

ОБ УСЛОВИЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Б. В. Тошев и И. Б. Иванов

Нахождение условий равновесия является одной из важнейших задач термодинамики. Особый интерес представляют условия механического равновесия, так как условия термического и химического равновесия во всех системах одни и те же — соответственно постоянство температуры и химического потенциала каждого компонента во всей системе. Поэтому ниже мы ограничимся только рассмотрением условий механического равновесия в однокомпонентной изотермической системе. В то время как для простых систем эта задача не представляет затруднений, в случае многофазных систем с искривленными поверхностями и при наличии внешнего поля, она далеко не проста. Для нахождения условий равновесия межфазовых поверхностей обычно применяют уравнение Лапласа о капиллярном давлении, а равновесие периметров вычисляются при помощи правила Неймана-Юнга. Несмотря на формальную простоту этого подхода, его применение часто требует значительной физической интуиции. Кроме того, с термодинамической точки зрения он не совсем последователен.

Условия равновесия должны получаться очевидно прямо из общего принципа Гиббса о минимуме термодинамических потенциалов. Такой метод часто применялся к сравнительно простым системам (см. например [1]). Целью настоящей работы является разработка более общего подхода, которого можно использовать в случае капиллярных систем, находящихся во внешнем поле. Сначала мы изложим суть метода в общей форме, потом дадим иллюстрацию его применения на одном конкретном примере, а в конце статьи обсудим коротко другой очень простой метод нахождения условий механического равновесия.

Допустим, что рассматриваемая многофазная система содержится в сосуде постоянного объема, находящемся в термическом контакте с окружающей средой. Тогда характеристической функцией системы

будет свободная энергия.* Для свободной энергии F всей системы имеем

$$(1) \quad F = - \sum_{i=1}^n p_i V_i + \sum_{i=1}^s \sigma_i A_i + \sum_{i=1}^m x_i l_i + \sum_{i=1}^n \int_{(V_i)} u_i dV.$$

Здесь n и s соответственно число объемных и поверхностных фаз, m — число линий, разделяющих поверхностные фазы, V_i и p_i — объем и давление, A_j и σ_j — площадь и поверхностное натяжение, l_k и x_k — длина и линейное натяжение соответствующих фаз и межфазовых границ и наконец $u_i(x, y, z)$ — объемная плотность внешнего поля в i — той фазе (для простоты мы считаем, что от внешнего поля зависит только энергия объемных фаз).

К уравнению (1) надо присоединить следующие дополнительные условия:

- а) условия постоянства объема всей системы
 б) условие постоянства количества вещества всей системы
 в) условие постоянства сумм некоторых площадей.

Условие (2а) позволяет исключить одно из давлений (например p_1), так что вместо p_i в (1) войдут разности $p_i - p_1$. Условие (2б) для нас несущественно, а применение условия (2в) зависит от конкретной геометрии системы. Система будет в равновесии, если

$$(3) \quad \delta F = 0$$

при постоянстве температуры и при выполнении условий (2).

Следует подчеркнуть, что несмотря на зависимость некоторых интенсивных параметров (например давления) от геометрических характеристик системы, при варьировании F надо все интенсивные параметры считать постоянными. Это является следствием того, что для каждой фазы в отдельности должно удовлетворяться уравнение Гиббса-Дюгема.

При наличии системы с симметрией вращения величины V_i , A_j , l_k и $\int u_i dV$ выражаются обычно очень просто, так что выражение для F (в большинстве случаев, представляющих практический интерес, можно свести к форме

$$(4) \quad F = \int_{x_0}^{x_1} F(x, y, y') dx + f(x_0, y_0, x_1, y_1),$$

* После того как эта работа была закончена, нам стала известна статья Шербакова и Рязанцева [2], которые применили подход подобный нашему. Так как в качестве характеристической функции ими был использован термодинамический потенциал Гиббса они не получили в явном виде условий механического равновесия между объемными фазами.

где ось „ x “ является осью вращения, а координаты x_0 , y_0 , x_1 и y_1 являются теми независимыми переменными, по которым производится варьирование. Из (3) и (4) следует, что рассматриваемая задача различается от обычных задач на экстремум функционала с подвижными концами только наличием внеинтегральной функции, так что условия экстремума функционалов такого типа [3] легко обобщаются. В результате для решения поставленной задачи получаем следующие уравнения:

$$(5) \quad \begin{aligned} \text{а) } & Fy - \frac{d}{dx} Fy' = 0 \\ \text{б) } & \pm(F - y' Fy') + \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \\ \text{в) } & \pm Fy' + \frac{\partial f}{\partial y} = 0. \end{aligned}$$

Производные в (5б) и (5в) берутся однажды при верхнем и однажды — при нижнем пределе; знак „плюс“ соответствует верхнему пределу, а знак „минус“ — нижнему.

Уравнение Эйлера (5а) эквивалентно уравнению Лапласа, а уравнения (5б) и (5в) — правилу Неймана — Юнга. Подобно интегральным уравнениям, метод Гиббса дает одновременно одно дифференциальное уравнение (5а) и условия на границах (5б) и (5в), которые надо использовать при его решении.

В качестве примера рассмотрим простую систему, показанную на рис. 1.

В цилиндрическом капилляре радиуса R и высоты L находится жидкость, неполно смачивающая стенку и дно капилляра, так что на дне образуется сухое пятно радиуса r . Материал дна и стенки различен и поэтому имеем два различных угла смачивания — θ и φ . Остальные обозначения очевидны. Капилляр вращается вокруг оси x с постоянной угловой скоростью ω . Равновесная форма поверхности задается уравнением кривой $y = y(x)$. Обозначим объемные фазы следующими индексами: 1 — жидкость, 2 — пар, 3 — дно и 4 — стенка. Объемная плотность внешнего поля для i — той фазы будет (с учетом гравитации)

$$u_i(x, y) = \rho_i g x - \frac{1}{2} \rho_i \omega^2 y^2,$$

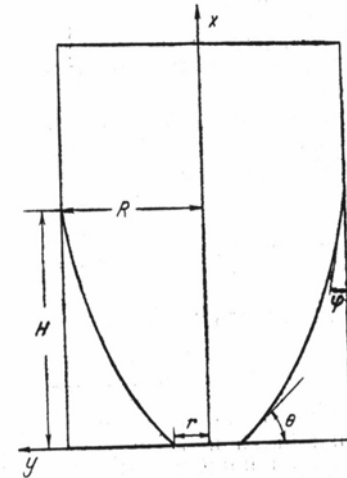


Рис. 1

так что для потенциального слагаемого в (1) для всей системы получим

$$(6) \quad \pi \Delta \rho \cdot g \left(\frac{1}{2} R^2 H^2 - \int_0^H x y^2 dx \right) - \frac{1}{4} \pi \Delta \rho \omega^2 \left(R^4 H - \int_0^H y^4 dx \right) + \text{const},$$

где g — ускорение силы тяжести, ρ — плотность, которую мы считаем постоянной, а $\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2 > 0$. При вычислении вклада центробежного поля использовано интегрирование по частям. Здесь и в дальнейшем все слагаемые, независимые от r и H , обозначены как const. Выразив аналогично объемы жидкости и пара и площади межфазовых границ, из (1) и (6) получим уравнение для F , имеющее форму уравнения (4):

$$(7) \quad \frac{F}{\pi} = \int_0^H \left(-p y^2 + 2\sigma_{12} y \sqrt{1+y'^2} - \Delta \rho \cdot g x y^2 + \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 y^4 \right) dx + p R^2 H + 2R(\sigma_{14} - \sigma_{24})H + (\sigma_{23} - \sigma_{13})r^2 + 2x r + \frac{1}{2} \Delta \rho \cdot g R^2 H^2 - \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 R^4 H + \text{const},$$

где $p = p_2 - p_1$, а x — линейное натяжение контакта между жидкостью и дном капилляра. При выводе (7) мы учли условия (2а) и (2в) (последнее условие дает $A_{13} + A_{23} = \text{const}$ и $A_{14} + A_{24} = \text{const}$). Для рассматриваемой системы $x_0 = 0$, $y_0 = r$, $x_1 = H$ и $y_1 = R$.

Применим к функционалу (7) условия экстремума (5). Условия (5б) и (5в) дают

$$(8) \quad \sigma_{24} = \sigma_{14} + \sigma_{12} \cos \varphi,$$

$$(9) \quad \sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta - \frac{x}{r},$$

где мы использовали соотношения

$$(10) \quad \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1+y'^2}} \Big|_{y=R} \quad \text{и} \quad \cos \theta = \frac{y'}{\sqrt{1+y'^2}} \Big|_{y=r}$$

Оказывается, что граничные условия (8) и (9) от внешнего поля не зависят. Для гравитационного поля это было показано в [4]. Так как линейное натяжение стремится уменьшить периметр контакта, то со-

ответствующие му слагаемое $-x/r$ в (9) приводит естественно к уменьшению угла контакта θ по сравнению с его значением в случае большого радиуса r ($r \rightarrow \infty$).

Уравнения (5а) и (7) дают

$$(11) \quad p = \sigma_{12} \left[\frac{1}{y \sqrt{1+y'^2}} - \frac{y''}{\sqrt{(1+y'^2)^3}} \right] - \Delta \rho \cdot g x + \frac{1}{2} \Delta \rho \omega^2 y^2.$$

При помощи дифференциальной геометрии можно легко показать (см. например [5]), что выражение в квадратных скобках совпадает с удвоенной средней кривизной $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$, где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны. В отсутствие внешнего поля p равно капиллярному давлению p_σ и (11) сводится к уравнению Лапласа

$$(12) \quad p_\sigma = \sigma_{12} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

При наличии внешнего поля уравнение (12) опять даёт скачок давления p_σ между двумя точками, расположенными с обеих сторон межфазовой поверхности, но p_σ уже не постоянно. Поэтому удобно записать (11) в виде

$$(13) \quad p_\sigma = p + \Delta \rho \cdot g x - \frac{1}{2} \Delta \rho \omega^2 y^2.$$

Мы не будем обсуждать уравнения (11), так как это сделано в работе Принсена [6]. Следует заметить только, что мы получили это уравнение как прямое следствие принципа Гиббса.

Из уравнения (13) можно легко подсчитать изменение капиллярного давления вдоль поверхности, но не и само давление p_σ , так как в нем содержится неизвестная постоянная p . При отсутствии гравитации ее можно однако определить следующим образом. При $g=0$ функция F в (7) (см. тоже (4)) от x не зависит, так что первый интеграл уравнения Эйлера (5а) тогда дается выражением (см. стр. 302 в [3]):

$$F - y' F y' = C.$$

Подставив в (14) выражение для F из (7) и определив постоянные C и p из условий (10), получим

$$(15) \quad p = 2\sigma_{12} \frac{R \cos \varphi - r \sin \theta}{R^2 - r^2} + \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 (R^2 + r^2)$$

что вместе с (13) дает

$$(16) \quad p_\sigma = 2\sigma_{12} \frac{R \cos \varphi - r \sin \theta}{R^2 - r^2} + \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 (R^2 + r^2 - 2y^2).$$

При $\omega = 0$ уравнение (16) переходит в уравнение для p_σ , которое было впервые получено другим способом в [7]. В частном случае полного смачивания ($\psi = \theta = 0$) из него следует уравнение для p_σ , полученное в [5].

В (16) p_σ выражается только величинами измеряемыми экспериментально. Два характерных его значения являются

$$(17) \quad p_\sigma = 2\sigma_{12} \frac{R \cos \varphi - r \sin \theta}{R^2 - r^2} + \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 (R^2 - r^2) \quad \text{при } y = r$$

$$(18) \quad p_\sigma = 2\sigma_{12} \frac{R \cos \varphi - r \sin \theta}{R^2 - r^2} - \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 (R^2 - r^2) \quad \text{при } y = R$$

Условия механического равновесия капиллярных систем в отсутствии внешнего поля можно формально очень просто получить и исходя из баланса сил, действующих на поверхность и на периметры. Хотя этот метод давно и широко применяется, нам кажется уместным обратить внимание на одну его особенность — речь идет о том, что при составлении баланса сил следует учитывать только те силы, которые являются *внешними* по отношению к рассматриваемой части системы. При вычислении равновесия межфазовой поверхности например внешними силами являются давления по обеим сторонам поверхности и реакции стенки и дна. Эти реакции численно равны поверхностному натяжению σ_{12} , но направлены в сторону увеличения, а не уменьшения поверхности (см. рис. 2, где для простоты показана только часть системы, представленной на рис. 1; реакции обозначены через $\bar{\sigma}_{12}$).

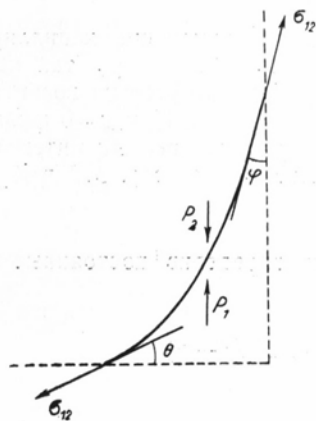


Рис. 2

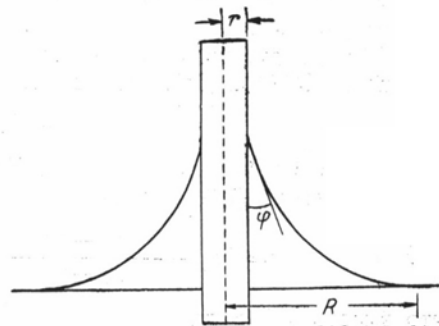


Рис. 3

Разложив $\bar{\sigma}_{12}$ на слагаемые, для баланса сил, направленных по оси x , получим

$$\pi (R^2 - r^2) p_1 + 2\pi R \sigma_{12} \cos \varphi = \pi (R^2 - r^2) p_2 + 2\pi r \sigma_{12} \sin \theta.$$

Отсюда, после подстановки $p_\sigma = p_2 - p_1$, сразу следует уравнение (16). ($\omega = 0$). Аналогично выводятся уравнения (8) и (9), но так как поверхностные натяжения по отношению к периметру являются внешними силами, их надо считать направленными в сторону уменьшения соответствующей поверхности.

Применим этот метод к вычислению капиллярного давления в мениске, образованном вокруг тонкого цилиндрического стержня радиуса r , погруженного в жидкости (рис. 3).

Чтобы избежать учет гравитации, считаем, что мениск простирается на некотором расстоянии R от оси стержня. Простой подсчет баланса сил, направленных вдоль оси стержня, дает

$$(19) \quad p_\sigma = p_2 - p_1 = \frac{2\sigma_{12} r \cos \varphi}{R^2 - r^2},$$

где 1 обозначает жидкость, а 2 — пар.

Катедра по физикохимии

Представлена на 10. I. 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, "Химия", Ленинград, 1967.
2. Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев, в сборнике "Исследования в области поверхностных сил" (под ред. Б. В. Дерягина), "Наука", Москва, 1964, стр. 26.
3. Л. Э. Ельсгольц, Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление, "Наука", Москва, 1969, стр. 327.
4. F. C. Goodrich в E. Matijević, ed., Surface and Colloid Science, vol. 1, New York, 1969, стр. 36.
5. Д. Эксерова, И. Иванов, А. Шелудко, Сб. "Исследования в области поверхностных сил" (под ред. Б. В. Дерягина), "Наука", Москва, 1964, стр. 158.
6. Н. М. Princen в E. Matijević, ed., Surface and Colloid Science, vol. 2, New York, 1969, стр. 1.
7. A. Sheludko, B. Radeev T. Kolarov, Trans. Faraday Soc., 64, 2213 (1968).

SUR LES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE
DES SYSTÈMES CAPILLAIRES

B. V. Tochev et I. B. Ivanov

Résumé

Partant du principe de Gibbs pour le minimum des potentiels thermodynamiques, on a mis au point une méthode de recherche des conditions d'équilibre des systèmes thermodynamiques compliqués dans un champ extérieur (de gravitation et centrifuge). On a réduit le problème à la recherche des extrêmes d'un fonctionnel de type compliqué. On a montré que dans ce cas l'une des conditions extrémales, notamment — l'équation d'Euler, est équivalente à l'équation de Laplace pour la pression capillaire, tandis que les autres conditions sont équivalents à la règle de Neumann-Young. On a dérivé l'équation de la pression capillaire dans un ménisque dans un champ centrifuge. On a finalement discuté une méthode formelle de recherche des conditions d'équilibre mécanique en absence de champ extérieur, basée sur la balance des forces, agissant sur la surface et sur le périmètre de raccordement.