УДК 532.6

ОБ АНАЛОГИИ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИКОЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ЭЛЕКТРОСТАТИКОЙ

© 2009 С. Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет, ул. Чернышевского 173, 360004 Нальчик

Поступила в редакцию: 01.07.2009 г.

Аннотация. Найдена аналогия между уравнениями термодинамики поверхностей раздела фаз и классической электростатики. Вводится понятие вектора натяжения, который направлен от поверхности раздела фаз в более плотную фазу и применяется теорема Остроградского-Гаусса. Показано, что ряд важных задач термодинамики поверхностей соответствует задачам электростатики, если принять следующую аналогию между физическими величинами: избыточное давление — объемная плотность заряда; вектор натяжения — напряженность электрического поля; сила поверхностного натяжения — электрический потенциал. В рамках подхода проанализированы случаи плоской, сферической и цилиндрической поверхностей раздела фаз.

Ключевые слова: физическая аналогия, термодинамика, электростатика, поверхностное натяжение, межфазные границы, теорема Остроградского-Гаусса.

ВВЕДЕНИЕ

Аналогия — один из способов научного познания, который широко применяется в различных областях физики. В основе аналогии лежит сравнение. Если обнаруживается, что два или более объектов имеют сходные признаки, то делается вывод и о сходстве некоторых других признаков. Хорошо известны электроакустические и электромеханические аналогии в законах движения механических колебательных систем и электрических контуров. Они, в частности, дают возможность применения методов расчета и анализа электрических колебательных систем при рассмотрении свойств механических и акустических систем, что базируется на сходстве дифференциальных уравнений, описывающих эти системы. Из сопоставления сходных уравнений составляется таблица соответствия электрических, механических и акустических величин. Аналогии, кроме того, имеют большое фундаментальное значение, так как подчеркивают единство физических законов. На практике аналогии особенно полезны при исследовании свойств сложных физических систем методами моделирования и макетирования.

В настоящей статье предлагается новый метод расчета термодинамических свойств поверхностей, основанный на найденной аналогии между термодинамикой поверхностей и классической электростатикой. При этом на центральном месте оказывается понятие вектора натяжения, направленного в сторону более плотной фазы. Следует подчеркнуть, что данное понятие в представленном виде применимо только по отношению к разделяющей поверхности нулевой толщины и не учитывает возможный трехмерный аспект поверхностного натяжения. Вместе с тем, предлагаемый метод позволяет естественным путем свести расчет термодинамических свойств поверхностей к различным задачам электростатики, которые в настоящее время очень хорошо проработаны [1, 2].

ТЕОРИЯ

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух объемных фаз (α) и (β), а также поверхности раздела между ними. Для определенности будем считать, что фаза (α) является более плотной, чем фаза (β). При постоянной температуре и постоянном числе частиц изменение свободной энергии системы будет

$$dF = -p^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} - p^{(\beta)}dV^{(\beta)} + \sigma d\omega\,, \qquad (1)$$

где $V^{(\alpha,\beta)}$ — объемы фаз, $p^{(\alpha,\beta)}$ — давления в фазах, σ — поверхностное натяжение, ω — площадь поверхности раздела фаз. В равновесии $dF = 0$, поэтому из (1) получаем

$$p^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + p^{(\beta)}dV^{(\beta)} = \sigma d\omega\,. \qquad (2)$$

Так как $V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} = V = \text{const}$ (V — полный объем системы), то из (2) находим

$$\left(p^{(\alpha)} - p^{(\beta)}\right) dV^{(\alpha)} = \sigma d\omega \,. \tag{3}$$

Выражение (3) представляет собой условие механического равновесия: избыточная энергия, обусловленная разницей давлений в сосуществующих фазах, целиком компенсируется наличием поверхности раздела между этими фазами.

Асимметрия сил взаимодействия атомов или молекул вблизи поверхности раздела фаз приводит к появлению тангенциальных и нормальных составляющих этих сил. Под действием нормально направленной к поверхности раздела силы частицы втягиваются в объем более плотной фазы (α). В результате возрастает тангенциальная составляющая силы между оставшимися на поверхности частицами, которая стремится уменьшить площадь поверхности раздела фаз и обуславливает поверхностное натяжение σ. В состоянии механического равновесия все силы уравновешивают друг друга. Исходя из сказанного, введем произвольный вектор натяжения **s** (рис. 1), который направлен от точки A, расположенной на поверхности раздела фаз, внутрь фазы (α) и удовлетворяет соотношению:

$$\sigma = -(\mathbf{n}, \mathbf{s}), \tag{4}$$

где **n** — единичный вектор нормали поверхности в точке A. В силу того, что σ всегда является положительной величиной, знак «минус» в (4) означает, что векторы **s** и **n** направлены в разные стороны от поверхности раздела. Если угол между векторами **s** и **n** равен π, то из (4) имеем $\sigma = |\mathbf{s}|$.

Дальнейшая задача заключается в нахождении неизвестного вспомогательного вектора **s**. Из геометрических соображений ясно, что существует бесконечное число векторов **s**, которые бы могли удовлетворять соотношению (4). Из всех этих векторов, однако, нами должен быть выбран именно тот, который бы удовлетворял уравнению (3). При

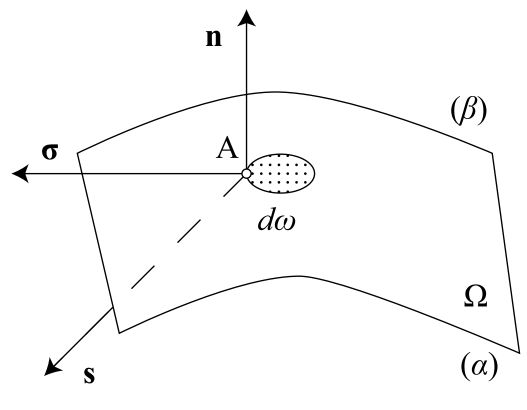

Рис. 1. Направления векторов натяжения и нормали относительно поверхности раздела фаз.

таком выборе **s** выражение (4), очевидно, никак не меняет определение поверхностного натяжения, как силы, приходящейся на единицу длины. Уравнение (3) с учетом (4) переписывается в следующем виде

$$p\, dV^{(\alpha)} = -(\mathbf{n}, \mathbf{s})\, d\omega, \tag{5}$$

где $p = p^{(\alpha)} - p^{(\beta)}$ — избыточное давление. Из (5) имеем

$$\iiint\limits_{V^{(\alpha)}} p dV^{(\alpha)} = -\iint\limits_{\Omega} (\mathbf{n}, \mathbf{s}) d\omega \,, \tag{6}$$

где Ω — полная площадь поверхности раздела фаз. Применяя к (6) теорему Остроградского-Гаусса, получим

$$\operatorname{div} \mathbf{s} = -p. \tag{7}$$

Пусть найдется скалярная функция f (ниже эту функцию мы будем называть просто силой), удовлетворяющая условию

$$\mathbf{s} = -\operatorname{grad} f. \tag{8}$$

Тогда после подстановки (8) в (7) приходим к уравнению Пуассона:

$$\Delta f = p. \tag{9}$$

Частное решение уравнения (9) в декартовом пространстве, как хорошо известно, представимо в виде

$$f = -\frac{1}{4\pi} \iiint\limits_{V^{(\alpha)}} \frac{p(\mathbf{r}')\, d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \,, \tag{10}$$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2} \,,$$

где $d^3\mathbf{r}'$ — элемент объема внутри фазы (α), x и y — горизонтальные координаты, z — вертикальная координата. Решение (10) определяет скалярную силу f в точке с координатами x, y, z в упругом поле фазы (α), создаваемом избыточным давлением p. Знак перед интегралом в (10) определяется соотношением давлений $p^{(\alpha)}$ и $p^{(\beta)}$. В частности, для капли в паре имеем знак «минус», а для пузырька в жидкости имеем знак «плюс».

Расчет поверхностного натяжения в рамках рассмотренного выше метода заключается в следующем. По заранее известному пространственному распределению избыточного давления $p(\mathbf{r})$ в фазах с помощью формулы (10) находится сила f. Далее с помощью формулы (8) определяется вектор **s**. Затем в нужной точке, лежащей на поверхности раздела фаз, строится единичная нормаль **n**, которая направлена в сторону фазы (β). После этого в данной точке по формуле скалярного произведения (4) вычисляется поверхностное натяжение.

Выражения, похожие на (7) — (10), возникают в электростатике. По аналогии с теоремой Остроградского-Гаусса в электростатике, в нашем случае можно заключить, что поток вектора **s** через замкнутую поверхность обусловлен избыточной энергией, связанной с разницей давлений в фазах (α) и (β). Поле вектора **s** является потенциальным, что легко понять из мысленного опыта об обратимом изменении площади поверхности раздела фаз при постоянной свободной энергии и неизменном объеме всей системы. В данном случае силы (например, механические силы), требуемые для малого смещения и возврата системы в исходное термодинамическое состояние, будут равны по модулю и противоположны по знаку. Из этого следует более общее утверждение — сила поверхностного натяжения вдоль любого замкнутого контура L равна нулю

$$\oint_L \sigma\, dl = -\oint_L (\mathbf{n},\mathbf{s})\, dl = 0 \text{ или } \operatorname{rot}\mathbf{s} = 0, \qquad (11)$$

то есть поле вектора **s** является безвихревым. Условия (11) можно также рассматривать как условия механического равновесия двухфазной системы.

Весьма интересным оказывается аналог теоремы Ирншоу. В нашем случае эту теорему можно сформулировать как невозможность существования механического равновесия в золях, эмульсиях и пенах только лишь за счет действия сил поверхностного натяжения. На практике временная устойчивость в таких системах обеспечивается добавлением поверхностно-активных веществ, уменьшающих поверхностное натяжение и предотвращающих процесс коалесценции [3]. Действительно, система находится в положении устойчивого равновесия, если при любом малом изменении ее состояния появляется сила, направленная к положению равновесия. Пусть Ω' — замкнутая поверхность, охватывающей столь малую область изменения избыточного давления, что все остальные части системы остаются вне этой области. Тогда в случае устойчивого равновесия возвращающая сила образовала бы тупой угол с внешней нормалью к поверхности Ω', так что $\iiint_{V'} p dV > 0$, где V' — объем внутренней части области. Это в свою очередь противоречит теореме Остроградского-Гаусса. Замкнутая поверхность Ω' не охватывает области, в которых действуют силы поверхностного натяжения и поток вектора **s** через такую поверхность должен быть равен нулю, то есть $\iint_{\Omega'} (\mathbf{n},\mathbf{s}) d\omega = 0$.

Распределение сил f обладает следующим примечательным свойством: функция может f достигать максимального или минимального значения только на границах области поля вектора **s**. В свою очередь это означает, что механическая устойчивость системы будет сразу нарушена, если по какой-либо причине изменится равновесное избыточное давление. Если сила f вдоль некоторого направления остается неизменной, то поле вектора **s** не имеет составляющей вдоль этого направления. По этой причине эквисиловая поверхность, определяемая уравнением $f = \text{const}$, будет всегда ортогональна к направлению действия поверхностного натяжения. Так, например, для капли, находящейся в равновесии с паром, эквисиловой поверхностью является сфера, а поверхностное натяжение действует в тангенциальном направлении поперек единицы длины каждой линии, расположенной на этой сфере.

Ниже в таблице приводится соответствие между электрическими и использованными нами термодинамическими величинами.

Термодинамическая переменная	**Электрическая переменная**
Избыточное давление, Дж/м^3	Объемная плотность заряда, Кл/м^3
Вектор натяжения, Н/м	Напряженность электрического поля, В/м
Сила, Н	Электрический потенциал, В

Для демонстрации аналитических возможностей предлагаемого метода мы проанализируем в его рамках некоторые практически важные для термодинамики поверхностей случаи.

1. Плоская поверхность. В данном случае избыточное давление равно нулю и условие механического равновесия совпадает с таковым без учета поверхностных явлений: $p^{(\alpha)} = p^{(\beta)}$. Сила f вдоль плоской поверхности раздела фаз остается постоянной, поэтому вектор **s** имеет только одну вертикальную компоненту. Уравнение (9) принимает вид

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 0. \qquad (12)$$

Интегрируя (12), получаем

$$s_z = \frac{\partial f}{\partial z} = \text{const}. \qquad (13)$$

Физический смысл (13) очень прост. Если граница раздела между фазами является плоской, то механическое равновесие достигается, лишь при постоянном значении поверхностного натяжения $\sigma = s_z$.

2. Сферическая поверхность. Вследствие сферической симметрии, сила f будет постоянна при любых значениях угловых переменных, а вектор **s** имеет только радиальную составляющую. Уравнение (9) в сферической системе координат без угловых переменных записывается в виде

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)=p\,, \tag{14}$$

где r — радиус сферы. Решение уравнения (14) имеет вид

$$f=\frac{1}{r}\int_0^r (r-r')p(r')r'dr'\,. \tag{15}$$

Из (15) с учетом (8) находим

$$s_r=\frac{\partial f}{\partial r}=\frac{1}{r^2}\int_0^r p(r')r'^2\,dr'\,. \tag{16}$$

Дифференцируя (16) по r, получаем выражение

$$p=\frac{2s_r}{r}+\frac{\partial s_r}{\partial r}\,. \tag{17}$$

Поскольку компоненты вектора **s**, соответствующие угловым переменным, равны нулю, то из (4) получаем $\sigma = s_r$. Выражение (17) известно из литературы [4, 5] и учитывает размерную зависимость поверхностного натяжения идеальной сферы.

3. Цилиндрическая поверхность. Для бесконечного цилиндра сила f будет постоянной на всей его поверхности, а вектор **s**, как и в предыдущем случае, имеет только радиальную составляющую. Уравнение (9) в цилиндрической системе координат без угловой и осевой переменных записывается в виде

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial f}{\partial r}\right)=p\,. \tag{18}$$

где r — радиус цилиндра. Решение уравнения (18) имеет вид

$$f=\int_0^r \ln\left(\frac{r}{r'}\right)p(r')r'dr'\,. \tag{19}$$

Из (19) с учетом (8) находим

$$s_r=\frac{\partial f}{\partial r}=\frac{1}{r}\int_0^r p(r')r'dr'\,. \tag{20}$$

Дифференцируя (20) по r, получаем выражение

$$p=\frac{s_r}{r}+\frac{\partial s_r}{\partial r}\,. \tag{21}$$

Поскольку компоненты вектора **s**, соответствующие угловой и осевой переменным, равны нулю, то из (4) получаем $\sigma = s_r$. Выражение (21) учитывает размерную зависимость поверхностного натяжения идеального длинного цилиндра.

Выражения (17) и (21) можно отнести к эквимолекулярной разделяющей поверхности. В термодинамике слагаемые $\partial s_r / \partial r$ обращаются в нуль посредством специального выбора положения разделяющей поверхности. Такая разделяющая поверхность называется поверхностью натяжения [4, 5]. В целом, проведенные расчеты носят достаточно универсальный характер, так как справедливы для произвольной разделяющей поверхности. Это и вполне естественно, так как условие механического равновесия (3) изначально не накладывает ограничений на выбор разделяющей поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка новых теоретических методов анализа поверхностных свойств термодинамических систем является актуальной задачей. В настоящее время уже существует значительное число таких методов: метод Гиббса; метод слоя конечной толщины; квазитермодинамика; теория неоднородной среды Ван-дер-Ваальса и Кана-Хиллиарда; различные статистические методы; приближение среднего поля; методы молекулярной динамики и Монте-Карло; решеточные модели. Рассмотренный в настоящей статье круг вопросов полностью согласуется со сложившимися представлениями физики поверхностей раздела фаз, хотя понятие вектора натяжения **s** и не является таким общим, как, например, понятие тензора избыточных поверхностных напряжений. Правомерно утверждать, что внешнее поле (например, поле сил тяжести) может быть включено в избыточное давление p, а затем с учетом геометрии системы на основе уравнений (4), (8) и (9) может быть найдено и поверхностное натяжение. Уравнения (4), (8) и (9) остаются справедливыми и при наличии размерной зависимости поверхностного натяжения, что важно для многочисленных теоретических приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.

2. *Батыгин В.В., Топтыгин И.Н.* Сборник задач по электродинамике. М.: Наука, 1970.

3. *Adamson A.W., Gast A.P.* Physical chemistry of surface. Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1997.

4. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Издательство иностранной литературы, 1963.

5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

Рехвиашвили Серго Шотович — доцент кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники Кабардино-Балкарского госуниверситета; тел.: (866) 2427104; e-mail: rsergo@mail.ru

Rekhviashvili Sergo Sh. — senior lecturer of Faculty of Microelectronics and Computer Technologies of Kabardino-Balkarian State University; tel.: (866) 2427104; e-mail: rsergo@mail.ru