

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.7

АНАЛИЗ УСЛОВИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
НА ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПАРОВИДКОСТНОЙ
СИСТЕМЫ В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ

© 2023 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Проведен термодинамический анализ условия механического равновесия на искривленной границе паровидкостной системы в поле потенциала гравитации с учетом соотношений экспериментальных значений времен релаксаций термодинамических параметров (импульса, энергии и массы). При кинетическом анализе релаксационного этапа процесса выхода на состояние равновесия выявлена важность учета физической природы границы расслаивающихся фаз. Модель границы в механике представляет собой модель с промежуточной инородной пленкой, препятствующей установлению химического равновесия между соседними фазами. Реальная граница сосуществующих фаз имеет переменный профиль плотности, отвечающий условию постоянства химического потенциала во всей переходной области, как и в соседних сосуществующих фазах. Отсутствие промежуточной пленки исключает приоритет механического равновесия над химическим равновесием и приводит к тому, что давление является функцией локальных значений температуры и химического потенциала (исключающих применение уравнения Лапласа). Установлено, что учет времен релаксаций меняет хорошо известное выражение Гиббса для скачка давления между сосуществующими паром и жидкостью как функции расположения границы в потенциале гравитационного поля. Обсуждено следствие учета корректного соотношения времен релаксаций импульса и массы: для решения задач теории капиллярности необходим анализ условий фазового равновесия расслаивающейся паровидкостной системы в совместных полях гравитации и поверхностных сил.

Ключевые слова: граница пар–жидкость, гравитация, термодинамика, времена релаксации

DOI: 10.31857/S0044453723030275, EDN: EAVHYZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Условия расслаивания паровидкостной системы в поле гравитации были сформулированы Гиббсом в его классической работе по термодинамике гетерогенных систем [1] – раздел “Условия внутреннего равновесия для системы гетерогенных жидких масс с учетом влияния поверхностей разрыва и силы тяготения” (см. также стр. 275–280 в [2]). Эти условия относились к тепловому, механическому и химическому равновесию рассматриваемой системы, которые позволили получить уравнения на интенсивные параметры системы: температуру, химический потенциал компонента смеси и на разность давлений для областей, смещенных по отношению к направлению поля гравитации под углом φ , а также для зависимости величины давления и поверхностного натяжения как функции смещения вдоль вертикального направления поля h . Решения указанной задачи сделано в общем случае для искривленных

границ раздела фаз. При большом радиусе искривления полученные выражения механического равновесия переходят в выражения для плоской границы. Эти результаты хрестоматийны, и они не менялись с момента публикации.

Повторное обращение к данной теме обусловлено последними результатами, полученными для уравнений механического равновесия на искривленных поверхностях расслаивающейся паровидкостной системы в отсутствие сил гравитации [3–5]. Суть последних результатов заключается в том, что были обнаружены так называемые равновесные капли, для которых разность давлений $P_{\alpha\beta} = P_{\alpha} - P_{\beta}$ по обе стороны границы между сосуществующими фазами α (жидкая капля) и β (пар) равна нулю ($P_{\alpha\beta} = 0$) при любом радиусе искривления капли. Тогда как, согласно термодинамике [1, 2, 6–12]: $P_{\alpha\beta} = 2\sigma/r$, где $1/r = (1/r_1 + 1/r_2)$, r – среднее значение радиуса кривизны, σ – поверхностное натяжение (ПН). Величина

$P_{\alpha\beta}$ описывается уравнением Лапласа (см. Приложение 1), определяющим механическое равновесие системы.

Указанное различие величин $P_{\alpha\beta}$ играет важное значение в описании искривленных границ раздела фаз. Результат [3–5] был получен с помощью модельных расчетов в статфизике (это так называемая модель решеточного газа [13, 14], она занимает особое место в методах статфизики, занимающихся задачами многих тел, так как только для нее известен ряд точных решений [13, 15–18]). Тот же результат ($P_{\alpha\beta} = 0$) позже был получен с помощью идей неравновесной термодинамики на основе безмодельного анализа времен релаксаций процессов переноса свойств импульса (τ_p), энергии (τ_T) и массы (τ_μ) [3, 19]. Второй путь отражает важнейший фактор равновесной термодинамики, связанный с динамическим характером любого строгого состояния равновесия [3, 20]. Он имеет преимущества своей общностью по сравнению с модельными подходами в статфизике, связанными с рассмотрением конкретных моделей вещества и способов их реализаций.

В большинстве физико-химических процессов эксперимент показывает, что между ними возможны следующие соотношения [7]: $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_\mu$. Возможные отличия знаков соотношений “больше” или “много больше” для величины τ_T зависят от конкретных условий проведенных процессов. Результаты [3] не зависят от этих условий, так как основаны на главном соотношении $\tau_p \ll \tau_\mu$, которое также является основным для данной работы.

Обнаружение методами статфизики строго равновесных капель, которые запрещены классической термодинамикой, показали ее некорректность для описания характеристик искривленных поверхностей. Расхождение величин $P_{\alpha\beta}$ в отсутствие учета гравитации между классической термодинамикой и новыми подходами, естественно, ставит вопрос о сравнении нового подхода со старыми результатами для механического равновесия в случае учета поля гравитации.

В данной работе этот вопрос рассматривается для искривленных границ раздела фаз с помощью безмодельного кинетического подхода к процессу релаксации системы к своему равновесию в поле гравитации, как для систем без расслаивания флюида (раздел 2), так и при наличии расслаивания парожидкостной системы (раздел 3). Новые результаты сопоставлены с результатами термодинамики (раздел 4), в связи с этим проанализирован оригинальный вывод Гиббса (он изложен в Приложении 2) для выявления причин расхождения величин $P_{\alpha\beta}$, а также более детально обсуждена физическая природа границы раздела фаз. Напомним, что уравнение Лапла-

са (Приложение 1) было получено много раньше [21], чем появилось понятие химического потенциала [1, 2]. Поэтому оно отражает те представления механики, которые существовали еще до появления термодинамики.

Далее дано обобщение условия механического равновесия для трехагрегатных систем (включающих неравновесное твердое тело) с тремя видами границ раздела фаз (раздел 5). Проведенный анализ позволил сделать вывод о путях корректного решения задач теории капиллярности (раздел 6). Для достижения цели необходим анализ условий фазового равновесия расслаивающейся парожидкостной системы в совместных полях гравитации и поверхностных сил.

2. ПАРОЖИДКОСТНАЯ СИСТЕМА В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ БЕЗ РАССЛАИВАНИЯ

Рассмотрим влияние соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса и массы на эволюцию системы без расслаивания в поле гравитации вблизи точки равновесия. Пусть рассматривается открытая подобласть V_1 полной системы, в которой есть поток вещества, энергии и импульса. Ее размер должен быть больше размера R_c , чтобы не учитывать эффекты флуктуаций [3, 13], и меньше полного размера системы V (т.е. $R_c^3 < V_1 < V$).

Сопоставление энергий взаимодействий межмолекулярных вкладов и гравитационного потенциала [11] показывает, что влияние гравитации должно начинать проявляться в области размеров $\sim 10^4 - 10^5 \lambda$, где λ – среднее расстояние между молекулами в жидкости. Речь идет о короткодействующих потенциалах в простых флюидах. Так, влияние действия межмолекулярных сил на величины ПН капель разного размера для простых флюидов простирается до значений $\sim 8 \times 10^2 \lambda$ [3] (для более сложных молекул флюидов эта оценка может быть больше). На таких расстояниях граница раздела фаз уже практически плоская, и значение ПН для капель такого размера практически совпадает с объемным значением ПН.

При наличии гравитации система становится неоднородной вдоль потенциала гравитации (поле гравитации меняет внутреннюю энергию молекул). Если характерный размер (радиус локальной области V_1) выбрать порядка характерного размера изменения поля гравитации dh , то каждая локальная область представляет собой однородную подсистему. Процесс релаксации неравновесный, и он должен описываться кинетическими уравнениями на все параметры, определяющие внутреннюю энергию $U(h) = T(h)S(h) - P(h)V(h) + \mu(h)N(h)$, где все величины имеют свой обычный локальный смысл, относящийся к элемен-

тарному объему на уровне гравитационного потенциала h . Для описания процесса релаксации продифференцируем выражение для U по времени. Изменение внутренней энергии запишется как

$$\frac{dU(h)}{dt} = \frac{dT(h)}{dt}S(h) + T(h)\frac{dS(h)}{dt} - \frac{dP(h)}{dt}V(h) - P(h)\frac{dV(h)}{dt} + \frac{d\mu(h)}{dt}N(h) + \mu(h)\frac{dN(h)}{dt}. \quad (1)$$

Все функции в правой части (1) – функции времени.

Локальную величину $\dot{U}(h)$ можно представить в виде $\dot{U}(h) = \dot{U}_1(h) + \dot{U}_2(h)$, где $\dot{U}_1(h)$ – локальная составляющая внутренней энергии, зависящая только от интенсивных параметров ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$), и $\dot{U}_2(h)$ – локальная составляющая внутренней энергии, зависящая только от экстенсивных параметров ($S(h)$, $V(h)$, $N(h)$). Тогда выражение для (1) распадается на две части:

$$\begin{aligned} \frac{dU_1(h)}{dt} &= \frac{dT(h)}{dt}S(h) - \frac{dP(h)}{dt}V(h) + \frac{d\mu(h)}{dt}N(h), \\ \frac{dU_2(h)}{dt} &= T(h)\frac{dS(h)}{dt} - P(h)\frac{dV(h)}{dt} + \mu(h)\frac{dN(h)}{dt}. \end{aligned} \quad (2)$$

По определению Гиббса, полное фазовое локальное равновесное состояние устанавливается после достижения трех частных локальных равновесий по интенсивным параметрам [1, 2, 7]: импульсу, температуре и химическому потенциалу: $dT(h)/dt = 0$, $dP(h)/dt = 0$, $d\mu(h)/dt = 0$, входящих в уравнение для $dU_1(h)/dt$, и которые соответствуют равновесным значениям интенсивных параметров ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$)_e.

Эволюция локальных экстенсивных параметров входит в производную $dU_2(h)/dt$. Если система не испытывает кардинальных изменений свойств в ходе неравновесного процесса релаксации (т.е. экстенсивные переменные не выходят за область своих определений), то эволюция величины $U_2(h)$ определяется изменениями во времени только экстенсивных параметров, которые не влияют на эволюцию интенсивных параметров. Релаксация локальной области системы по интенсивным параметрам из некоторого неравновесного состояния с начальными параметрами ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$)_{in} к своему равновесному состоянию ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$)_e отвечает переходу от $dU_1(T(h), P(h), \mu(h))_{in}/dt \neq 0$ к состоянию с $dU_1(T(h), P(h), \mu(h))_e/dt = 0$. Отделяя из (1) эволюцию $\dot{U}_2(h)$, получим уравнение для анализа соотношений между характерными временами для импульса, энергии и массы, описывающее релаксацию системы к локальному равновесию:

$$\begin{aligned} \frac{dU_1(h)}{dt} &= \frac{dT(h)}{dt}S(h) - \frac{dP(h)}{dt}V(h) + \frac{d\mu(h)}{dt}N(h) = \\ &= \frac{1}{\tau_T(h)}S(h) - \frac{1}{\tau_P(h)}V(h) + \frac{1}{\tau_\mu(h)}N(h), \end{aligned} \quad (3)$$

где использовано формальное введение времен релаксаций для локальных интенсивных переменных $T(h)$, $P(h)$ и $\mu(h)$. Каждый вид процесса переноса может быть охарактеризован своей эффективной константой скорости переноса параметра: импульса $dP(h)/dt \sim K_P(h) \sim 1/\tau_P(h)$, энергии $dT(h)/dt \sim K_{\text{energy}}(h) \sim 1/\tau_T(h)$ и массы $d\mu(h)/dt \sim K_\mu(h) \sim 1/\tau_\mu(h)$.

Пусть процесс релаксации происходит в одномерной распределенной системе. По аналогии с оценками для газа [3, 22] имеем следующие оценки времен релаксаций для импульса, энергии и массы, если заменить коэффициенты переноса для газа на аналогичные коэффициенты в жидкости: по времени релаксации импульса τ_P имеем $\tau_P \sim L/c$, где L – характерный размер системы ~ 1 см, c – скорость звука в среде, в жидкости она превышает скорость звука для газа в три и более раз [23]; для массы время релаксации порядка $\tau_\mu \sim L^2/6D$, где коэффициент диффузии D меньше, чем коэффициент в газе не менее, чем три порядка, что приводит к изменению соотношения характерных времен релаксаций еще на 4–5 порядков, тогда как для газа это соотношение было $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$. В целом это приводит к отличию в отношении τ_P/τ_μ до $10^{-8} - 10^{-10}$ раз. Эти оценки выполнены для разных кинетических уравнений в частных производных (гиперболические для переноса импульса (давления) и параболические для переноса массы (химпотенциала) и энергии (температуры)).

Если ограничиться анализом изотермических процессов (опуская первое слагаемое в правой части (3)), то

$$\frac{dU_1(h)}{dt} = -\frac{1}{\tau_P(h)}V(h) + \frac{1}{\tau_\mu(h)}N(h). \quad (4)$$

Экспериментальные данные [6, 7] указывают на резкое различие между временами релаксации процесса переноса импульса и массы $\tau_P(h) \ll \tau_\mu(h)$ для любого (h): быстрая релаксация импульса формально означает наличие быстрой эффективной константы скорости переноса импульса. Поэтому в функции $dU_1(h)/dt$ через время $\sim \tau_P(h)$ происходит значительное изменение величины локального давления при практически неизменном значении химического потенциала $\mu_{in}(h)$. В силу неравновесности начального состояния это означает отсутствие полного равновесия (из-за слабого изменения $\mu_{in}(h)$) и через время порядка $\tau_P(h)$. Такой процесс определяет ход эволю-

ции $dU_1(h)/dt$ вблизи равновесия при любых начальных состояниях. Последовательно повторяя шаги по времени $\sim \tau_p(h)$, состояние системы также будет преимущественно меняться за счет изменения давления при очень медленном изменении локального значения химического потенциала $\mu(h)$. Поэтому ход процесса установления локального равновесия на больших временах будет определяться процессом переноса массы, а не переноса импульса. Отсюда следует, что в состоянии полного равновесия локальные давления должны выражаться из условия минимума локальной свободной энергии по локальному объему при таком распределении вещества, которое отвечает условию равенства химического потенциала во всей системе, а не из анализа механических напряжений, как в теории упругости [24, 25].

Сопоставление с термодинамикой. В Приложении 2 изложены основы вывода Гиббса для расслаивающегося флюида в поле гравитации, но если исключить из уравнения (599)¹ второе и четвертое слагаемые с вкладами границы, то это будут уравнения для флюида без расслаивания в поле гравитации [1, 2, 26]. Они дают условия теплового, химического и механического равновесий. При рассмотрении Гиббсом [1, 2, 26] вариаций внутренней энергии ($\epsilon \equiv U$) методом множителей Лагранжа были получены три условия на интенсивные параметры (температура, химпотенциал и давление).

Это известные результаты на значения температуры ($T = \text{const}$) и химпотенциала ($\mu(h) = \mu(h = 0) + Mgh = \text{const}$), где введен полный химический потенциал $\mu(h)$, включающий в себя как внутренние состояния молекул степени свободы $\mu(h = 0)$, так и внешнее гравитационное поле, (M – молекулярная масса, g – ускорение силы тяжести, h – высота положения) и давления ($P(h) = P(h = 0) - ghr$, $\rho = M/V_m$ – плотность несжимаемого флюида, $V_m = V/n$, n – количество вещества). (Здесь мы используем современные обозначения [9, 11], которые отличаются способом введения удельных величин у Гиббса.)

Принципиальным является обстоятельство, на которое обратил внимание Гиббс: полученные три условия частных равновесий для системы без расслаивания в поле гравитации не являются независимыми друг от друга: одно из них – следствие двух других. Данная функциональная зависимость $P(h) = P(T(h), \mu(h))$ выражается известным уравнением Гиббса–Дюгема: $S(h)dT(h) - V(h)dP(h) + n(h)d\mu(h) = 0$, которое при $T = \text{const}$ дает прямую связь между изменениями давления и химпотенциала $V(h)dP(h) = n(h)d\mu(h)$. Объясне-

ние этой зависимости (на стр. 149 [2]) состоит в том, что при выводе формул использованы фиксированные объемы элементов (или ячеек), расположенных конкретным образом в поле гравитации, тогда как массы в них отличаются. Так как давление зависит от массы и от ее перераспределения между ячейками, то давление зависит от равенства химпотенциалов, которое должно быть при полном равновесии. (Иными словами, речь также идет о необходимости учета перераспределения масс, как в кинетическом подходе.) В результате вывод из кинетического рассмотрения хода релаксации любой подсистемы к локальному равновесию (4) полностью согласуется с термодинамическим выводом Гиббса [1, 2, 26] для системы в поле гравитации: всегда давление – *зависимый параметр* состояния. Величина локального давления определяется из текущих значений двух других термодинамических параметров (температуры и химического потенциала), поэтому корректна запись $P(h) = P(T(h), \mu(h))$ в отличие от традиционной трактовки во многих учебниках $\mu(h) = \mu(T(h), P(h))$ (см. например, [12]).

3. РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ ПАРОВОЖИДКОСТНАЯ СИСТЕМА В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ

Рассмотрим однокомпонентную систему из предыдущего раздела при пониженной температуре, когда устанавливается фазовое равновесие с границей раздела фаз. Система отличается наличием границы раздела фаз, которая в термодинамике трактуется как упругая однородная бесконечно тонкая пленка ($\alpha\beta$) между фазами α и β [1, 2].

Внутренняя энергия системы локальной области h запишется как $U(h) = U_\alpha(h) + U_\beta(h) + U_{\alpha\beta}(h)$, где $U(h) = \mu(h)N(h) - P(h)V(h) + T(h)S(h) + \sigma(h)A(h)$. Для локальной области фазы α имеем $U_\alpha(h) = \mu(h)N_\alpha(h) - P(h)V_\alpha(h) + T(h)S_\alpha(h)$ и аналогично для фазы β . Для области границы $\alpha\beta$ между соседними фазами запишем $U_{\alpha\beta}(h) = \mu(h)N_{\alpha\beta}(h) + T(h)S_{\alpha\beta}(h) + \sigma(h)A(h)$. Обозначим избыточное число молекул в переходной области как $N_{\alpha\beta}(h) = N(h) - N_\alpha(h) - N_\beta(h)$, где $N_\alpha(h)$ – число молекул в локальной области фазы α , аналогично для фазы β ; точно так же $S_{\alpha\beta}(h) = S(h) - S_\alpha(h) - S_\beta(h)$ – избыточная энтропия локальной области h границы $\alpha\beta$. Если используется схема эквимолекулярной границы раздела фаз, то $\mu(h)N_{\alpha\beta}(h) = 0$, что дает $U_{\alpha\beta}(h) = \sigma(h)A(h) + T(h)S_{\alpha\beta}(h)$.

Для простоты будем обсуждать относительно большие по радиусу капли, когда величина ПН σ не зависит от кривизны поверхности капли. Речь идет о локальной области на шкале характерных

¹ В Приложении 2 используется нумерация формул, приведенная в [2].

размеров h изменения величин системы под влиянием поля гравитации, т.е. это размер более $10^4\lambda$. Также ограничимся изотермическими процессами $T(h) = \text{const}$ (так как главный вопрос связан с влиянием давления и химпотенциала на ход процесса релаксации к полному равновесию).

Вариация внутренней энергии локальной области h запишется в виде

$$\delta U(h) = \delta U_\alpha(h) + \delta U_\beta(h) + \delta U_{\alpha\beta}(h) \quad (5)$$

при общем объеме локальной области $dV = V(h) = \text{const}$. В изотермическом режиме имеем $\delta U_\alpha(h) = -P_\alpha(h)\delta V_\alpha(h) + \mu_\alpha(h)\delta N_\alpha(h)$, и аналогично для фазы β . Тогда $\delta U_{\alpha\beta}(h) = \sigma(h)\delta A(h)$, где $A(h)$ – локальный участок поверхности, как области, которая не имеет объема и не обладает массой. Учитывая балансовые соотношения в сосуществующих фазах для локальных объемов $V_\alpha(h) + V_\beta(h) = V(h)$, $\delta V_\alpha(h) + \delta V_\beta(h) = \delta V(h) = 0$, и масс $N_\alpha(h) + N_\beta(h) = N(h)$, $\delta N_\alpha(h) + \delta N_\beta(h) = \delta N(h) = 0$, можно исключить характеристики фазы β . Это дает

$$\delta U(h) = [\mu_\alpha(h) - \mu_\beta(h)]\delta N_\alpha(h) - [P_\alpha(h) - P_\beta(h)]\delta V_\alpha(h) + \sigma(h)\delta A(h). \quad (6)$$

Рассмотрим условия установления двухфазного равновесия в локальной области h в ходе релаксационного изотермического процесса к своему равновесному состоянию. В правой части (6) все функции являются функциями времени. Введем разности в виде $\Delta\mu(h|t) = \mu_\alpha(h|t) - \mu_\beta(h|t)$ и $\Delta P(h|t) = P_\alpha(h|t) - P_\beta(h|t)$, для которых выпишем временную эволюцию внутренней энергии (6) вблизи окрестности локальной точки равновесия

$$\frac{d\delta U(h|t)}{dt} = \frac{d}{dt} [\Delta\mu(h|t)\delta N_\alpha(h|t) - \Delta P(h|t)\delta V_\alpha(h|t) + \sigma(h|t)\delta A(h|t)]. \quad (7)$$

Как в предыдущем разделе, будем следить отдельно за изменением локальной внутренней энергии за счет эволюции интенсивных и экстенсивных параметров состояния системы $dU_{\alpha\beta}(h|t)/dt = dU_{\alpha\beta}(h|t)_1/dt + dU_{\alpha\beta}(h|t)_2/dt$, и по причинам, указанным выше в разделе 2, опустим уравнение для экстенсивных параметров. Для интенсивных параметров будем иметь следующее выражение:

$$\frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \frac{d\Delta\mu(h|t)}{dt}\delta N_\alpha(h|t) - \frac{d\Delta P(h|t)}{dt}\delta V_\alpha(h|t) + \frac{d\sigma(h|t)}{dt}\delta A(h|t). \quad (8)$$

Вынося справа величину объема фазы α (капли) $\delta V_\alpha(t)$, и учитывая, что по определению экстенсивных переменных $\delta V_\alpha(t)$, $\delta N_\alpha(t)$ и $\delta A(t)$

для любой подсистемы на уровне гравитационного потенциала h между ними существуют коэффициенты пропорциональности для вкладов этих величин в термодинамические функции: $\delta N_\alpha(h|t)/\delta V_\alpha(h|t) = v_\alpha(h|t)^{-1}$, v_α – удельный объем молекул в фазе α для уровня гравитационного потенциала h ; $\delta A(h|t)/\delta V(h|t) = 2/r(h|t)$, перепишем (8):

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(h|t)} \frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \frac{1}{v_\alpha(h|t)} \frac{d\Delta\mu(h|t)}{dt} - \frac{d\Delta P(h|t)}{dt} + \frac{2}{r(h|t)} \frac{d\sigma(h|t)}{dt}. \quad (9)$$

Общие соотношения между временами релаксации давления $\tau_p(h|t)$, связанного с временной зависимостью $d\Delta P(h|t)/dt$, и химического потенциала $\tau_\mu(h|t)$ (связанного с $d\Delta\mu(h|t)/dt$) по отношению к времени релаксации поверхностного вклада $\tau_\sigma(h|t)$ (связанного с $d\sigma(h|t)/dt$), позволяют обсудить предельные случаи установления равновесия гетерогенной системы для каждого уровня h в поле гравитации.

1. Случай сосуществующих равновесных контактирующих между собой фаз. Граница фаз не является автономной фазой и не влияет на внутренние свойства фаз, поэтому свойства границы не могут быть параметрами состояния системы. Следовательно, время релаксации ПН $\tau_\sigma(h|t)$ будет меньше, чем время релаксации давления $\tau_p(h|t)$ в сосуществующих фазах ($\tau_p \gg \tau_\sigma$), и третьим слагаемым, равным производной от $\sigma(h|t) \rightarrow \sigma_\epsilon(h)$, в (9) следует пренебречь. Тогда время процесса релаксации системы полностью определяется временем релаксации переноса массы и эволюция давления записывается как $\Delta P(h|t) = \Delta P(\Delta\mu(h|t))$ – в виде функциональной зависимости от эволюции химического потенциала. По построению в пределе $\Delta\mu(h|t \rightarrow \infty) = 0$, что приводит к пределу $\Delta P(h|t \rightarrow \infty) = 0$ при любых размерах сосуществующих фаз, или $P_\alpha(h) = P_\beta(h)$. Это равенство для давлений вне и внутри капли в поле гравитации есть аналог случая равновесной капли в отсутствие поля гравитации, описанного в работах [3–5]. Равновесная капля строго соответствует фазовому равновесию пар–жидкость по трем частным равновесиям внутренних состояний сосуществующих фаз, что полностью согласуется с теорией конденсации Янга–Ли [27] (см. также [13, 28]), которая утверждает, что термодинамические параметры, отвечающие строгому равновесию системы, должны быть согласованы с параметрами кривой сосуществования.

2. Случай инородной пленки, разделяющей две фазы. Если инородная пленка исключает обмен молекул между фазами, которые находятся во внутренне равновесных состояниях, то время полной релаксации самой пленки много больше времени релаксации мобильных фаз. Это – типичный случай пленки из плотного материала (латекс, резина и т.д.) [29], ограничивающего мобильные фазы пара и жидкости. Время релаксации пленки, определяется ее внутренними свойствами и никак не связано с состоянием вещества в обеих фазах. Обозначим через $\sigma_m(h)$ механическое ПН материала для уровня h в поле гравитации. Сама пленка, как любая плотная фаза (в ней также можно выделить свои времена релаксации давления $\tau_{\text{imp}}(\text{film})$ и массы $\tau_{\text{mass}}(\text{film})$), также характеризуется временами релаксации в соответствии с соотношениями во введении $\tau_{\text{imp}}(\text{film}) \ll \ll \tau_{\text{mass}}(\text{film})$ для любого уровня h в поле гравитации. Релаксация давления происходит практически мгновенно, а релаксация массы определяется внутренними процессами в материале (описание этих процессов релаксации – предмет работ типа [30, 31]).

В отсутствие обмена вещества нет химического равновесия, т.е. $d\Delta\mu(h|t)/dt = 0$, и рассматривается только механическое равновесие для каждого уровня h поля гравитации, когда правая часть уравнения (9) запишется как

$$\begin{aligned} \frac{1}{\delta V_\alpha(h|t)} \frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \\ = -\frac{d}{dt} [\Delta P(h|t) - 2\sigma(h|t)/r(h|t)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Процесс установления равновесия определяется соотношениями между временами релаксации давления и ПН пленки. При $t \rightarrow \infty$ имеем, как и выше, $\Delta P(h|t \rightarrow \infty) = 0$, тогда как $\sigma(h|t \rightarrow \infty) = \sigma_m(h)$, которая, очевидно, не совпадает с равновесной $\sigma_e(h)$, обсуждаемой выше в пункте 1. В пределе получается другое состояние системы, отличающееся от строго равновесного состояния для плоской границы пар–жидкость $P_\alpha(h) = P_\beta(h)$ на величину $2\sigma_m(h)/r(h)$, т.е. $P_\alpha(h) = P_\beta(h) + 2\sigma_m(h)/r(h)$ – это уравнение Лапласа для механического равновесия в поле гравитации при отсутствии химического равновесия.

Таким образом, модель границы из механики предполагает неявное присутствие инородной пленки (или мембраны), тогда как реальная физическая картина границы раздела пар–жидкость исключает наличие инородных материалов между паром и жидкостью. Анализ времен релаксаций в ходе достижения полного локального равновесия на уровне h в поле гравитации выявил некорректность модели механики для границы

раздела пар–жидкость, использующую уравнение Лапласа.

4. АНАЛИЗ ВЫВОДА УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ (В ПРИЛОЖЕНИИ 2)

В данном разделе даны комментарии к выводу условий механического равновесия в термодинамике для искривленных границ в поле гравитации.

№ 1. Гиббс неоднократно поясняет (см. стр. 221, 229, 277 [2]), что разделяющая поверхность представляет собой нежесткую мембрану с однородными по всем направлениям свойствами в данной локальной плоскости равной величины σ . Используется традиционная модель механики для границы раздела фаз в виде пленки, которая разъединяет пар и жидкость. Такой наглядный пример с пленками между фазами присутствует во всех учебниках [29], когда знакомят с исходными понятиями теории капиллярности и уравнением Лапласа, а затем эти понятные и верные понятия для реальной пленки через умозрительную аналогию переносят на микроскопическую модель границы пар–жидкость в отсутствие плотных пленок [29]. Наличие пленки также подтверждает пункт 2 анализа уравнения (9) в разделе 3, и исходные положения Приложения 1.

Понятие ПН уже существовало ранее в механике, когда Гиббс заменил механическую характеристику ПН на величину избыточной внутренней (сегодня чаще говорят о свободной) энергии для границ раздела фаз. Модель границы в механике оперирует компонентами тензора напряжения или давления в отсутствие химического потенциала. Перенос понятия давления в термодинамику для искривленных границ решался введением равенства $P_{\text{mech}}^N = P_{\text{ther}}$ на нормальные компоненты и сохранением переменных тангенциальных компонент тензора давления в переходной области. В итоге, в термодинамике априори был заложен разрыв величины нормальной компоненты локального давления по обе стороны искривленной границы. В случае границы пар–жидкость равенство $P_{\text{mech}}^N = P_{\text{ther}}$ переносит представления механики сплошной среды на термодинамическую систему, в результате чего искажается физическая природа системы.

№ 2. В соответствии с математическими принципами, вся область системы разбивается на три подобласти: объем, поверхность и линии, связывающие границы, которые далее считаются независимыми друг от друга (внутренние свойства не меняются в ходе варьирования размеров этих трех геометрических областей). Указанный математический прием противоречит понятию неавтоном-

ности границ раздела фаз в термодинамике. Основной принцип неавтономности границ состоит в том, что свойства границы раздела фаз не могут влиять на объемные состояния сосуществующих фаз.

№ 3. Для границы расслаивания используется модель механики, использованная ранее в отсутствие поля гравитации. Этим объясняется введение скачка давления на элементе поверхности по разные его стороны вдоль нормали $p' - p'' = \sigma(c_1 + c_2)$.

№ 4. Правая часть последнего выражения для скачка давления представляет собой уравнение Лапласа (Приложение 1), в котором $c_1 = R_1^{-1}$ и $c_2 = R_2^{-1}$. В [1, 2] нигде нет упоминания этого имени. Ключевым в выводе уравнения Лапласа является представление о пленке, разделяющей соседние фазы, которая препятствует обмену молекул между фазами. Иными словами в формуле Лапласа рассматривается равновесие механической системы в отсутствие химического равновесия между фазами.

№ 5. Выражение (611) является ключевым для получения всех условий на механическое равновесие в термодинамике. Оно содержит слагаемые от трех независимых геометрических областей — это нулевые коэффициенты при Dv , Ds и Dl . Принцип аддитивности вкладов по Dv , Ds и Dl появляется как следствие при совместном рассмотрении гравитации и расслаивания от объемов и поверхностей для внутренних свойств веществ и для внешнего гравитационного поля (это четыре слагаемых в выражении (602)). После отделения внутренних свойств системы по тепловому и химическому равновесию (причем при переходе от (616) к (617) учтена неавтономность границы), остаются условия на механическое равновесие. Установление этих условий проводится путем минимизации термодинамических параметров по аналогии с математическими независимыми переменными. Суть процедуры поиска условий на механическое равновесие заключается в изменении размеров определенных элементов (или ячеек), при сохранении *внутренних* свойств, что дает формальную запись для внутреннего давления, ПН и линейного натяжения при соприкосновении соседних поверхностей. Каждая геометрическая область считается независимой и дающей свой вклад без учета влияния других видов областей. Такая постановка противоречит понятию для границы как неавтономной фазы, так как ее свойства не могут сопоставляться наравне с объемным вкладом, как имеющие неизмеримо меньшее значение.

Для реализации релаксационного процесса достижения равновесного состояния вклады от каждой геометрической области должны входить

с учетом соотношения реальных времен релаксации изменения термодинамических параметров и соответствующих шкал размеров для объемов, поверхностей и длин соприкосновения разных поверхностей. Существующие времена релаксации между τ_p , τ_T , τ_μ одинаково относятся ко всем геометрическим областям, поэтому в дополнении к их значениям следует учитывать характерные размеры областей Dv , Ds и Dl , т.е. $\tau_i(l) \ll \tau_i(s) \ll \tau_i(v)$, где символ i означает свойство $i = P, T, \mu$. Поэтому при учете времен релаксации определяющими для расслаивания будут объемные значения *внутренних свойств* и влияние на них гравитации, а вклады поверхностных и линейных значений не могут рассматриваться как независимые переменные для любого термодинамического потенциала, включая внутреннюю энергию. Эти свойства функционально зависят от объемных свойств системы на каждом уровне h поля гравитации.

№ 6. Выражение (612), относящееся к объемному вкладу, дает верный результат, который согласуется с уравнением Гиббса—Дюгема. Подчеркнем, что он одинаков для поля гравитации, как в случае отсутствия расслаивания, так и при наличии расслаивания.

№ 7. Формула (613) ошибочна. В ней первое слагаемое отражает локальный вклад кривизны поверхности, а второе — гравитационный вклад. Первый вклад исчезает, если учесть реальные времена релаксации импульса и массы (как указано в пункте 1 анализа уравнения (9) раздела 3). Аддитивность вкладов в (613) составлена на разных пространственных шкалах. Элементы Dv , Ds и Dl введены на шкале размеров поля гравитации, поэтому эффекты кривизны для них должны отсутствовать. В то же время скачок величины давления в (613) следует из модели механики на молекулярном уровне (с нарушением понятия неавтономности границ фаз).

№ 8. Выше в пункте № 5 указано, что в уравнении (611) вклады от поверхностей и линий их пересечений противоречат понятию неавтономности границы. Уравнение (614) есть следствие уравнения (611). Корректность уравнения (614) можно проверить независимым способом, если отказаться для границы от модели механики, и учесть реальные времена релаксации. Тогда зависимость $d\sigma/dh$ должна определяться локальными значениями плотностей в сосуществующих фазах $q_{\text{vap,liq}}(h)$, связанных с давлением по формуле (612). В этом случае термодинамика позволяет получить зависимость $\sigma(h)$ непосредственно из выражения для адсорбционной формулы Гиббса для плоской поверхности (что строго соответствует двум разным шкалам размеров межмолекулярного взаимодействия, определяющего кривизну поверхности, и размера изменения dh) на

двух уровнях в поле гравитации $h = 0$ и $h \neq 0$. Для чистого вещества при $T = \text{const}$ адсорбционная формула имеет вид $-d\sigma(h) = \Gamma(h)d\bar{\mu}(h)$ [1, 2, 32, 33]. Дифференцируя это выражение, получаем

$$-\frac{d\sigma(h)}{dh} = [\Gamma(h)\frac{d\bar{\mu}(h)}{dh} + \frac{d\Gamma(h)}{dh}d\bar{\mu}(h)]\cos\varphi, \quad (11)$$

где сомножитель косинус угла φ учитывает угол наклона локального участка границы к направлению поля вдоль оси h ; полный химпотенциал включает в себя поле гравитации $\bar{\mu}(h) = \mu^0 + gMh$. Выражение (11) заметно отличается от (614): как знаком (при $dh > 0$), так и модулем этого выражения. Таким образом, нахождение зависимости $\sigma(h)$ – задача предварительного расчета распределения плотностей пара и жидкости в поле гравитации и с последующим использованием плотностей сосуществующих фаз $q_{\text{vap,liq}}(h)$ для получения локального значения ПН.

5. ТРЕХАГРЕГАТНЫЕ СИСТЕМЫ

В конце работы обсудим более общий случай, связанный с рассмотрением макроскопических областей расслаивающейся парожидкостной системы в общем поле поверхностных и гравитационных сил. Это – основной случай в теории капиллярности. Простейшие примеры таких систем – капли, находящиеся на твердых поверхностях, или мениски жидкости около стенок капилляров [29, 32]. Отличие обсуждаемой системы от рассмотренной в разделе 3 заключается в том, что у равновесного расслаивающегося флюида имеются три вида поверхностей между разными фазами, находящимися в разных агрегатных состояниях, причем твердое тело, как правило, неравновесно.

Пусть однокомпонентная система окружена тремя видами границ: пар–жидкость ($\alpha\beta$), пар–твердое тело ($\alpha\gamma$) и твердое тело–жидкость ($\gamma\beta$). Внутренняя энергия системы локальной области h запишется как

$$U(h) = U_\alpha(h) + U_\beta(h) + U_\gamma(h) + U_{\alpha\beta}(h) + U_{\alpha\gamma}(h) + U_{\gamma\beta}(h) = \sum_{\chi=\alpha}^{\gamma} U_\chi(h) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} U_{\chi\eta}(h), \quad (12)$$

$$\text{где } U(h) = \mu(h)N(h) - P(h)V(h) + T(h)S(h) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h)A_{\chi\eta}(h).$$

Для локальной области фазы χ ($= \alpha, \beta, \gamma$) имеем $U_\chi(h) = \mu(h)N_\chi(h) - P(h)V_\chi(h) + T(h)S_\chi(h)$; для границы раздела фаз вида $\chi\eta$ ($= \alpha\beta, \alpha\gamma, \gamma\beta$) $U_{\chi\eta}(h) = \mu(h)N_{\chi\eta}(h) + T(h)S_{\chi\eta}(h) + \sigma_{\chi\eta}(h)A_{\chi\eta}(h)$, где все величины имеют свой обычный смысл: $\sigma_{\chi\eta}(h)$ и $A_{\chi\eta}(h)$ описывают величину поверхностного натяжения и площадь границы вида $\chi\eta$ соответ-

ственно. Для каждой из границ запишем балансовые соотношения на числа частиц и энтропию: $N_{\chi\eta}(h) = N(h) - N_\chi(h) - N_\eta(h)$ и $S_{\chi\eta}(h) = S(h) - S_\chi(h) - S_\eta(h)$, где $N_{\chi\eta}(h)$ и $S_{\chi\eta}(h)$ – избыточное число молекул и избыточная энтропия области границы вида $\chi\eta$ на уровне h поля гравитации, $N_\chi(h)$ и $S_\chi(h)$ – число молекул и энтропия в локальной области фазы χ .

Для всех границ $\chi\eta$ будем использовать эквивалентные молекулярные условия на положение разделяющей поверхности границы $\mu(h)N_{\chi\eta}(h) = 0$. С учетом того, что твердая фаза неравновесная, величины $\sigma_{\chi\eta}(h)$, $\chi = \alpha, \beta$, будем определять через положение разделяющей поверхности, проходящей параллельно плоскости твердого тела между его атомами и молекулами флюида [34], тогда как и для равновесного флюида положение разделяющей поверхности определяется условием: $\mu(h)N_{\alpha\beta}(h) = 0$ для каждого уровня h в поле гравитации.

Избыточная внутренняя энергия системы $U_{\alpha\beta\gamma}(h) = U(h) - \sum_{\chi=\alpha}^{\gamma} U_\chi(h)$ имеет вид

$$U_{\alpha\beta\gamma}(h) = \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} [\sigma_{\chi\eta}(h)A_{\chi\eta}(h) + T(h)S_{\chi\eta}(h)]. \quad (13)$$

Как и выше, будем обсуждать относительно большие по радиусу капли, когда величины поверхностного натяжения $\sigma_{\chi\eta}(h)$ не зависят от кривизны поверхности капли, и ограничимся рассмотрением изотермических процессов $T(h) = \text{const}$.

Вариация внутренней энергии локальной области на уровне h запишется в виде

$$\delta U(h) = \delta U_\alpha(h) + \delta U_\beta(h) + \delta U_{\alpha\beta\gamma}(h). \quad (14)$$

Так как фаза твердого тела заморожена (и это исключает вклад от фазы γ), а обмен молекулами идет между α и β равновесными фазами флюида при общем объеме локальной области $dV = \text{const}$. В изотермическом режиме, как и выше, имеем $\delta U_\alpha(h) = -P_\alpha(h)\delta V_\alpha(h) + \mu_\alpha(h)\delta N_\alpha(h)$, и аналогично для фазы β . Тогда $\delta U_{\alpha\beta\gamma}(h) = \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h)\delta A_{\chi\eta}(h)$. Как и выше, учитывая балансовые соотношения для локальных объемов $V_\alpha(h) + V_\beta(h) = V(h)$, $\delta V_\alpha(h) + \delta V_\beta(h) = \delta V(h) = 0$, и массы $N_\alpha(h) + N_\beta(h) = N(h)$, $\delta N_\alpha(h) + \delta N_\beta(h) = \delta N(h) = 0$ в сосуществующих фазах α и β , можно исключить характеристики фазы β . Это дает

$$\delta U(h) = [\mu_\alpha(h) - \mu_\beta(h)]\delta N_\alpha(h) - [P_\alpha(h) - P_\beta(h)]\delta V_\alpha(h) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h)\delta A_{\chi\eta}(h). \quad (15)$$

Уравнение (15) отличается от уравнения (6) наличием трех границ раздела. Как и выше, вводя разности в виде $\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t) = \mu_{\alpha}(h|t) - \mu_{\beta}(h|t)$ и $\Delta P_{\alpha\beta}(h|t) = P_{\alpha}(h|t) - P_{\beta}(h|t)$, для которых выпишем временную эволюцию внутренней энергии (15) вблизи окрестности локальной точки равновесия

$$\frac{d\delta U(h|t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t)\delta N_{\alpha}(h|t) - \Delta P_{\alpha\beta}(h|t)\delta V_{\alpha}(h|t) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h|t)\delta A_{\chi\eta}(h|t) \right]. \quad (16)$$

Повторяя вывод уравнений в разделе 3, получим кинетическое уравнение для эволюции интенсивных параметров системы (аналог уравнения (9)).

$$\frac{1}{\delta V_{\alpha}(h|t)} \frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \frac{1}{v_{\alpha}(h|t)} \frac{d\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t)}{dt} - \frac{d\Delta P_{\alpha\beta}(h|t)}{dt} + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \frac{\delta A_{\chi\eta}(h|t)}{\delta V_{\alpha}(h|t)} \frac{d\sigma_{\chi\eta}(h|t)}{dt}, \quad (17)$$

где отношения $\delta A_{\chi\eta}(h|t)/\delta V_{\alpha}(h|t)$ имеют более сложную функциональную зависимость (которая отражает форму локального участка поверхности) по сравнению со сферической каплей в разделе 3, для которой это отношение равно $2/r(h|t)$. Как и выше, время релаксации ПН $\tau_{\sigma}(h|t)$ на всех трех видах границ ($d\sigma_{\chi\eta}(h|t)/dt$) будет меньше, чем время релаксации давления $\tau_P(h|t)$ в сосуществующих фазах, и третьим слагаемым, равным производной от $\sigma(h|t) \rightarrow \sigma_{\epsilon}(h)$, в (17) для границы $\alpha\beta$ следует пренебречь, а остальные две производные для случая с участием твердого тела равны нулю из-за замороженного состояния твердого тела.

Согласно экспериментальным данным по временам релаксации процессов переноса импульса и массы, получается ситуация, рассмотренная в разделе 3: из уравнения (17), следует единственное реальное соотношение $\Delta P_{\alpha\beta}(h|t) = \Delta P_{\alpha\beta}(\mu_{\alpha\beta}(h|t))$, связывающее ход изменения давления с ходом изменения химпотенциала для парожидкостной системы (без промежуточных пленок).

В итоге, в пределе $\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t \rightarrow \infty) = 0$, необходимым для достижения равновесия, получаем $\Delta P_{\alpha\beta}(h|t \rightarrow \infty) = 0$ при любых размерах сосуществующих фаз, или $P_{\alpha}(h) = P_{\beta}(h)$ для любого уровня h поля гравитации и кривизны границы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для расслаивания фаз в обычных условиях (без гравитации) равновесная термодинамика

приводит к трем равенствам температур ($T_{\alpha} = T_{\beta}$), химпотенциала ($\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$) и давления ($P_{\alpha} = P_{\beta}$ или $P_{\alpha\beta} = 0$), которые выглядят как три независимых условия для теплового, химического и механического равновесий. Наличие возмущения на состоянии равновесия снимает эквивалентность трех переменных как разных математических величин, и одна из трех переменных становится зависимой переменной. Такими возмущениями могут быть внешнее поле гравитации или слабое неравновесие. В обоих случаях такой зависимой переменной становится давление $P = P(T, \mu)$. Для гравитации это было доказано Гиббсом [1, 2], а для слабого неравновесия это демонстрирует анализ по временам релаксаций [3] и данная работа. Во всех ситуациях T и μ – независимые термодинамические параметры.

При наличии расслаивания без поля гравитации были обнаружены равновесные капли, у которых $P_{\alpha} = P_{\beta}$ для любой кривизны границы раздела фаз [3–5]. Это отвечает такой же зависимости $P = P(T, \mu)$, как и для давления в поле гравитации без расслаивания. Совместное рассмотрение расслаивания и гравитации сохраняет условия на тепловое и химическое равновесия, поэтому с учетом зависимости давления от T и μ при влиянии каждого из свойств системы, также должно сохраняться $P = P(T, \mu)$ при их совместном влиянии. Кинетический подход подтвердил данный вывод $P_{\alpha}(h) = P_{\beta}(h)$ или $P_{\alpha\beta}(h) = 0$, и как следствие, некорректность применения уравнений равновесной термодинамики, основанных на уравнении Лапласа, к любым искривленным границам раздела фаз.

Формально можно было бы сделать такое же заключение значительно проще и раньше, что условие равенства давления в сосуществующих макрофазах автоматически приводит к равенству давления в этих фазах при любой кривизне границ, так как, согласно концепции неавтономности границ раздела фаз, граница не может менять состояния объемных фаз. Поэтому наличие границ раздела между фазами любой кривизны автоматически должно сохранять внутренние давления в соседних фазах. (Вопрос о малых телах должен решаться отдельно, так как малые системы не входят в понятия термодинамики – она для этого не предназначена.)

Проведенное обсуждение показывает, что классическая термодинамика не позволяет корректно анализировать поверхностные свойства искривленных границ раздела фаз в силу грубого описания неоднородных свойств границ. Между термодинамикой и механикой есть существенное различие: термодинамика качественно отличается от механики наличием химпотенциала. Формальный перенос корректных методов из механики

ки в термодинамику (речь идет о методе множителей Лагранжа) дает ошибочные результаты.

Возможность уточнения пространственного распределения по сравнению с термодинамикой допускают все модели статфизики, однако при этом они не должны быть подстроены под термодинамику Гиббса, чтобы не вносить приоритета механики над химпотенциалом, как в термодинамике. В противном случае они дают такие же ошибочные результаты, как и термодинамика, что наглядно проявляется в них при выходе в метастабильные состояния системы. Или другими словами, недостатки термодинамики полностью переносятся на все привлекаемые методы статфизики, если в их основу заложены термодинамические положения Гиббса с моделью механики для границы в виде промежуточной пленки, которая неявно задается уравнением Лапласа.

Отсюда следует, что единственной возможностью расчета свойств расслоенной парожидкостной системы должно быть положено первоначальное нахождение условий фазового расслоения и фазового состояния системы при конкретной температуре, как это было использовано при обнаружении равновесных капель [3–5]. В этом случае знание фазового состояния позволяет однозначно определить сосуществующие значения давления $P(h)$ и плотности $q_{\text{vap,liq}}(h)$ фаз. И эти термодинамические параметры позволяют привлекать для расчета концентрационного профиля переходной области границы методы статфизики, более детально описывающие пространственные распределения молекул.

Такого рода подход был использован только в малых расслаивающихся системах с менисками пар–жидкость в пористых телах [34]. Для большинства других систем, с которыми имеет дело теория капиллярности, также необходим анализ условий фазового равновесия для расслаивающейся парожидкостной системы в совместных полях гравитации и поверхностных сил. Задача может резко усложниться из-за сложной геометрии системы, содержащей эти поля.

Расчеты фазовых равновесий основаны на равенстве химпотенциалов, и это автоматически обеспечивает корректное значение соотношения $\tau_p \ll \tau_\mu$. При минимизации полной свободной энергии системы процесс расчета фазового равновесия должен быть дополнен минимизацией общей поверхности системы, описываемой тремя видами поверхностного натяжения. Для такого применения микроскопической теории, чтобы описать эффекты гравитации на макроскопическом масштабе размеров, требуется разработка новых самосогласованных методов моделирования на всех промежуточных шкалах от микро- до макро.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА

Рассмотрим малый элемент искривленной поверхности между двумя фазами α (жидкость) и β (пар), имеющей два радиуса кривизны r_1 и r_2 [29, 35]. Пусть поверхность под влиянием растягивающего давления равного $P_\alpha - P_\beta$, смещена на малое расстояние dz . Изменение ее площади составит $dA = (x + dx)(y + dy) - xy \approx xdy + ydx$. Для системы, находящейся в равновесии, полная работа малого смещения должна быть равна нулю. Она складывается из работы по смещению поверхности на dz (равная $\sigma dA = \sigma(xdy + ydx)$), где σ – поверхностное натяжение, и из работы расширения пара под действием избыточного давления $P_\alpha - P_\beta$ (равная $(P_\alpha - P_\beta)xydz$, т.е. $\sigma(xdy + ydx) = (P_\alpha - P_\beta)xydz$. С учетом того, что в данной геометрии $(x + dx)/(r_1 + dz) = x/r_1$, $dx = xdz/r_1$ и $dy = ydz/r_2$, получим уравнение Юнга–Лапласа

$$P_\alpha - P_\beta = 2\sigma/r,$$

где $1/r = (1/r_1 + 1/r_2)$ – среднее значение радиуса кривизны.

Данное изложение хорошо известного вывода уравнения, также называемого уравнением Лапласа, приведено для иллюстрации того факта, что его вывод никак не связан с величинами химического потенциала по обе стороны искривленной поверхности, которую обычно представляют в виде пленки или мембраны. Если сначала зафиксировано давление из механической модели равновесия, то любые последующие выражения, включающие равенство химпотенциала, уже содержат разрыв давления на данной границе [3].

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УСЛОВИЯ РАССЛАИВАНИЯ ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ [1, 2]

Кратко напомним идеи вывода Гиббса для простоты на примере однокомпонентной системы, сохраняя стиль и номера формул (часть из них приведена в строчках) сокращенного текста оригинала. (Символу статьи h соответствует символ z , символ Γ означает полное количество вещества, относящегося к поверхностному элементу (см. стр. 230 и 275 [2]); символ № k означает номер комментария в разделе 4.)

“Найдем теперь полную величину вариации энергии системы гетерогенных жидких масс, в которую будет включено влияние силы тяжести и поверхностей разрыва, и выведем из него условия внутреннего равновесия для такой системы. В со-

гласии с развитым методом внутренняя энергия ($U \equiv \epsilon$, т.е. часть энергии, которая не зависит от тяготения), энтропия и количества отдельных компонентов должны быть разделены на две части, одну из которых мы считаем принадлежащей поверхностям, разделяющим практически гомогенные массы, а другую принадлежащей этим массам.

Элементы внутренней энергии, энтропии и т.д., соответствующие элементу поверхности Ds , обозначим через $D\epsilon^s$, DS^s , Dm_1^s , а соответствующие элементу объема Dv – через $D\epsilon^v$, DS^v , Dm_1^v . Воспользуемся также символами Dm^s или ΓDs и Dm^v или γDv для обозначения полных количеств вещества, относящихся к элементам Ds и Dv соответственно. Таким образом,

$$Dm^s = \Gamma Ds = Dm_1^s, \quad (597)$$

$$Dm^v = \gamma Dv = Dm_1^v. \quad (598)$$

Часть энергии, обусловленную силой тяготения, также следует разделить на две части, одна из которых связана с элементами Dm^s , а другая – с элементами Dm^v . Полная величина вариации энергии системы дается выражением:

$$\delta \int D\epsilon^v + \delta \int D\epsilon^s + \delta \int gz Dm^v + \delta \int gz Dm^s, \quad (599)$$

где z – высоту элемента над некоторой фиксированной горизонтальной плоскостью.

... Если затем подставить вместо $\delta D\epsilon^v$, $\delta D\epsilon^s$, δDm^v , δDm^s их выражения из уравнений (13), (497), (597), (598) [2], то получим условие равновесия по отношению к обратимым изменениям внутреннего состояния системы

$$\begin{aligned} & \int T \delta DS^v - \int P \delta Dv + \int \mu_1 \delta Dm_1^v + \int T \delta DS^s + \\ & + \int \sigma \delta Ds + \int \mu_1 \delta Dm_1^s + \int g \delta z Dm^v + \\ & + \int gz \delta Dm_1^v + \int g \delta z Dm^s + \int gz \delta Dm_1^s \end{aligned} \quad (600)$$

... Но прежде чем рассматривать эти уравнения связей более подробно, можно подразделить условие равновесия (600) на три:

$$\int T \delta DS^v + \int T \delta DS^s = 0, \quad (601)$$

$$-\int P \delta Dv + \int \sigma \delta Ds + \int g \delta z Dm^v + \int g \delta z Dm^s = 0, \quad (602)$$

$$\begin{aligned} & \int \mu_1 \delta Dm_1^v + \int \mu_1 \delta Dm_1^s + \\ & + \int gz \delta Dm_1^v + \int gz \delta Dm_1^s = 0. \end{aligned} \quad (603)$$

Вариации, входящие в любое одно из трех условий, очевидно, не зависят от тех, которые входят в два других. Поэтому уравнения связей будут относиться к каждому из этих трех условий от-

дельно. Вариации в уравнении (601) подчинены условию, что энтропия всей системы должна оставаться постоянной. Чтобы удовлетворить условию (601), ограниченному таким образом, необходимо и достаточно, чтобы во всей системе было $T = \text{const}$ (605), что есть условие теплового равновесия.

В условии (603) вариации, относящиеся к любому компоненту, необходимо положить равными нулю в любой части системы.... То же самое справедливо для уравнений связи, которые имеют вид:

$$\int \delta Dm_1^v + \int \delta Dm_1^s = 0. \quad (616)$$

Чтобы удовлетворить условию (603), подчиненному этим уравнениям связей, необходимо и достаточно, чтобы каждое из условий

$$\mu_1 + gz M_1 / V_m = \mu_1 + gpz = \text{const}, \quad (617)''$$

что эквивалентно $\mu(h) = \mu(h=0) + Mgh$.

“Условия механического равновесия, относящиеся к возможной деформации системы, содержатся в уравнении (602), которое также может быть записано в виде

$$-\int P \delta Dv + \int \sigma \delta Ds + \int g \gamma \delta z Dv + \int g \Gamma \delta z Ds = 0. \quad (606)$$

Это условие имеет такой же вид, как если бы различные жидкости были отделены друг от друга тяжелыми упругими мембранами (№ 1), не обладающими жесткостью, которые имеют в каждой точке одинаковое натяжение для всех направлений в плоскости их поверхности. ... Величины, к которым относится знак δ в (606), связаны исключительно с положением и размерами элементов объема и поверхности (№ 2), на которые разделена система.... По отношению к любому из объемов, на которые система разделена поверхностями разрыва, можно написать $\int P \delta Dv = \delta \int P Dv - \int \delta P Dv$. Но очевидно, что $\delta \int P Dv = \int P \delta N Ds$, где второй интеграл берется по поверхности разрыва, окружающей рассматриваемый объем, а δN обозначает нормальную составляющую перемещения некоторого элемента поверхности, отсчитываемую в наружном направлении. Следовательно, $\int P \delta Dv = \int P \delta N Ds - \int \delta P Dv$. Так как это уравнение справедливо для каждого отдельного объема, на которые разделена система, то для всей системы мы можем написать

$$\int P \delta Dv = \int (p' - p'') \delta N Ds - \int \delta P Dv, \quad (609)$$

(№ 3), где p' и p'' обозначают давления на противоположных сторонах элемента Ds , а δN отсчитываются по направлению к стороне, отмеченной

двумя штрихами. Далее, для каждой отдельно взятой поверхности разрыва имеем

$$\int \sigma \delta Ds = \delta \int \sigma Ds - \int \delta \sigma Ds$$

и

$$\delta \int \sigma Ds = \int \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + \int \sigma \delta T Dl,$$

где c_1 и c_2 обозначают главные кривизны поверхности (№ 4), Dl – элемент периметра поверхности, а δT – составляющая перемещения этого элемента, которая лежит в плоскости поверхности и перпендикулярна к периметру. Следовательно, для всей системы имеем

$$\int \sigma \delta Ds = \int \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + \int \sum (\sigma \delta T) Dl - \int \delta \sigma Ds, \quad (610)$$

где интегрирование по элементам Dl распространяется на все кривые, по которым соприкасаются поверхности разрыва, а знак \sum обозначает суммирование по отдельным поверхностям, которые соприкасаются на этой кривой. С помощью уравнений (609) и (610) общее условие механического равновесия (606) приводится к виду

$$-\int (p' - p'') \delta N Ds + \int \delta P Dv + \int \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + \int \sum (\sigma \delta T) Dl - \int \delta \sigma Ds + \int g \gamma \delta z Dv + \int g \Gamma \delta z Ds = 0.$$

Переставляя и комбинируя члены, имеем

$$\int (\delta P + g \gamma \delta z) Dv + \int [(p' - p'') \delta N + \sigma (c_1 + c_2) \delta N + g \Gamma \delta z - \delta \sigma] Ds + \int \sum (\sigma \delta T) Dl = 0. \quad (611)$$

Чтобы удовлетворить этому условию, очевидно, необходимо, чтобы коэффициенты при Dv , Ds и Dl были равны нулю по всей системе (№ 5).

Для обращения в нуль коэффициента при Dv необходимо и достаточно, чтобы в каждой из масс, на которые система разделена поверхностями натяжения, давление P было функцией только от z , такой, что $dP/dz = -g\gamma$. (612) (№ 6)

Для обращения в нуль во всех случаях коэффициента при Ds необходимо и достаточно, чтобы он обращался в нуль для нормальных и тангенциальных перемещений поверхности. Для нормальных перемещений можно написать $\delta \sigma = 0$ и $\delta z = \cos \theta \delta N$, где θ обозначает угол, образуемый нормалью с вертикальной прямой. Первое условие поэтому дает уравнение (№ 7):

$$p' - p'' = \sigma (c_1 + c_2) + g \Gamma \cos \theta, \quad (613)$$

которое должно быть справедливым в любой точке на каждой поверхности разрыва. Условие для

тангенциальных перемещений показывает, что на каждой поверхности натяжение σ является функцией только z , такой, что (№ 8):

$$d\sigma/dz = g\Gamma. \quad (614)''$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibbs J.W.* // Trans. Connect. Acad., 1877–1878. V. 3. P. 343–524.
2. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.*, Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018)
4. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 663.
5. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
7. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
8. *Guggenheim E.A.* Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physics, 5th edition. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1967.
9. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
10. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
11. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
12. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
14. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
15. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117.
16. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. № 34, 35.
17. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с. (*Fisher M.E.* The Nature of Critical Points. Univer. Colorado Press. Boulder, Colorado. 1965.)
18. *Бэксстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с. (*Baxter R.J.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. Academic Press. London. 1982)
19. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
20. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с. (*Haase R.* Thermodynamik der Irreversible Prozesse. Darmstadt. Dr. Dierrich Steinkopff Verlag. 1963)
21. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

22. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
23. *Михайлов И.Г., Соловьев В.Д., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 515 с.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
25. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука. 1970. Т. 1. 492 с.
26. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ. Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
27. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
28. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. С. 1.
29. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
30. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. М.: Химия, 1990. 430 с.
31. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. С. 1.
32. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
33. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
34. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Журн. физ. химии. 2020 Т. 94. № 12. С. 1889.
35. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.