

润湿性判据和液体分子的逸出功

中国科学院力学研究所 朱如曾

摘要 本文对固-液系统, 推导附着层、表面层和内部液体中内聚力场及附着力场的势分布, 给出液体的总势能表示式、润湿性判据和分子逸出功公式. 这一方面为润湿性判据提供了一种物理意义明确的导出方法, 另一方面也纠正了某些书籍在液体分子逸出功问题上的错误概念.

一、引言

笔者等曾在文[1]中否定了传统的润湿性判据[内聚力大于(或小于)附着力, 则液体不润湿(或润湿)固体^[2,3]], 提出并证明了新的润湿性判据: $1/2$ 乘加权平均内聚力 > 1 乘加权平均附着力, 则液体不润湿固体; $1/2$ 乘加权平均内聚力 < 1 乘加权平均附着力, 则液体润湿固体. 这里“ $1/2$ ”和“ 1 ”称为相应力的有效系数. 不过文[1]采用了间接的手段, 特别是在计算从液体内部向附着层移送液体分子的过程中, 液体分子间引力所作的总功时, 采用了可逆分割液体的间接手法. 论证的间接性, 使所得判据中有关系数的物理意义不易被认清. 顺便指出, 某些新近出版的教科书^{[4][5]}仍沿用旧的润湿性判据.

某些教科书^[6]认为, 液体中一个分子的逸出功 A 等于将该分子从内部移到表面所做的功 A_1 , 加上将它从表面移至无穷远处所需作的功 A_2

$$A = A_1 + A_2 = 2 \int_0^{\infty} f_{II}(\xi) d\xi \quad (1)$$

式中, $f_{II}(x)$ 是 x 处的内聚力的大小, 即整个液体对与自由液面相距 x 处的一个液体分子的引力的大小(本文是宏观场理论, 所以引力场、势等都是空间的连续函数; 除接触角顶端附近尺度为附着层厚度 e 的范围以外, 内聚力垂直于自由液面, 指向液体内部, 且只与 x 有关). 其实(1)式并不成立.

本文将从液体中引力场(内聚力场和附着力场)的势分布概念出发, 给出固-液系统的总势能; 由此导

出正确的润湿性判据和逸出功表示式. 使内聚力和附着力有效系数差别的根源清楚地显示出来, 并解释(1)式错误的原因.

二、基本假设和有关符号

忽略重力和分子热运动的影响^[7], 用具有引力的刚球描写液体分子, 用具有引力的刚体描写固体. 于是固-液平衡即为绝对零度下大量刚球分子在刚体外力场中的经典统计平衡, 即准静力学平衡; 平衡条件是势能最低, 所以液体内部无空隙, 其分子数密度用 n 表示. 本文的讨论不能事先假设固-液系统已达平衡状态, 但只考虑液体分子数密度为 n 的均匀状态, 这已足以确定润湿性判据.

设固体对液体分子的引力有效作用距离为 λ_s ; 液体表面层厚度为 λ_b ; 附着层厚度为 $e = \max(\lambda_b, \lambda_s)$.

附着层中的一个液体分子所受到固体的引力称为附着力. 除固体尖角附近尺度为 λ_s 的范围外, 附着力垂直于固-液界面, 并指向固体且只与被考察点与固-液界面的距离 x 有关, 其大小用 $f_{sI}(x)$ 表示(见图1).

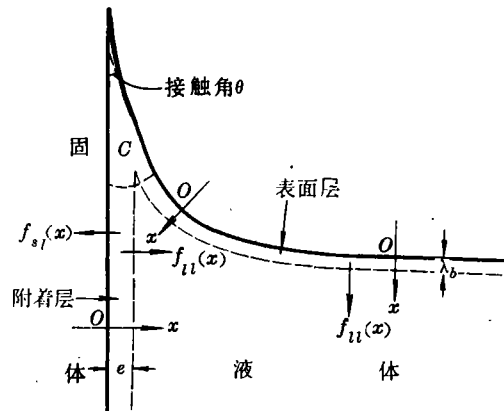


图1 表面层附着层及其中的力

在附着层中, 除接触角顶端和固体尖角附近尺度为 e 的范围 C 外, 液体的内聚力垂直于固-液界面并指向液体内部, 且只依赖于 x . 在本文的基本假设

下, 这种依赖关系与表面层中一样, 由 $f_{II}(x)$ 表示.

下文中, “附着层”和“表面层”均指扣除 C 区以外的附着层和表面层; “内部液体”指扣除表面层, 附着层和 C 区之外的液体. 在表面层和附着层中, x 都取正数, 即 x 坐标轴沿界面内法线方向指向液体内部. 在本文的基本假设下, $f_{II}(x)$ 是 x 的偶函数.

附着层加权平均附着力 \bar{f}_{sl}^a 定义为

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

附着层和表面层加权平均内聚力 \bar{f}_{II}^a 和 \bar{f}_{II}^b 定义为

$$\bar{f}_{II}^a = \int_0^e \xi f_{II}(\xi) d\xi / \int_0^e \xi d\xi = \frac{2}{e^2} \int_0^e \xi f_{II}(\xi) d\xi \quad (3)$$

$$\bar{f}_{II}^b = \int_0^{\lambda_b} \xi f_{II}(\xi) d\xi / \int_0^{\lambda_b} \xi d\xi = \frac{2}{\lambda_b^2} \int_0^{\lambda_b} \xi f_{II}(\xi) d\xi \quad (4)$$

考虑到

$$\int_0^e \xi f_{II}(\xi) d\xi = \int_0^{\lambda_b} \xi f_{II}(\xi) d\xi = \int_0^{\infty} \xi f_{II}(\xi) d\xi$$

所以
$$e^2 \bar{f}_{II}^a = \lambda_b^2 \bar{f}_{II}^b \quad (4')$$

三、液体中引力场的势分布

空间 r 处液体引力场的势 $\varphi_I(r)$ 定义为从无穷远处到 r 处, 引力场 (约定指一个分子所受到的力, 而不是单位质量所受到的力) 的第二类路线积分的相反数. 势 $\varphi_I(r)$ 由两部分贡献组成: $\varphi_{II}(r)$ 是内聚力场的贡献; $\varphi_{sl}(r)$ 是附着力场的贡献. 至于斥力, 由于刚性假设, 分子之间以及液体分子与固体之间不能互相重叠, 故对势无贡献. 显然在附着层、表面层和内部液体中, 势 $\varphi_I(r)$ 只依赖于 x 和 r 所属于的区域. 现分别计算两种势贡献如下:

由定义, 并利用 $f_{II}(x)$ 的偶函数性质得

$$\begin{aligned} \varphi_{II}(r) &= - \int_{-\infty}^x f_{II}(\xi) d\xi \\ &= \begin{cases} - \int_0^{\infty} f_{II}(\xi) d\xi - \int_0^x f_{II}(\xi) d\xi & \text{当 } r \text{ 指附着层} \\ & \text{或表面层内的点} \\ -2 \int_0^x f_{II}(\xi) d\xi & \text{当 } r \text{ 指内部液体中的点} \end{cases} \quad (5) \end{aligned}$$

因为 $\varphi_{sl}(\infty) = 0$ 故

$$\begin{aligned} \varphi_{sl}(r) &= \int_{+\infty}^x f_{sl}(\xi) d\xi \\ &= \begin{cases} \int_{+\infty}^x f_{sl}(\xi) d\xi & \text{当 } r \text{ 指附着层内的点} \\ 0 & \text{当 } r \text{ 指内部液体中的点} \end{cases} \quad (6) \end{aligned}$$

四、系统的总势能

液体分子在作为外力场的附着力场中的势能为

$$V_{sl} = \sum_{i=1}^{N_l} \varphi_{sl}(r_i) \quad (7)$$

这里 N_l 为液体的分子总数, r_i 为第 i 个液体分子的位置矢量. 这 N_l 个液体分子的相互作用势能为

$$V_{II} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_l} \varphi_{II}(r_i) \quad (8)$$

因此, 系统的总势能为

$$V = V_{sl} + V_{II} = \sum_{i=1}^{N_l} \varphi_{sl}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_l} \varphi_{II}(r_i) \quad (9)$$

设 N_o, N_b, N_a, N_c 分别为内部液体、表面层、附着层和 C 区中液体的分子数, (9) 式可改写为

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} \sum_{(N_o)} \varphi_{II}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{(N_a)} \varphi_{II}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{(N_b)} \varphi_{II}(r_i) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{(N_c)} \varphi_{II}(r_i) + \sum_{(N_o)} \varphi_{sl}(r_i) + \sum_{(N_a)} \varphi_{sl}(r_i) \\ &+ \sum_{(N_b)} \varphi_{sl}(r_i) + \sum_{(N_c)} \varphi_{sl}(r_i) \end{aligned}$$

将 (3.1) 式和 (3.2) 式代入上式, 考虑到

$$\sum_{(N_o)} \varphi_{sl}(r_i) = \sum_{(N_b)} \varphi_{sl}(r_i) = 0$$

并记

$$V_c = \frac{1}{2} \sum_{(N_c)} \varphi_{II}(r_i) + \sum_{(N_c)} \varphi_{sl}(r_i)$$

得

$$\begin{aligned} V &= - \int_0^{\infty} f_{II}(\xi) d\xi \cdot N_o - \frac{1}{2} N_a \int_0^{\infty} f_{II}(\xi) d\xi \\ &- \frac{1}{2} \sum_{(N_a)} \int_0^{x_i} f_{II}(\xi) d\xi + \sum_{(N_a)} \int_{+\infty}^{x_i} f_{sl}(\xi) d\xi \\ &- \frac{1}{2} N_b \int_0^{\infty} f_{II}(\xi) d\xi - \frac{1}{2} \sum_{(N_b)} \int_0^{x_i} f_{II}(\xi) d\xi + V_c \quad (10) \end{aligned}$$

上式右边各项中的求和号可用积分代替:

$$- \frac{1}{2} \sum_{(N_a)} \int_0^{x_i} f_{II}(\xi) d\xi = - \frac{S_a}{2} \int_0^e n dx \int_0^x f_{II}(\xi) d\xi$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{S_a}{2} \int_0^c n(e-\xi) f_{ll}(\xi) d\xi \\
 &= -\frac{N_a}{2} \int_0^e f_{ll}(\xi) d\xi + \frac{e}{4} \bar{f}_{ll}^a N_a \quad (11)
 \end{aligned}$$

这里已应用了 \bar{f}_{ll}^a 的定义式(3)。类似地

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \sum_{(N_b)} \int_0^{x_i} f_{ll}(\xi) d\xi &= -\frac{N_b}{2} \int_0^{\lambda_b} f_{ll}(\xi) d\xi \\
 &+ \frac{\lambda_b}{4} N_b \bar{f}_{ll}^b \quad (12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{(N_a)} \int_{+\infty}^{x_i} f_{sl}(\xi) d\xi &= -S_a \int_0^e n dx \int_x^e f_{sl}(\xi) d\xi \\
 &= -\frac{e}{2} \bar{f}_{sl}^a N_a \quad (13)
 \end{aligned}$$

式中 S_a 为固-液接触面积。将(11)~(13)代入(10)式得

$$\begin{aligned}
 V &= -N_l \int_0^\infty f_{ll}(\xi) d\xi + \left[\frac{e}{4} \bar{f}_{ll}^a - \frac{e}{2} \bar{f}_{sl}^a \right] N_a \\
 &+ \frac{\lambda_b}{4} \bar{f}_{ll}^b N_b + \left[V_c + N_c \int_0^\infty f_{ll}(\xi) d\xi \right] \quad (14)
 \end{aligned}$$

式中, 第一项是全部液体分子都假想为处于“内部”环境下时系统的总势能, 第二项是“附着能”, 第三项是表面能, 第四项是接触角“顶点能”。独立变数可取为 $(N_l, N_a, N_b, N_c, V_c)$, 故

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_l} \right)_{N_b, N_a, N_c, V_c} = - \int_0^\infty f_{ll}(\xi) d\xi \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_a} \right)_{N_b, N_l, N_c, V_c} = \frac{e}{4} \bar{f}_{ll}^a - \frac{e}{2} \bar{f}_{sl}^a \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_b} \right)_{N_l, N_a, N_c, V_c} = \frac{\lambda_b}{4} \bar{f}_{ll}^b \quad (17)$$

(15)表示当一个液体引力范围之外的分子进入液体内部而同时不引起 N_b, N_a, N_c 和 V_c 变化时液体总势能的变化。类似地, (16)和(17)的意义也是明确的。由于 C 区与附着层及表面层大小之比近乎线与面之比, 即 $N_c/N_a \ll 1, N_c/N_b \ll 1$, 所以如果我们约定把公式(15)~(17)中三个偏导数理解为如下意义的“物理偏导数”, 即定义

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_\mu} \right)_{\dots} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta N_\mu} \right)_{\dots}, \mu = l, b, a.$$

并规定 ΔN_μ 为满足条件 $|\Delta N_\mu| \gg N_c$ 的尽可能小的整数, 那么求偏导数时, 是否保持 N_c 和 V_c 不变, 对结果便没有影响, 于是公式(15)~(17)左边各偏导数符号的右下标 N_c, V_c 便可省去。下文凡下标中不出现 N_c 和 V_c 的, 均指上述“物理偏导数”。

五、润湿性判据

根据势能最低原理, 并利用(16)和(17)式得出,

$$\text{若 } \bar{f}_{sl}^a < \frac{1}{2} \bar{f}_{ll}^a, \text{ 即 } \left(\frac{\partial V}{\partial N_a} \right)_{N_l, N_b} > 0 \quad (18)$$

则附着层中分子有回到内部液体中去的趋势, 故液体不润湿固体; 如果

$$\bar{f}_{sl}^a > \frac{1}{2} \bar{f}_{ll}^a, \text{ 即 } \left(\frac{\partial V}{\partial N_a} \right)_{N_l, N_b} < 0 \quad (19)$$

则液体润湿固体。显然, 润湿性判据中附着力和内聚力有效系数之比即为(16)式右边二项系数的绝对值之比。

定量来看, 表面张力 T_b 和附着层张力 T_a 分别为

$$\begin{aligned}
 T_b &= \left(\frac{\partial V}{\partial S_b} \right)_{S_a, N_l} = n \lambda_b \left(\frac{\partial V}{\partial N_b} \right)_{N_l, N_a} \\
 &= \frac{n \lambda_b^2}{4} \bar{f}_{ll}^b \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_a &= \left(\frac{\partial V}{\partial S_a} \right)_{N_l, S_b} = n e \left(\frac{\partial V}{\partial N_a} \right)_{N_l, N_b} \\
 &= \frac{n e^2}{2} \left(\frac{1}{2} \bar{f}_{ll}^a - \bar{f}_{sl}^a \right) \quad (21)
 \end{aligned}$$

式中 S_b 为液体表面积。

从(21)式可见, 当(18)成立时, $T_a > 0$, 附着层确有收缩力; 当(19)成立时, $T_a < 0$, 附着层有扩张力。

现在用势能最低原理求平衡接触角 θ 。按照变分法

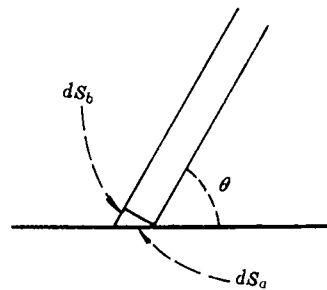


图2

(下转20页)

“论证熵和熵增加原理的一个方法”中的一个问题

厦门大学 严子凌

摘要 本文指出“论证熵和熵增加原理的一个方法”一文中的欠缺，并对此作了补充，使之更为完整。

文献[1]提出一个方法，撇开卡诺定理直接用热力学第二定律的开尔文表述来论证熵和熵增加原理。这是一种有益的尝试，有助于学生对熵概念的进一步理解。但论证中存在一个问题，即始终没有提到热力学绝对温度。这样就有概念上的含糊。

事实上，论证熵和熵增加原理时，总要涉及到热力学温度的概念。而文献[1]直接应用理想气体物态方程 $pV = \nu RT$ 中的 T ，未指明它究竟是热力学温标的温度还是理想气温标的温度。如果 T 是指热力学温度，那么这种论证要依靠别的方法引进热力学温度，论证本身就不够完善；特别是论证中要撇开卡诺定理，而热力学温度一般又是从卡诺定理引进的。如果 T 是指理想气体温度，那么文献[1]所引进的熵函数就有些含糊。因为熵的定义式 $dS = dQ/T$ 中的 T 应是热力学绝对温度。总之，论证熵和熵增加原理时，不应忽视热力学温度这一基本而重要的物理概念。

撇开卡诺定理直接用热力学第二定律的开尔文表述来论证熵和熵增加原理是可行的，文献[1]作此论证思路正确。不过要撇开卡诺定理，就应该说明论证中所用的热力学绝对温度是如何引进的。

完整的论证应是先设 $pV = \nu RT$ 中的 T 表示理想气体温度，待得任意系统的任意循环过程存在(符号同文献[1])

$$\oint_{FE} \frac{dQ}{T} = - \oint_{单} \frac{dQ'}{T} = 0 \quad (1)$$

后，再来讨论 T 。下文将作此讨论。

既然通过控制单原子分子理想气体的体积变化，就可以用它来替代任意系统在任意循环过程中所需要的一系列温差为无限小的热源，且证明了当 $dQ' = -dQ$ 时，存在(1)式。那么，也可以通过控制其它任意系统的广义坐标变化，使其元过程的吸热量 $dQ'' =$

$dQ' = -dQ$ ，就可以用它来替代单原子理想气体系统作为原先那个任意系统所完成的循环过程所需要的一系列温差为无限小的热源。并且按文献[1]同样的方法，

可以证明存在 $\oint_{FE} \frac{dQ}{T} = - \oint_{源} \frac{dQ''}{T}$ (下标“源”

字表示作为热源的系统)。又由于 $\oint_{FE} \frac{dQ}{T} = 0$ ，故

有

$$\oint_{FE} \frac{dQ}{T} = \oint_{源} \frac{dQ''}{T} = 0 \quad (2)$$

这些结果表明，任意两个系统均可彼此互为热源来完成相同的热力学循环，而这样的循环都满足(2)式，且其中的 dQ/T 与工作物质的性质无关。由此可见，(2)式中的 T 虽然是理想气温标所标志的温度，但它与测温质的性质无关，是热力学绝对温度。这同时又清楚地表明了，在理想气温标所能确定的温度范围内，热力学绝对温标与理想气体绝对温标测得的温度数值相等。

确定了(1)式中的 T 是热力学绝对温度后，再按文献[1]引进熵函数和论证熵增加原理才是严格完整的。文献[1]有必要作此补充。当然，要说明(1)式中的 T 是热力学绝对温度，可有多种方法，只不过不作此说明结果将不完善。

参考文献

[1] 钱福荣，《大学物理》，1990年第9期，第7页。

(上接20页)

[4] 曹清喜主编，热学，北京师范大学出版社，1990年，第270至271页

[5] 肖国屏，热学，高等教育出版社，1989年，第405页。

[6] H. D. 巴巴列克西，物理学教程，第一卷下册，高等教育出版社，1956年，第498页。

[7] 黄昆，物理通报，1953年，第4期。