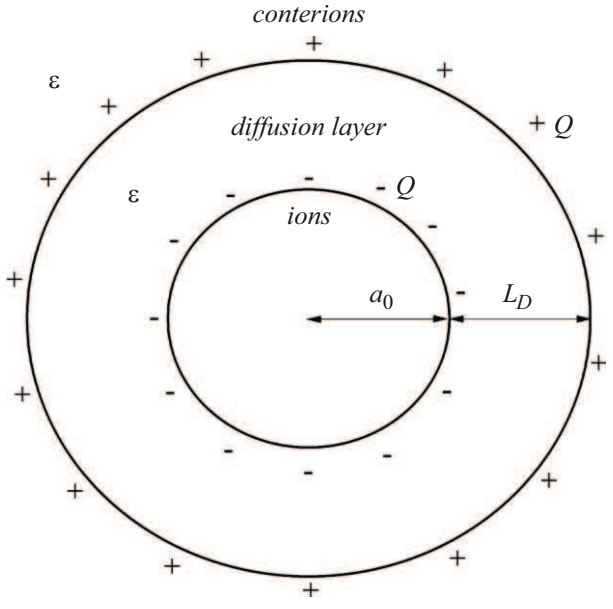


Рис. 1. Схема структуры пузырька с диффузионным слоем.

Для определения изменения радиуса пузырька запишем уравнение Рэлея–Лэмба [15] (иногда называемое уравнением Рэлея–Лэмба–Плессета):

$$a\ddot{a} + \frac{3}{2}\dot{a}^2 = \frac{p - p_w}{\rho_w^0},$$

$$p = p_v + p_e - 4\frac{\nu_w^{(\mu)}\dot{a}}{a} - \frac{2\sigma}{a}, \qquad (3)$$

где $\nu_w^{(\mu)}$ — кинематическая вязкость жидкости.

Радиальное движение пузырька определяется радиальной инерцией жидкости (левая часть (3)) и перепадом давлений в ней $p - p_w$ (правая часть (3)).

Из-за неустойчивости (роста) пузырька давление пара, а следовательно, температура внутри пузырька уменьшаются, что приводит к притоку тепла из жидкости в пузырек.

Исходя из уравнения притока тепла (первое начало термодинамики) получим уравнение для изменения давления пара в пузырьке в следующем виде [15,17]:

$$\frac{dp_v}{dt} = -3\frac{\gamma p_v}{a} w_{va} + 3\frac{(\gamma - 1)\lambda_v}{a}\left(\frac{\partial T_v}{\partial r}\right)_{r=a}. \qquad (4)$$

Здесь w_{va} — массовая скорость пара на поверхности пузырька, которая связана со скоростью изменения радиуса соотношением:

$$\rho_v^0\left(w_{va} - \frac{da}{dt}\right) = j, \qquad (5)$$

где j — интенсивность фазовых переходов ($j > 0$ конденсация, $j < 0$ испарение), отнесенная к единице площади поверхности пузырька.

На поверхности пузырька должно выполняться условие баланса тепла:

$$\lambda_v\left(\frac{\partial T_v}{\partial r}\right)_{r=a} - \lambda_w\left(\frac{\partial T_w}{\partial r}\right)_{r=a} = jl, \qquad (6)$$

где l — удельная теплота парообразования, λ_w и λ_v — теплопроводность жидкости и пара.

Исключим в уравнении (4) w_{va} и j, используя выражения (5) и (6). Также в уравнении (4) используем формулу Майера $c_{vp} - c_{vv} = R_v$ и определение показателя адиабаты $\gamma = c_{vp}/c_{vv}$ тогда получим:

$$\frac{dp_v}{dt} = -3\frac{\gamma p_v}{a}\frac{da}{dt} + 3(\gamma - 1)\left(1 - \frac{c_{vp}T_v}{l}\right)\frac{\lambda_v}{a}\left(\frac{\partial T_v}{\partial r}\right)_{r=a} + 3\frac{(\gamma - 1)c_{vp}T_v}{l}\frac{\lambda_w}{a}\left(\frac{\partial T_w}{\partial r}\right)_{r=a}, \qquad (7)$$

где R_v — приведенная газовая постоянная, c_{vp} и c_{vv} — теплоемкость пара при постоянном давлении и теплоемкость пара при постоянном объеме. Нижний индекс $r = a$ относится к границе пузырька с жидкостью.

Для коэффициентов теплопроводности пара и газа обычно имеет место соотношение $\lambda_v \ll \lambda_w$. Согласно справочным данным [18], при температуре $T_0 = 396\,\mathrm{K}$ на линии насыщения: теплопроводность пара составляет $\lambda_v = 0.0265\,\mathrm{W/(m{\cdot}K)}$, а теплопроводность жидкости $\lambda_w = 0.675\,\mathrm{W/(m{\cdot}K)}$. Отношение $\lambda_v/\lambda_w \approx 0.039$, т.е. теплопроводность пара составляет менее 4% от теплопроводности воды. Следовательно, в уравнении (7) слагаемым, содержащим λ_v, можно пренебречь. Поэтому уравнение (7) для дальнейшего запишем в следующем приближении:

$$\frac{dp_v}{dt} = -3\frac{\gamma p_v}{a}\frac{da}{dt} + 3\frac{(\gamma - 1)c_{vp}T_v}{l}\frac{\lambda_w}{a}\left(\frac{\partial T_w}{\partial r}\right)_{r=a}. \qquad (8)$$

Изменение давления пара в пузырьке происходит из-за радиальных пульсаций пузырька (первое слагаемое в правой части (8)) и из-за парообразования жидкости в пузырек, определяемого тепловым потоком к поверхности пузырька (второе слагаемое правой части (8)).

Для решения уравнения (8) необходимо определить выражение для неизвестной температуры $T_w(r)$. Для этого запишем уравнение теплопроводности в жидкости вокруг пузырька в виде:

$$\rho_w^0 c_w\left(\frac{\partial T_w}{\partial t} + w_w\frac{\partial T_w}{\partial r}\right) = \lambda_w\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T_w}{\partial r}\right)_{r=a}, \qquad (9)$$

в котором r обозначает радиальную координату, измеряемую от центра пузырька. Величина $w_w = (a^2/r^2)\dot{a}$ представляет собой радиальную скорость жидкости вокруг пузырька, где a — это текущий радиус пузырька, а $\dot{a}$ — его производная по времени; параметр c_w есть теплоемкость жидкости.

Для решения уравнения теплопроводности (9) краевые условия, записанные для температуры жидкости T_w, имеют вид:

$$T_w = T_a \ \text{ при } \ r = a \ \text{ и } \ T_w = T_0 \ \text{ при } \ r = \infty. \qquad (10)$$

Энергию сферического конденсатора будем находить согласно классической формуле ($U = Q_0^2/2C$). Исходя из нее определим электростатическое давление p_{e0} для парового пузырька в следующем виде [22]:

$$p_{e0} = -\frac{\partial U}{\partial a_0}\frac{1}{4\pi a_0^2} = -\frac{Q_0^2}{8\pi a_0^2}\frac{\partial}{\partial a_0}\left(\frac{1}{C}\right) = \frac{Q_0^2(L_D + 2a_0)L_D}{32\pi^2\varepsilon_0\varepsilon a_0^4(L_D + a_0)^2}, \qquad (11)$$

из которой при $L_D \to \infty$ получаем формулу $p_{e0} = Q_0^2/(32\pi^2\varepsilon_0\varepsilon a_0^4)$.

Отметим, что случай $L_D \to \infty$, соответствующий отсутствию экранирования электрического поля пузырька (т.е. чистая вода без учета противоионного слоя), рассматривается в работе как теоретический предел. Этот предел важен для сравнения полученных результатов с предыдущими работами [20] и для демонстрации роли экранирования. Диффузионный слой противоионов, характеризуемый длиной Дебая L_D, возникает

естественным образом вследствие электростатического притяжения ионов раствора к заряженной поверхности пузырька [21,22]. Учет этого слоя важен, поскольку он экранирует электрическое поле пузырька, уменьшая эффективное давление p_e. При $L_D \to 0$ экранирование максимально, что соответствует предельно высокой концентрации ионов.

Если предположить, что заряд на поверхности пузырька остается неизменным ($Q = Q_0$), то связь между текущим и исходным давлением можно выразить следующим образом:

$$p_e = p_{e0}\left(\frac{a_0}{a}\right)^4 \frac{(L_D + a_0)^2(L_D + 2a)}{(L_D + a)^2(L_D + 2a_0)}. \qquad (12)$$

Водяной пар в пузырьке можно считать идеальным газом, тогда уравнение состояния примет вид

$$p_v = \rho_v^0 R_v T_v. \qquad (13)$$

Ограничимся режимами, когда скорости радиального движения фаз и стенок пузырька во много раз меньше скоростей теплового движения молекул, равных по порядку скорости звука в паре. Тогда неравновесностью на межфазной границе можно пренебречь, т.е. можно полагать, что температуры фаз на межфазной границе равны между собой и равны температуре насыщения $T_a = T_v = T_s(p_v)$.

Выравнивание температуры в пузырьке происходит во много раз быстрее, чем в жидкости по двум причинам. Во-первых, за счет того, что при одинаковых перепадах температур и температуропроводностях фаз выравнивание температур внутри сферы происходит на порядок быстрее, чем снаружи [15]. Во-вторых, за счет того, что температуропроводность пара обычно во много раз больше, чем жидкости. Поэтому для описания поведения пара можно использовать схему однородного насыщенного (равновесного) парового пузырька.

Для принятой схемы зависимость температуры насыщения фаз от давления удовлетворяет дифференциальному уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dT_s}{dp} = \frac{T_s(1/\rho_v^0 - 1/\rho_w^0)}{l}.$$

Полагая, что состояние парожидкостной смеси не близко к критическому состоянию, то $\rho_v^0 \ll \rho_w^0$. С учетом выражения (13) уравнение Клапейрона–Клаузиуса примет вид:

$$\frac{dT_v}{dp_v} = \frac{T_v^2}{T_* p_v}, \quad T_* = \frac{l}{R_v}.$$

Известно, что удельная теплота парообразования жидкости в общем случае зависит от давления $l = l(p_v)$, где $l(p_v) = R_v T_*(1 - \rho_v^0/\rho_w^0)$ [15]. Если пренебречь данной зависимостью и считать, что $l = \text{const}$, то уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно рассмотреть как дифференциальное уравнение для определения зависимости $T_s(p_v)$, решение которого имеет вид

$$T_v = T_s(p_v) = \frac{T_*}{\ln(p_*/p_v)}. \qquad (14)$$

Выражение (14) хорошо аппроксимирует зависимость равновесной температуры от давления для реальных сред. При этом эмпирические параметры T_*, p_* для конкретных сред выбираются по основе теплофизических таблиц [18].

2. Линейный анализ

Пусть давление в жидкости p_w остается постоянным и равным исходному значению p_0 (т.е. $p_w = p_0$). Рассмотрим малые отклонения радиуса пузырька от исходного значения [19]. Поскольку процедура линеаризации подробно описана в [20], здесь приведем лишь итоговую систему для возмущений, акцентируя внимание на новых слагаемых, связанных с противоионным слоем. Выражения для радиуса, давления пара, давление электрического поля собственного заряда и температуры можно представить следующим образом:

1) для радиуса: $a = a_0 + a'$,

2) для давления пара: $p_v = p_{v0} + p'_v$,

3) для давления электрического поля заряда: $p_e = p_{e0} + p'_e$,

4) для температуры пара и жидкости: $T_v = T_{v0} + T'_v$ и $T_w = T_0 + T'_w$.

Линеаризуя систему уравнений (3), (8), (9), (10), (12), (14) относительно состояния равновесия, получим следующие выражения:

$$\rho_w^0\left(a_0\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + 4\frac{\nu_w^{(\mu)}}{a_0}\frac{\partial a}{\partial t}\right) = \left(\frac{2\sigma}{a_0} - 4p_{e0}\right)\frac{a}{a_0} + p_v, \qquad (15)$$

$$\frac{\partial p_v}{\partial t} = -3\frac{\gamma p_{v0}}{a_0}\frac{\partial a}{\partial t} + 3\frac{(\gamma - 1)c_{vp}T_0}{l}\frac{\lambda_w}{a_0}\left(\frac{\partial T_w}{\partial r}\right)_{a_0}, \qquad (16)$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \nu_w^{(T)}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T_w}{\partial r}\right), \nu_w^{(T)} = \frac{\lambda_w}{\rho_w^0 c_w}\,(a_0 < r < \infty), \qquad (17)$$

$$T_w = T_v \ \text{ при } \ r = a_0 \ \text{ и } \ T_w = 0 \ \text{ при } \ r = \infty, \qquad (18)$$

$$\frac{T_v}{T_0} = \frac{p_v}{\rho_{v0}^0 l}, \qquad (19)$$

$$p_e = -2p_{e0}\frac{(2a_0 + L_D)^2 + (a_0 + L_D)^2}{(a_0 + L_D)(2a_0 + L_D)}\frac{a}{a_0}, \qquad (20)$$

из которых при $L_D \to \infty$ получаем выражение для возмущения $p_e = -4p_{e0}\frac{a}{a_0}$ [20].

При записи данных уравнений знак штриха, обозначающий возмущения параметров, не используется.

Решение системы уравнений (15)–(20) ищется в форме

$$a = A_a e^{\lambda t},\ p_v = A_p e^{\lambda t},\ T_w = A_T(r) e^{\lambda t}, \qquad (21)$$

где $A_a, A_p, A_T(r)$ — амплитуды возмущений радиуса пузырька, давления пара и температуры жидкости соответственно.

Для этих решений величина, обратная λ, представляет собой время, за которое амплитуда колебаний увеличивается в e раз ($r = 1/\lambda$).

Для определения амплитуды температуры жидкости $A_T(r)$ вокруг пузырька на основе (17) и (18) можно получить выражение:

$$A_T(r) = A_p \frac{T_0}{\rho_{v0}^0 l} \frac{a_0}{r} \exp\left(y\left(1 - \frac{r}{a_0}\right)\right),\ y = \sqrt{a_0^2 \lambda / \nu_w^{(T)}}.$$

Используя это решение и уравнения (16) и (17), а также условие существования нетривиального решения вида (21), получаем уравнение для определения λ:

$$\psi(\lambda) = \rho_w^0 a_0^2 \lambda^2 + 4\rho_w^0 \nu_w^{(\mu)} \lambda + 3\frac{\gamma p_{v0} y^2}{y^2 + \beta(1+y)} + 2p_{e0}\frac{(2a_0 + L_D)^2 + (a_0 + L_D)^2}{(a_0 + L_D)(2a_0 + L_D)} - \frac{2\sigma}{a_0} = 0, \qquad (22)$$

$$\beta = 3(\gamma - 1)\left(\frac{c_{vp} T_0}{l}\right)^2 \left(\frac{\rho_w^0 c_w}{\rho_{v0}^0 c_{vp}}\right),$$

где β — безразмерный параметр.

Исследуем вопрос о существовании положительного корня λ уравнения (22). При $\lambda = 0$ третий член уравнения (22) обращается в нуль, поскольку содержит множитель y^2, а $y \sim \sqrt{\lambda}$. Таким образом, при $\lambda = 0$ уравнение (22) сводится к выражению

$$2p_{e0}\frac{(2a_0 + L_D)^2 + (a_0 + L_D)^2}{(a_0 + L_D)(2a_0 + L_D)} = \frac{2\sigma}{a_0}.$$

Учитывая непрерывность и монотонный рост функции $\psi(\lambda)$ при $\lambda > 0$, знак левой части этого выражения определяет существование положительного корня. Если левая часть меньше правой, т. е. выполняется условие

$$2p_{e0}\frac{(2a_0 + L_D)^2 + (a_0 + L_D)^2}{(a_0 + L_D)(2a_0 + L_D)} < \frac{2\sigma}{a_0}, \qquad (23)$$

то уравнение (22) имеет положительный корень λ, что указывает на неустойчивость пузырька. Этот корень, известный как инкремент, определяет скорость выхода системы из неустойчивого состояния на линейной стадии. Наличие положительного корня означает, что выражения вида (21) являются спонтанными решениями [23]. Третий член в уравнении (22) влияет только на численное значение корня λ, но не на условие его существования.

Если условие (23) не выполняется, то состояние пузырька считается устойчивым. В этом случае уравнение (22) для инкремента λ будет иметь комплексные корни.

Исходя из уравнения для энергии Гиббса системы „паровой пузырек–жидкость“ [24] $G(a) = -(4/3)\pi a^3 \Delta p + 4\pi a^2 \sigma$, где $\Delta p = p_v - p_0 = 2\sigma/a$ можно определить максимальный радиус парового пузырька $a_0^{(M)}$, который соответствует минимальной энергии Гиббса [25] при образовании его в жидкой фазе. Исходя из сказанного, получим выражение для максимального радиуса парового пузырька $a_0^{(M)}$:

$$a_0^{(M)} = \frac{2\sigma}{p_{v0} - p_0}. \qquad (24)$$

Аналогичный результат можно получить из условия (1), если заряд на пузырьке отсутствует ($Q_0 = 0$), при заданных значениях давления жидкости p_0 и температуры перегретой жидкости T_0 ($T_0 > T_s(p_0)$).

Из условия механического равновесия (1) следует, что при наличии заряда на поверхности пузырька Q_0 и положительном давлении p_{e0} радиус a_0 всегда меньше значения, определенного выражением (24) ($a_0 < a_0^{(M)}$).

Определим минимальное значение радиуса a_0 пузырьков в равновесном состоянии, когда пузырек неустойчив, т. е. выполняется условие (23). Очевидно, для этого радиуса помимо условия (1) должно выполняться следующее условие:

$$p_{e0} = \frac{\sigma}{a_0}\frac{(a_0 + L_D)(2a_0 + L_D)}{(2a_0 + L_D)^2 + (a_0 + L_D)^2}. \qquad (25)$$

Исключая из уравнений (1) и (25) p_{e0}, находим выражение для минимального радиуса $a_0^{(m)}$:

$$a_0^{(m)} = \alpha + \frac{\beta}{\gamma^{1/3}} + \gamma^{1/3}, \qquad (26)$$

$$\alpha = \frac{4\alpha_0^{(M)}}{15} - \frac{2L_D}{5},\ \beta = \frac{13L_D a_0^{(M)}}{150} + \frac{2L_D^2}{75} + \frac{16a_0^{(M)}}{225},$$

$$\gamma = \frac{13L_D a_0^{(M)}}{375} + \frac{67L_D^2 a_0^{(M)}}{1500} + \frac{2L_D^3}{125} + \frac{64a_0^{(M)3}}{3375} + \sqrt{\frac{4L_D^6}{16875} + \frac{7L_D^5 a_0^{(M)}}{5625} + \frac{127L_D^4 a_0^{(M)2}}{54000} + \frac{31L_D^3 a_0^{(M)3}}{15000} + \frac{L_D^2 a_0^{(M)4}}{1125}}.$$

Для определения критического заряда парового пузырька используем выражения (11), (25) и (26) в результате имеем:

$$Q_{\rm cr} = 4\sqrt{2}\pi a_0^{(m)4} \varepsilon\varepsilon_0 (L_D + a_0^{(m)})^2 \times \sqrt{\frac{\sigma}{a_0^{(m)5} \varepsilon\varepsilon_0 L_D (L_D + a_0^{(m)})(2L_D^2 + 6L_D a_0^{(m)} + 5a_0^{(m)2})}}. \qquad (27)$$

При следующих теплофизических параметрах задачи: $p_0 = 10^5$ Pa, $\sigma = 0.05891$ Pa·m,

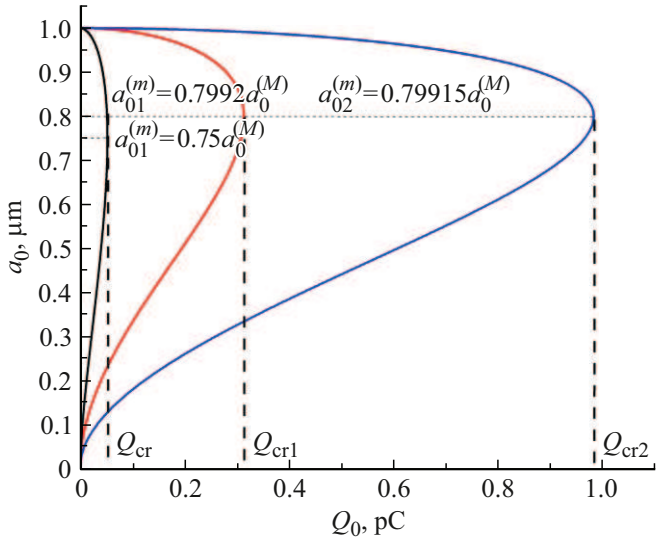


Рис. 2. Зависимость равновесных радиусов от заряда.

$p_* = 5.573 \cdot 10^{10}$ Pa, $T_* = 4.93 \cdot 10^3$ K, $a_0^{(M)} = 10^{-6}$ m, $p_{v0} = p_0 + 2\sigma/a_0 = 2.191 \cdot 10^5$ Pa, $T_s(p_{v0}) = 396$ K для случая слабосоленой воды ($c = 1\,\text{mol/m}^3$) длина Дебая $L_{D1} = 1.129 \cdot 10^{-8}$ m. При данных параметрах значение минимального радиуса, при котором состояние пузырька является неустойчивым $a_{01}^{(m)} \approx 0.7992\,\mu$m, критический заряд при данном радиусе $Q_{\rm cr1} \approx 0.31$ pC. Для соленой воды ($c = 100\,\text{mol/m}^3$) длина Дебая $L_{D2} = 1.129 \cdot 10^{-9}$ m. При таких параметрах минимальный радиус имеет значение $a_{02}^{(m)} \approx 0.79915\,\mu$m, а критический заряд — $Q_{\rm cr2} \approx 0.985$ pC.

Подставляя (11) в (1), получим уравнение

$$f(a_0) = (p_{v0} - p_0)a_0^4 + 2\sigma a_0^3 - \frac{Q_0^2(L_D + 2a_0)L_D}{32\pi^2\varepsilon_0\varepsilon(L_D + a_0)^2} = 0, \tag{28}$$

смысл которого состоит в том, что для текущего значения заряда Q_0 можно определить соответствующий ему равновесный радиус a_0, когда система „паровой пузырек–жидкость“ находится в механическом и тепловом равновесии.

На рис. 2 представлена зависимость равновесных радиусов a_0 от заряда на пузырьках Q_0. Кривые построены согласно уравнению (28). Здесь и в дальнейшем черная линия построена для случая $L_D \to \infty$ и соответствует чистой воде в модели без экранирования [20], красная линия — слабосоленая вода ($c = 1\,\text{mol/m}^3$, $L_{D1} = 1.129 \cdot 10^{-8}$ m), синяя линия — соленая вода ($c = 100\,\text{mol/m}^3$, $L_{D2} = 1.129 \cdot 10^{-9}$ m). Каждой линии соответствует минимальный радиус $a_0^{(m)}$, при котором пузырек можно считать неустойчивым, а также соответствующий данному радиусу критический заряд $Q_{\rm cr}$. Верхняя часть каждой из линий соответствует неустойчивым радиусам, нижняя линия — устойчивым.

Как можно заметить, минимальный радиус для красной и синей линий практически совпадает. Это означает, что соленость воды слабо влияет на эту величину при одних и тех же теплофизических параметрах. Несмотря на то, что минимальный радиус практически не меняется всего лишь на $\Delta a = a_{01}^{(m)} - a_{02}^{(m)} = 0.5$ nm, критический заряд при этом увеличивается в $Q_{\rm cr2}/Q_{\rm cr1} \approx 3.2$ раза.

Ранее в работе [20] был найден минимальный радиус $a_0^{(m)} = 0.75\,\mu$m и критический заряд $Q_{\rm cr} \approx 0.053$ pC, когда пузырек можно считать неустойчивым для случая, когда не учитывался вокруг пузырька диффузионный слой на рис. 2 черная линия. Из рис. 2 для красной линии можно заметить, что учет диффузионного слоя противоионов приводит к тому, что минимальный радиус, при котором пузырек можно считать неустойчивым, увеличивается на $\Delta a = a_{01}^{(m)} - a_0^{(m)} = 0.0492\,\mu$m, а если брать отношение $Q_{\rm cr1}/Q_{\rm cr}$, то заряд возрастает в 5.85 раз. Это связано с тем, что наличие противоионного слоя экранирует заряд пузырька, уменьшая эффективное электрическое давление p_e. Для компенсации этого экранирования и достижения того же уровня неустойчивости, что и в чистой воде, требуется больший заряд, что и выражается в росте $Q_{\rm cr}$.

Из уравнения (22) в случае неустойчивых радиусов можно получить формулы для инкрементов, учитывающих один из эффектов, влияющих на рост пузырька, а именно эффект радиальной инерции, вязкости жидкости, а также эффект тепломассообмена.

Так, для учета эффекта радиальной инерции в (22) оставляем первое и четвертое слагаемое, в результате для инкремента получим:

$$\lambda^{(R)} = \sqrt{\frac{\frac{2\sigma}{a_0} - 2p_{e0}\frac{(2a_0+L_D)^2+(a_0+L_D)^2}{(a_0+L_D)(2a_0+L_D)}}{\rho_w^0 a_0^2}}. \tag{29}$$

Для учета только вязкости жидкости в выражении (22) оставляем только второе и четвертое слагаемое. На их основе получим соответствующий инкремент:

$$\lambda^{(\mu)} = \frac{\frac{2\sigma}{a_0} - 2p_{e0}\frac{(2a_0+L_D)^2+(a_0+L_D)^2}{(a_0+L_D)(2a_0+L_D)}}{4\rho_w^0 \nu_w^{(\mu)}}. \tag{30}$$

Для получения выражения, учитывающего только тепломассообмен, необходимо выполнить аналогичные действия. В уравнении (22) следует оставить только третье и четвертое слагаемое. В результате можно вывести следующую формулу:

$$\lambda^{(T)} = \frac{\nu_w^{(T)}}{a_0^2}\left(\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + A}\right)^2,$$

$$A = \beta\frac{\Sigma}{1-\Sigma},$$

$$\Sigma = \left(\frac{2\sigma}{a_0} - 2p_{e0}\frac{(2a_0+L_D)^2+(a_0+L_D)^2}{(a_0+L_D)(2a_0+L_D)}\right)\Big/ 3\gamma p_{v0}. \tag{31}$$

На рис. 3 представлена зависимость инкремента λ положительного корня уравнения (22). Красная линия

соответствует радиальной инерции (29). Зеленая линия — эффект вязкости жидкости (30). Синяя линия — эффект тепломассообмена (31). Черная линия учитывает вклад всех перечисленных эффектов, получена согласно численному решению уравнения (22).

Как видно на рис. 3 красная линия наиболее близко расположена к черной. Доминирование радиальной инерции на линейной стадии объясняется тем, что именно перепад давлений, определяемый, в том числе электрическими силами, непосредственно создает ускорение границы пузырька. Вязкость жидкости и процессы тепломассообмена играют роль диссипативных факторов, которые начинают существенно влиять лишь при более высоких скоростях движения границы. На начальной стадии развития неустойчивости их вклад в инкремент оказывается второстепенным.

Таким образом, эффект радиальной инерции на линейном этапе является фактически основным в плане роста парового пузырька с зарядом в метастабильной соленой воде с концентрацией соли $c = 100\,\text{mol/m}^3$.

На рис. 4 представлена зависимость инкремента λ от заряда Q_0 парового пузырька в случае неустойчивых радиусов. Черная линия соответствует решению уравнения (18) из [20] для чистой воды без учета слоя противоионов. Красная линия представляет решение уравнения (22) для слабосоленой воды ($c = 1\,\text{mol/m}^3$), а синяя линия — для соленой воды ($c = 100\,\text{mol/m}^3$).

Видно, что с уменьшением L_D (увеличением солености и усилением экранирования) инкремент λ при фиксированном заряде уменьшается, а диапазон зарядов, соответствующих неустойчивости, расширяется. Это означает, что пузырек становится более устойчивым: для его роста требуется больший заряд, а процесс выхода из равновесия протекает медленнее.

Такое поведение объясняется усилением экранирования заряда с ростом солености. При фиксированном

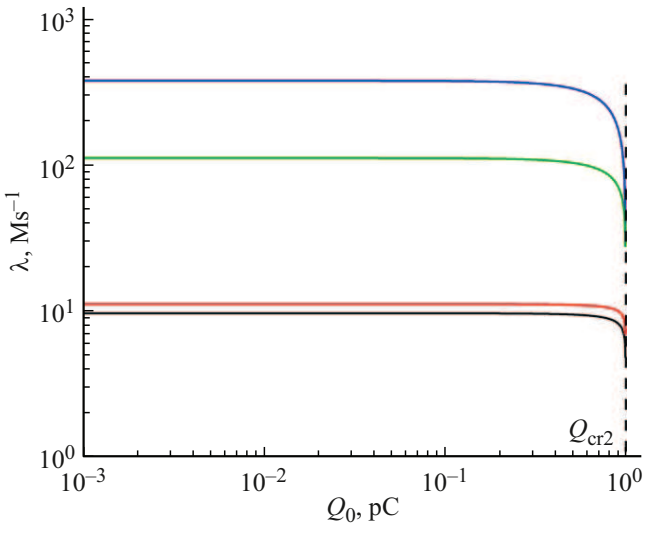


Рис. 3. Зависимость инкрементов λ неустойчивых радиусов a_0 от заряда Q_0 для воды при концентрации соли $c = 100\,\text{mol/m}^3$.

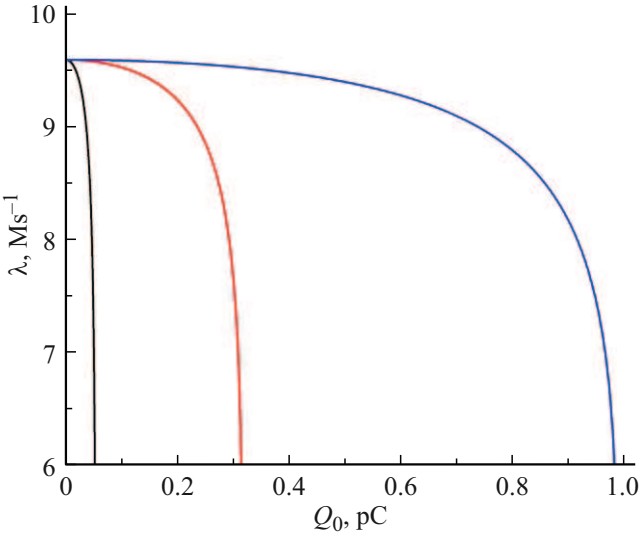


Рис. 4. Зависимость инкремента λ неустойчивых равновесных a_0 от заряда Q_0.

заряде Q_0 уменьшение длины Дебая L_D приводит к снижению эффективного электрического давления p_{e0} (формула (11)), а значит, и движущей силы роста. Чтобы при повышенной солености восстановить величину инкремента до значения, характерного для чистой воды, требуется увеличить заряд пузырька. Именно поэтому кривые на рис. 4 смещаются вправо, а инкремент при одинаковом Q_0 уменьшается.

Сравнение красной и черной линий показывает, что учет противоионного слоя смещает границу неустойчивости в сторону больших зарядов и снижает инкремент в области малых Q_0. Еще более выраженный эффект наблюдается для синей линии (максимальная соленость). Таким образом, учет противоионного слоя повышает устойчивость пузырька, причем тем сильнее, чем выше концентрация соли.

Для случая устойчивых радиусов корни уравнения (22) являются комплексными $\lambda = \text{Re}(\lambda) + i \cdot \text{Im}(\lambda)$.

На рис. 5 представлены зависимости собственной частоты колебаний $\omega_R = \text{Im}(\lambda)$ и безразмерного декремента затухания $\delta = -2\pi\text{Re}(\lambda)/\text{Im}(\lambda)$. Эти зависимости построены для зарядов на пузырьках. Инкремент λ рассчитан для случая устойчивых радиусов по формуле (22). Черная линия соответствует чистой воде без экранирования [20], красная — слабосоленой воде ($c = 1\,\text{mol/m}^3$), синяя — соленой воде ($c = 100\,\text{mol/m}^3$).

На рис. 5, *a* видно, что при малых значениях заряда Q_0 собственная частота колебаний ω_R зависит от степени экранирования: наибольшая частота наблюдается в случае максимальной солености (синяя линия, $L_D = 1.129 \cdot 10^{-9}\,\text{m}$), наименьшая — в чистой воде (черная линия, $L_D \to \infty$), а красная линия ($L_D = 1.129 \cdot 10^{-8}\,\text{m}$) занимает промежуточное положение. Такое поведение объясняется тем, что экраниро-

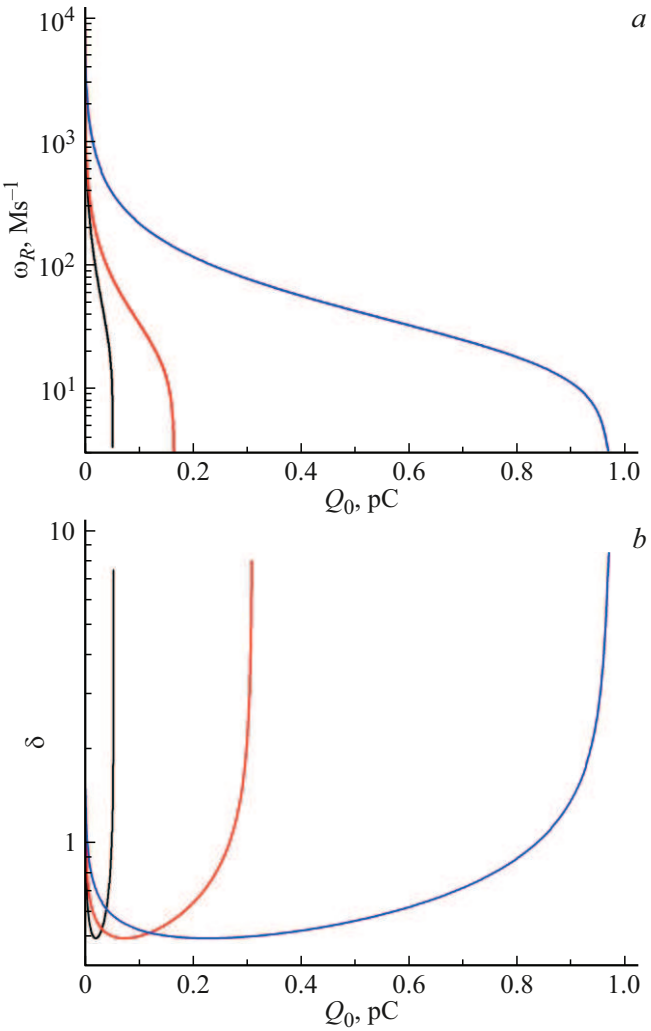


Рис. 5. Зависимости собственной частоты колебаний ω_R (a) и декремента затухания δ (b) для устойчивых радиусов от заряда на пузырьках.

вание уменьшает равновесное электрическое давление p_{e0}. Согласно условию механического равновесия (1), меньшее p_{e0} требует более высокого давления пара p_{v0}. Более высокое равновесное давление пара увеличивает эффективную жесткость системы по отношению к малым отклонениям, что и приводит к росту собственной частоты. С увеличением заряда вклад электрического давления становится определяющим, и различие в частотах для разных L_D нивелируется.

Из рис. 5, b видно, что декремент затухания δ также закономерно уменьшается с ростом солености: максимальные потери за период — в чистой воде (черная линия), минимальные — в сильно соленом растворе (синяя линия), красная линия — промежуточный случай. Это связано с тем, что в более жесткой системе (с большим p_{v0}) колебания происходят быстрее, и диссипативные потери за период оказываются меньше.

Заключение

В работе построена линейная теория неустойчивости заряженного парового пузырька в перегретой воде, учитывающая экранирование его электрического поля диффузионным слоем противоионов. Толщина этого слоя определяется длиной Дебая, зависящей от концентрации растворенных солей.

Основные результаты сводятся к следующему.

1. Получены аналитические выражения для минимального радиуса пузырька и критического заряда, разделяющего области устойчивого и неустойчивого равновесия. Показано, что даже в слабосоленой воде ($c = 1\,\mathrm{mol/m^3}$) экранирование заметно изменяет эти характеристики по сравнению с моделью чистой воды без учета слоя [20].

2. С увеличением концентрации солей до $c = 100\,\mathrm{mol/m^3}$ устойчивость пузырька возрастает: критический заряд увеличивается более чем в 3 раза, тогда как минимальный радиус остается практически неизменным. Это свидетельствует о том, что основной эффект солености связан с экранированием заряда, а не с изменением равновесного радиуса.

3. Установлено, что на линейной стадии развития неустойчивости доминирующую роль играет радиальная инерция. Вязкость жидкости и процессы тепломассообмена начинают существенно влиять лишь при более высоких скоростях движения границы и на начальном этапе являются второстепенными.

4. В области устойчивых радиусов увеличение солености приводит к росту собственной частоты колебаний и уменьшению декремента затухания, что также подтверждает повышение устойчивости системы.

Полученные результаты могут быть полезны для описания динамики нанопузырьков в реальных жидкостях, содержащих растворенные электролиты.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, V.S.J. Craig. Langmuir, **32** (43), 11086 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02489
[2] L. Zhou, S. Wang, L. Zhang, J. Hu. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **53**, 101439 (2021). DOI: 10.1016/j.cocis.2021.101439
[3] A.W. Foudas, R.I. Kosheleva, E.P. Favvas, M. Kostoglou, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas. Chem. Eng. Res. Des., **189**, 64 (2023). DOI: 10.1016/j.cherd.2022.11.013
[4] K.R. Marcelino, L. Ling, S. Wongkiew, H.T. Nhan, K.C. Surendra, T. Shitanaka, H. Lu, S.K. Khanal. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., **53**, 1378 (2023). DOI: 10.1080/10643389.2022.2136931
[5] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, P.S. Ignatiev, L.L. Chaikov, I.S. Burkhanov, A.V. Starosvetskij. J. Chem. Phys., **137**, 054706 (2012). DOI: 10.1063/1.4739528

[6] S. Tanaka, K. Terasaka, S. Fujioka. Chem. Ing. Technol., **93**, 168 (2021). DOI: 10.1002/cite.202000143
[7] K. Agarwal, M. Trivedi, N. Nirmalkar. Ultrason. Sonochem., **82**, 105860 (2022). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105860
[8] X. Shi, S. Xue, T. Marhaba, W. Zhang. Langmuir, **37**, 2514 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c03574
[9] S.M. Montazeri, N. Kalogerakis, G. Kolliopoulos. Sci. Rep., **13**, 16716 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-43803-6
[10] Н.Ф. Бункин, Ф.В. Бункин. Phys. Usp., **59** (9), 846 (2016). DOI: 10.1039/D0SM00116C
[11] M. Chaplin. Water Structure Sci. www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html.
[12] Y. Zhou, Z. Han, C. He, Q. Feng, K. Wang, Y. Wang, N. Luo, G. Dodbiba, Y. Wei, A. Otsuki, T. Fujita. Materials, **14** (7), 1808 (2021). DOI: 10.3390/ma14071808
[13] O. Miyatake, I. Tanaka, N. Lior. Chem. Eng. Sci., **49** (9), 1301 (1994). DOI: 10.1016/0009-2509(94)85067-4
[14] G. Nagashima, E.V. Levine, D.P. Hoogerheide, M.M. Burns, J.A. Golovchenko. Phys. Rev. Lett., **113**, 024506 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.024506
[15] Р.И. Нигматулин. *Динамика многофазных сред* (Наука, М., 1987)
[16] В.Ш. Шагапов, В.В. Коледин. ТВТ, **51** (4), 543 (2013). [V.Sh. Shagapov, V.V. Koledin. J. High Temp., **51** (4), 486 (2013). DOI: 10.1134/S0018151X13040214]
[17] С.С. Кутателадзе, В.Е. Накоряков. *Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах* (Наука, М., 1984)
[18] Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Наука, М., 1972)
[19] Р.И. Нигматулин. *Основы механики гетерогенных сред* (Наука, М., 1978)
[20] И.К. Гималтдинов, В.В. Коледин, А.А. Насыров, И.А. Чиглинцев. ТВТ, **63** (2), 266 (2025). DIO: 10.7868/s3034610x25020143
[21] S.I. Koshoridze, Y.K. Levin. Tech. Phys. Lett., **44** (12), 1245 (2018). DOI: 10.1134/S1063785019010103
[22] Ю.К. Левин. Коллоид. журн., **87** (1), 35 (2025). DOI: 10.7868/S3034543X25010042
[23] С.К. Жданов, Б.А. Трубников. *Квазигазовые неустойчивые среды* (Наука, М., 1991)
[24] Y. Liu, X. Zhang. Chin. Phys. B, **27** (1), 014401 (2018). DOI: 10.1088/1674-1056/27/1/014401
[25] Дж.В. Гиббс. *Термодинамические работы* (Гостехтеоретиздат, М., 1950)