

УДК 544.3:621.762

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

О термодинамической трактовке давления Лапласа

Представлено выведенное с использованием термодинамического метода Дж. В. Гиббса выражение давления Лапласа и обоснованы области его корректного применения. Показано, что выражение может быть использовано только применительно к макрообъектам для описания поверхностей с постоянным значением кривизны, а именно: сферической, цилиндрической и плоской, но не для описания нанодисперсных систем, а также поверхностей с переменными значениями кривизны.

Ключевые слова: давление Лапласа, термодинамика, консолидация.

ВВЕДЕНИЕ

Величина давления Лапласа определяется произведением поверхностного натяжения и кривизны межфазной поверхности [1]. Несмотря на столь простое выражение в опубликованной литературе существует неоднозначная его трактовка и применение. В этом выражении наряду с поверхностным натяжением используют свободную поверхностную энергию [2, 3]. Его применяют для нанодисперсных систем, для описания движущих сил консолидации частиц [4], при этом вводится понятие “эффективного давления Лапласа”, которое требует ясной физической интерпретации. В связи с вышеизложенным возникла необходимость, исходя из основных принципов термодинамики, дать вывод выражения давления Лапласа и, принимая во внимание полученные результаты, обосновать область его корректного применения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Выражение давления Лапласа методом термодинамического исследования было получено авторами [5], которые для этой цели использовали полный дифференциал свободной энергии Гельмгольца. Авторы [5] применили упрощенный метод исследования, который не позволяет определить границы применимости полученного выражения. Кроме того, в полученное выражение входит не поверхностное натяжение, а свободная поверхностная энергия, которая во многокомпонентных системах не равна поверхностному натяжению. Для решения поставленной задачи необходимо использовать более универсальный метод — виртуальных изменений параметров системы в состоянии ее равновесия.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, при этом фаза 2 находится внутри фазы 1 и ограничена произвольной замкнутой поверхностью S_{12} . Фазы 1 и 2 могут быть твердыми, жидкими или газообразными и составлять различные комбинации при условии, что при этом имеется межфазная поверхность S_{12} . На систему накладываем следующие ограничения:

$$T_1 = T_2 = T_{12} = T = \text{const}; \quad (1)$$

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, 2010

$$\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_{12} = \vartheta = \text{const}; \quad (2)$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{const}; \quad (3)$$

$$m_1 + m_2 + m_{12} = m = \text{const}, \quad (4)$$

где T — температура; ϑ — энтропия; V — объем; m — количество компонента; индексы 1, 2 и 12 указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

Для простоты изложения принимаем, что система однокомпонентна. Ограничение (1) свидетельствует о том, что в системе отсутствуют температурные градиенты. Ограничения (2) и (3) определяют условия взаимодействия системы с внешней средой. Постоянство энтропии свидетельствует о термической изоляции системы, а постоянство объема — о механической. Ограничение (4) указывает на то, что система не обменивается массой с внешней средой. В этих условиях термодинамическим потенциалом системы является внутренняя энергия U . Для рассматриваемой системы имеем

$$U = U_v + U_s; \quad (5)$$

$$U_v = T\vartheta_v - PV + m_v\mu; \quad (6)$$

$$U_s = T\vartheta_s + \gamma S + m_s\mu, \quad (7)$$

где P — давление; μ — химический потенциал; γ — поверхностное натяжение; S — площадь межфазной поверхности; индексы v и s указывают на принадлежность обозначенных ими величин соответственно к объемной и поверхностной фазам.

В состоянии равновесия внутренняя энергия системы имеет минимальное значение и при любых ее виртуальных изменениях в области близкой к равновесию равна нулю, т. е.

$$\delta U = T_1\delta\vartheta_1 + T_2\delta\vartheta_2 + T_{12}\delta\vartheta_{12} - P_1\delta V_1 - P_2\delta V_2 - V_1\delta P_1 - V_2\delta P_2 + \gamma_{12}\delta S_{12} + S_{12}\delta\gamma_{12} + m_1\delta\mu_1 + m_2\delta\mu_2 + m_{12}\delta\mu_{12} + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \mu_{12}\delta m_{12} = 0. \quad (8)$$

Для рассматриваемой системы принимаем, что в состоянии равновесия химические потенциалы в фазах 1, 2 и на межфазной поверхности S_{12} равны, т. е.

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_{12} = \mu = \text{const}. \quad (9)$$

Из выражения (9) с учетом ограничения (1) следует, что для макрофаз при виртуальном изменении межфазной поверхности δS_{12} давление $P_1 = \text{const}$, $P_2 = \text{const}$, а также $\gamma_{12} = \text{const}$. Только при этих условиях и ограничении (1) выполняется равенство (9).

С учетом изложенного выше выражение (8) принимает вид

$$\delta U = T_1\delta\vartheta_1 + T_2\delta\vartheta_2 + T_{12}\delta\vartheta_{12} - P_1\delta V_1 - P_2\delta V_2 + \gamma_{12}\delta S_{12} + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \mu_{12}\delta m_{12} = 0. \quad (10)$$

В выражении (10) первые три слагаемых определяют условие термического равновесия системы, следующие три — механического равновесия и последние — химического равновесия в системе. Эти условия являются независимыми, их можно записать следующим образом:

$$T_1\delta\vartheta_1 + T_2\delta\vartheta_2 + T_{12}\delta\vartheta_{12} = 0; \quad (11a)$$

$$-P_1\delta V_1 - P_2\delta V_2 + \gamma_{12}\delta S_{12} = 0; \quad (11б)$$

$$\mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \mu_{12}\delta m_{12} = 0. \quad (11в)$$

Ограничение (2) и постоянство температуры в объеме системы гарантируют выполнение условия (11а), ограничения (4) и (9) обеспечивают выполнение условия (11б). Условие (11б) преобразуем следующим образом. Согласно ограничению (3), $\delta V_1 = -\delta V_2$, поэтому из (11б) находим

$$P_2 - P_1 = \gamma_{12} \frac{\delta S_{12}}{\delta V_2}.$$

Из дифференциальной геометрии известно, что $\frac{\delta S}{\delta V} = K = R_1^{-1} + R_2^{-1}$, где K — кривизна поверхности; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны в данной точке. С учетом этой зависимости получаем

$$\Delta P = \gamma_{12} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (12)$$

Выражение (12) представляет известную зависимость давления Лапласа от величины поверхностного натяжения и кривизны межфазной поверхности. Оно может быть получено и для многокомпонентной системы, при этом необходимо наложить дополнительное ограничение — система должна состоять из независимых компонентов. Выражение справедливо только с учетом ограничений и допущений, принятых при его выводе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Согласно проведенному термодинамическому исследованию, в выражении (12) использовано поверхностное натяжение, а не свободная поверхностная энергия. При выводе выражения (12) применен термодинамический метод Гиббса, разработанный для макрообъектов, поэтому выражение в наноразмерной области является некорректным. В термодинамике наносистем появляется новый независимый параметр — размер наночастицы r [6], от которого зависят химический потенциал, поверхностное натяжение, термодинамические функции. В связи с этим ограничение (9) не может быть распространено на нанодисперсные системы, оно справедливо только для макрообъектов, следовательно, область применения выражения (12) ограничивается исключительно макросистемами.

В выражении давления Лапласа содержится противоречие. Выражение (12) описывает давление в точке криволинейной поверхности, что противоречит физической сущности самого понятия давления, которое является интегральной характеристикой и имеет смысл только применительно к определенной площади поверхности или в объеме тела. В связи с этим выражение (12) корректно может быть применено только для описания поверхности с постоянной кривизной K , т. е. сферической, цилиндрической или плоской. Для плоской поверхности давление Лапласа равно нулю, поэтому иногда его интерпретируют как избыточное давление, создаваемое криволинейной поверхностью. Исходя из вышеизложенного, применение выражения (12) для произвольной криволинейной поверхности ($K \neq \text{const}$) является некорректным.

В опубликованной литературе [4, 7] давление Лапласа используют для описания движущей силы процесса консолидации частиц. В силу указанного выше противоречия при использовании выражения (12) для описания давления в полости, образованной несколькими частицами, в зависимости от геометрической формы полости на разных ее участках можно получить различные сочетания значений давления Лапласа — положительные, отрицательные, нулевые. Чтобы применить давление Лапласа для полостей произвольной геометрической формы, авторы вводят так называемое “эффективное давление Лапласа”, что не снимает вышеуказанное противоречие, при этом не представляется возможным дать ясное физическое толкование указанного понятия.

По нашему мнению, в некоторых феноменологических моделях для описания консолидации частиц целесообразно воспользоваться выражением давления усадки P_{sh} [8], которое является интегральной характеристикой всего ансамбля частиц и лишено противоречия, присущего выражению для давления Лапласа:

$$P_{sh} = \frac{1}{3}(2g\gamma_{12} - \gamma_{11}) \frac{\partial S_{11}}{\partial V},$$

где g — коэффициент, учитывающий изменение контактной и межфазной площади частиц; γ_{11} и γ_{12} — поверхностные натяжения соответственно на контактной и межфазной поверхностях частиц; S_{11} — площадь контактной поверхности.

Это выражение легко преобразуется к виду [8]

$$P_{sh} = k(2g\gamma_{12} - \gamma_{11}) \frac{1}{r} \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} \Phi(u),$$

где r — размер частиц; u — содержание газообразной фазы, выраженное в долях; k — коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частиц и полостей, образованных частицами; $\Phi(u)$ — безразмерный параметр.

ВЫВОДЫ

Выражение давления Лапласа корректно может быть использовано только применительно к макрообъектам для описания поверхностей с постоянным значением кривизны, а именно: сферической, цилиндрической и плоской. Применение полученного выражения для описания нанодисперсных систем, а также поверхностей с переменными значениями кривизны является некорректным.

Наведено отриманий з використанням термодинамічного методу Дж. В. Гіббса вираз тиску Лапласа і обґрунтовано галузі його коректного застосування. Показано, що вираз може бути використаний тільки стосовно макрооб'єктів для опису поверхонь з постійним значенням кривини, тобто сферичної, циліндричної та плоскої, але не для опису нанодисперсних систем, а також поверхонь зі змінними значеннями кривини.

Ключові слова: тиск Лапласа, термодинаміка, консолидація.

An equation of the Laplace pressure derived using the Gibbs thermodynamic method have been discussed and the correct applications of the equation have been substantiated. It has been shown that the expression is applicable only to macrovolumes for the description of surfaces with a constant curvature, namely, spherical, cylindrical, and plane, but not to the description of nanodispersed systems and surfaces with variable curvature.

Key words: Laplace pressure, thermodynamics, consolidation.

1. *Физическая энциклопедия*: В 5 т. Т. 2. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — 703 с.
2. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз. — М.: Металлургия. — 1978. — 176 с.
3. *Бочечка А. А., Назарчук С. Н., Гаврилова В. С. и др.* Анализ движущих сил процесса спекания алмазных порошков микро- и нанодиапазонов при высоком давлении // *Сверхтв. материалы*. — 2009. — № 5. — С. 12—21.
4. *Olevsky E. A.* Theory of sintering: from discrete to continuum // *Mater. Sci. Eng. R.* — 1998. — **23**. — P. 41—100.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. — М.-Л.: Гостехиздат, 1951. — 479 с.
6. *Лисовский А. Ф.* Некоторые особенности термодинамического исследования систем, состоящих из малых объектов // *Материаловедение*. — 2008. — № 7. — С. 2—6.
7. *Скорород В. В., Олевский Е. А., Штерн М. Б.* Континуальная теория спекания. I. Феноменологическая модель // *Порошк. металлургия*. — 1993. — № 1. — С. 22—27.
8. *Lisovsky A. F.* Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // *Sci. Sintering*. — 2002. — **34**, N 2. — P. 135—142.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 22.10.09