

宏观接触角与亚宏观接触角

——兼评一种接触角的分子理论

朱如曾

(中国科学院力学研究所,北京 100080)

摘要 本文对固-液接触问题提出宏观液面、宏观接触角和亚宏观液面、亚宏观接触角的概念,给出亚宏观接触角的近似公式;并指出,由于忽视了上述概念之间的区别,一种流行的接触角的分子理论所给出关于宏观接触角的定量公式并不正确;不过在凝聚力与附着力成比例条件下,该公式关于润湿与否的定性结果还是适用的。

关键词 宏观液面;亚宏观液面;宏观接触角;亚宏观接触角;润湿性

分类号 O552.4.42

1 引言

关于液-固接触角问题,文[1]在不考虑温度重力影响,忽略蒸气作用并取斥力为刚性斥力的假定下用液体内的分子间力产生的胁强来表示表面张力 T_b 和附着层张力 T_a (实际是排斥力,故 T_a 为负数),并利用接触角顶点附近小液块的平衡条件给出了接触角 θ 的表示式

$$\cos \theta = -T_a/T_b \quad (1)$$

文[2,3]在与文[1]同样的假定下应用能量分析方法给出用附着层加权平均内聚力

$$\bar{f}_{ii}^a = \int_0^e \xi f_{ii}(\xi) d\xi / \int_0^e \xi d\xi \quad (2)$$

和加权平均附着力

$$\bar{f}_{si}^a = \int_0^e \xi f_{si}(\xi) d\xi / \int_0^e \xi d\xi \quad (3)$$

来表示 T_b 和 T_a 的公式,代入(1)得到

$$\cos \theta = 2(\bar{f}_{si}^a - \bar{f}_{ii}^a/2) / \bar{f}_{ii}^a \quad (4)$$

文[4]则大大地简化了文[2,3]的推导,并使物理图象更为清晰。(2)和(3)式中的 $f_{si}(\xi)$ 和 $f_{ii}(\xi)$ 分别为 ξ 处的附着力和凝聚力,而 ξ 表示液体分子与固-液界面的距离。附着力总是垂直于固-液界面而指向固体内部,且大小只与 ξ 有关;在附着层和表面层中,除附着层和表面层的公共区域外,凝聚力垂直于固液界面,而指向液体内部,其大小只与 ξ 有关^[2]。文[5,6]还讨论了表面张力的意义及附着层分子数密度与润湿性之间的关系。

上述诸文献纠正了流行的一种“能量”观点^[7-9]:凝聚力大于附着力则 $\theta > \pi/2$,凝聚力小于附着力则 $\theta < \pi/2$,并指出其错误根源在于当从液体内部向附着层移送一个液体分子而保持其余液体分子的环境不变时,传统观点把这个分子前后所处两个位置处势的变化,混同于整个固-液系统势能的总变化^[4]。

然而在中外教科书中历来还流行着另一种润湿性的分子理论^[10-12],该理论提出了如下的法则A和法则B。

法则A 在液面与固壁交界处一个液体分子所受凝聚力和附着力的合力必须垂直于液面,由此决定液面在该处的方向。

法则B 该方向与固壁之间的夹角即为接触角。

文[12]将法则A和B发展为一种定量形式,其摘要如下:

接触角问题是二维问题,将固体平面上液滴的气、液、固三态交点O附近的界面画在图1中,A为气液界面上一点,OA为直线*,虚

* 此处已忽略宏观液体或液滴必然具有的远小于 e^{-1} 的“宏观曲率” k ——笔者。

线圈为液体分子的作用球. 设 E_i 、 E_l 和 E_s 分

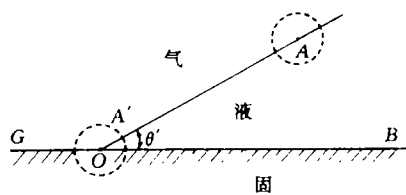


图1

别为一个液体分子完全在液体中, 气体中和固体中的能量; A 处分子能量为 $(1/2)E_i + (1/2) \cdot E_l$; O 球有一半在固体中, $\theta/2\pi$ 部分在液体中, $\pi - \theta/2\pi$ 部分在气体中, 故能量为 $(1/2) \cdot E_s + (\theta/2\pi)E_l + (1/2)E_i - (\theta/2)E_i$. 平衡时, A 点与 O 点分子的能量应相等(法则 A 要求分子能量相等), 所以

$$\frac{1}{2}E_i + \frac{1}{2}E_l = \frac{1}{2}E_s + \frac{\theta}{2\pi}E_l + \frac{1}{2}E_i - \frac{\theta}{2\pi}E_i \quad (5)$$

解得
$$\theta' = \frac{E_l - E_s}{E_l - E_i} \pi \quad (6)$$

如果可忽略气态分子的相互作用能, 则 $E_i = 0$, 于是式(6)化为

$$\theta' = (1 - E_s/E_l)\pi \quad (6')$$

显然此式有意义的范围是

$$0 \leq E_s/E_l \leq 1 \quad (7)$$

现在我们面临二个接触角的定量公式(4)和(6'). 本文将表明, 这两个公式并不恒等. 为了弄清哪个公式正确, 本文将证明平衡液面的非线性性质, 提出宏观液面、宏观接触角和亚宏观液面、亚宏观接触角的概念; 表明公式(4)正确地表示了通常所观察到的宏观接触角, 法则 A 和 B 只能决定通常观察不到的亚宏观接触角; 公式(6')只能作为亚宏观接触角的线性近似公式, 在内聚力和附着力成比例的情况下, 该公式关于润湿与否的定性结果还是适用的.

下面的讨论将采用文[1]—文[12]共同的假定: 分子斥力半径远小于引力半径, 并忽略温度效应.

2 两个接触角公式不恒等

为了证明公式(4)和(6')不恒等, 只要讨论特殊情况, 即 $f_{il}(\xi)$ 与 $f_{sl}(\xi)$ 成比例的情况

$$f_{sl}(\xi) / f_{il}(\xi) = k \quad (8)$$

此处
$$1 \geq k \geq 0 \quad (9)$$

于是
$$E_s/E_l = k \quad (10)$$

显然条件(9)与(7)一致. 将(10)代入(6')式得

$$\cos \theta' = \cos(1-k)\pi \quad (11)$$

在条件(8)下, (4)化为

$$\cos \theta = 2k - 1$$

当 $k > 1$ 时, 公式(12)无意义, 此时液体在固体表面无限扩展. 在图2中, 实线表示(11)式, 虚线表示(12)式. 显然, 除 $k = 0, 1/2, 1$, 即 $\theta = \pi, \pi/2, 0$ 外, $\theta \neq \theta'$, 那么究竟哪一个公式对呢?

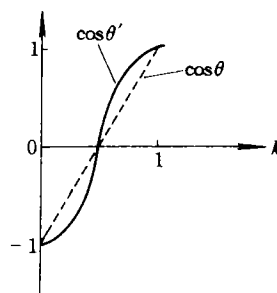


图2

3 平衡液面的非线性性质

这里“液面的非线性”是指忽略了宏观曲率 k 之后, 平衡液面仍然非线性, 即图1中液面 OA 不应是直线. 下面论证之.

首先文[12]用了如下未经证明的假设 C:
假设 C 当忽略宏观曲率时, 液面 OA 是

* 此处已约定 O 球和 A 球的半径都取为 e , 即使实际上 A 球半径小于 e , 也可取为 e . ——笔者.

直线段.

下面证明假设 C 不能恒成立.
考虑满足如下关系的情况

$$f_{ii}(\xi) = (4/3)f_{si}(\xi) \quad (13)$$

显然 (13) 给出

$$E_L = (4/3)E_S \quad (14)$$

此式又显然满足条件 (7). 将式 (14) 代入式 (6') 得平衡角 θ' 为

$$\theta' = \pi/4 \quad (15)$$

现在考察 O 点分子所受分子引力 F_0 与 OA' 的夹角, 如图 3 所示. 由于假设 C, 液体部分对应角区 $\angle A'OB = \pi/4$. 将固体部分分为四个相等的角区:

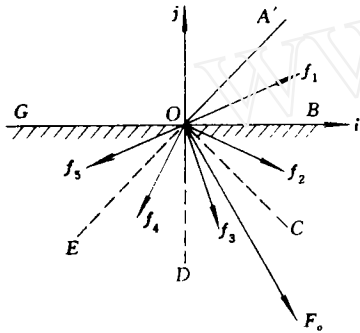


图 3

$$\begin{aligned} \angle BOC = \angle COD = \angle DOE = \angle EOG \\ = \pi/4 \end{aligned}$$

设液、固两部分这五个角区内的分子对 F_0 的贡献分别为 f_1, f_2, f_3, f_4, f_5 . 它们分别沿对应角区的角平分线方向. 由 (13) 式可知

$$(3/4)|f_1| = |f_2| = |f_3| = |f_4| = |f_5| \quad (16)$$

在图示 (\hat{i}, \hat{j}) 平面上求得

$$\begin{aligned} F_0 = \sum_{i=1}^5 f_i = |f_1| \left[\hat{i} \cos \frac{\pi}{8} - \hat{j} \left(\frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{8} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{2} \sin \frac{3}{8} \pi \right) \right] \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \cos(F_0, \vec{OA}') = \frac{(F_0 \cdot \vec{OA}')}{|F_0| |\vec{OA}'|} = \frac{(\hat{i} + \hat{j}) \cdot F_0}{\sqrt{2} |F_0|} \\ = 0.25 \end{aligned}$$

$$\text{得 } \angle(F_0, \vec{OA}') = 104.5^\circ \quad (17)$$

这表示 F_0 不与液面 OA' 垂直, 故此时液面不能平衡, 即式 (15) 所示 $\theta' = \pi/4$ 并不是平衡角. 这就否定了假设 C, 从而当忽略宏观曲率时, 平衡液面一般为非线性.

4 两种接触角和两种平衡液面的概念

在图 4 中, 设 A 与固液界面 GB 的距离 h

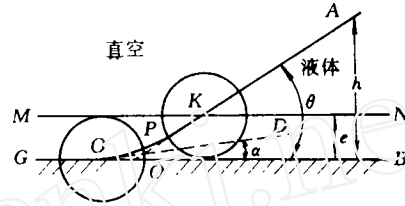


图 4

远大于附着层厚度 e . 上节已表明, 作为真实的液面, OA 应先画为曲线 (直线是其特殊情况). 设 \widehat{OA} 在 O 点的切线 OD 与 GB 的夹角为 α , 那么 α 是否就是通常所说的“接触角”呢? 不是, 分析如下: 设 \widehat{OA} 交附着层与内部液体的界线 MN 于 K 点, 则以 K 为中心的分子作用球刚好与 GB 相切. 设 K 圆交 \widehat{OA} 于 P 点. 显然, PA 必须处处等曲率 (k), 才能保证线段 KA 上各点所受的引力与 KA 的法线平行. 由于 $k \leq 1/h \ll 1/e$, 故 k 属“宏观曲率”, 应忽略, 所以 PA 为直线. 因此 \widehat{OA} 仅在 \widehat{OP} 段有曲率不为零的可能性. 延长 AP 交 GB 于 O' , 并记 $\angle AO'B$ 为 θ . 宏观上, e 被视为零, 因此 O 和 O' 不能分辨, 所以宏观上无从测定 α . 但因 $O'A \gg e$, 所以宏观上可观察到 $\angle AO'B$, 这就是通常所谓的“接触角”, 也可称为“宏观接触角”, 以区别于 α . 显然, α 只在可分辨的尺度比 e 小, 但又远比分子斥力半径大时才有意义, 故可称 α 为“亚宏观接触角”. 可称 OA 为“宏观液面”, \widehat{OPA} 为“亚宏观液面”; 前者是平面, 但因在接触顶点附近偏离了真实液面, 故不等势, 后者等势, 但往往不是平面.

5 宏观接触角的正确公式和亚宏观接触角的近似公式

在公式 (1) 中, T_a 和 T_b 只在附着层和表面

层中公共区域(C区)之外才有意义,公式(1)表示接触角顶点附近小液块的平衡条件,这一条件与C区形状(如图4中 \widehat{OPK} 的形状)无关.所以来自式(1)的式(4)给出的 θ 是 T_b 与固壁之间的夹角,即真正的宏观接触角,故式(4)是正确的.

十分明显,法则B所决定的是亚宏观接触角 α ,而不是通常宏观所观察到的接触角 θ .

由于式(6')并不单纯来自法则A和B,还来自错误的假设C.故式(6')给出的 θ' 既不是宏观接触角 θ ,又不是亚宏观接触角 α .

但是 θ' 可以作为 α 的线性近似公式,理由如下:

在图4中,用 \widehat{OPK} 在O点的切线OD代替弧 \widehat{OPK} ,于是可写出与式(5)一样的方程,只是 θ' 换成了 α 而已,因此式(6')给出

$$\alpha \approx (1 - E_s/E_v)\pi = \theta' \quad (18)$$

条件式(8)下的公式(11)给出

$$\alpha \approx (1 - k)\pi = \theta' \quad (19)$$

此外,条件(8)下作出的图2还告诉我们:

1 对润湿情况($1 \geq k > 1/2$),有 $0 \leq \theta' < \theta < \pi/2$,这表明,液面在它和固壁交界处(O点)是凹的(如图4所示 \widehat{OPK});对不润湿情况($1/2 > k \geq 0$),有 $\pi \geq \theta' > \theta > \pi/2$,这表明,液面在O点处是凸的(在图4中将“真空”和“液体”二

名词对换,并将 θ 和 α 分别换成 $\pi - \theta$ 和 $\pi - \alpha$ 即可表示这种情况).

2 θ 和 θ' (即线性近似下的 α)同为锐角或钝角,故都可以用来作润湿与否的定性判断.

3 当 $k=0, 1/2, 1$ 时, $\theta'=\theta$.这是因为此时宏观液面与亚宏观液面重合,即文[12]的假设C刚好成立.

6 参考文献

- 1 黄昆.表面张力.物理通报,1953(4):155.
- 2 朱如曾,钱尚武.附着力、内聚力、有效内聚力与润湿性.大学物理,1985,4(12):7.
- 3 朱如曾.润湿性判据和液体分子的逸出功.大学物理,1992,11(5):25.
- 4 朱如曾.润湿性判据的直接推导.力学与实践,1992,14(6):14.
- 5 朱如曾.关于表面张力的定义.物理通报,1991,(5):10.
- 6 朱如曾.浸润性与附着层分子数密度的关系.物理通报,1992,(10):5.
- 7 顾建中.普通物理学.分子物理学部分.北京:人民教育出版社,1961.153.
- 8 曹清喜.热学.北京:北京师范大学出版社,1990.270—271.
- 9 肖国屏.热学.北京:高等教育出版社,1989.405.
- 10 P. A. 蒂普勒.物理学(上册).北京:科学出版社,1987.538—539.
- 11 严济慈.普通物理学.台北:台湾正中书局,1962.218—219.
- 12 李平.热学.北京:北京师范大学出版社,1987.340—341.

COMMENTS ON A MOLECULAR THEORY OF CONTACT ANGLE

Zhu Ruzeng

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, China)

Abstract For the problem of Solid-liquid contact, the concepts of macroscopic liquid surface, macro-angle of contact, submacroscopic liquid surface and submacro-angle of contact are suggested, and the approximate formula for submacro-angle of contact is given. It is pointed out that the quantitative formula for macro-angle of contact derived from a prevalent molecular theory of contact angle is incorrect because of its overlooking the differences between the above-mentioned concepts.

Key words macroscopic liquid surface; submacroscopic liquid surface, macro-angle of contact; submacro-angle of contact; soakage