



润湿性判据的直接推导

朱如曾

(中国科学院力学研究所, 北京, 100080)

摘要 采用物理图象鲜明, 而数学处理简捷、严格的方法导出用内聚力场和附着力场分布来表示的表面张力、附着层张力和固-液接触角公式, 并指出传统的润湿性判据的错误根源。

关键词 内聚力场, 附着力场, 表面张力, 接触角

1. 引言

表面张力和接触角问题的微观理论是物理学的对象。在这一问题上, 传统认为, “当附着力大于内聚力时, 液体润湿固体; 当附着力小于内聚力时, 液体不润湿固体”^[1,2,3]。这里, 附着力是指整个固体对一个液体分子的吸引力, 它垂直于固-液界面, 其大小与这个液体分子与固-液界面的距离 z 有关, 记为 $f_u(z)$; 内聚力是指整个液体对一个液体分子的吸引力, 在附着层中, 除去接触角顶点附近附着层与表面的公共区域 C 外(下文中, “附着层”都不包括区域 C 在内), 它也垂直于固-液界面, 其大小也与 z 有关, 记为 $f_n(z)$ 。注意 z 和 $f_u(z)$ 及 $f_n(z)$ 均为正数。

我们已在文[4]中否定了上述传统判据, 证明了: 当加权平均附着力大于加权平均内聚力的一半时, 液体润湿固体; 当加权平均附着力小于加权平均内聚力的一半时, 液体不润湿固体。但是文[1]的推导较繁杂, 而且应用了可逆分割液体的间接方法。本文将从分子引力势的考虑出发, 给出一种简便的直接推导方法, 并解释一个有关佯谬。另一方面, 一些最近新出版的教科书^[2,3]仍沿用旧的判据, 因此直接推导正确判据, 澄清认识就显得更有必要。本文将忽略温度效应^[4], 并假设引力程长远大于分子半径, 斥力绝对化为刚性斥力。

2. 润湿性判据的直接推导

设想将一个液体分子从液体内部移到附着层中, 同时保持液体密度均匀, 即“其他液体分子”各自的环境保持不变, 也即它们应不断地调整位置, 以避免出现空穴, 并保持各自的分子作用球内固体分子和液体分子的分布不变(下面称这一过程为“虚过程 A”)。如果这一过程中系统的总势能 V 是减少的, 那么因为总势能总有减少的倾向, 所以液体润湿固体, 反之, 如果 V 是增加的, 液体便不润湿固体。

现在计算虚过程 A 中 V 的变化 ΔV 。

空间 r 处总引力场的势 $\varphi_i(r)$ 是从无穷远处到 r 处, 引力场强度(约定指一个分子所受到的引力, 而不是单位质量所受到的力)的第二类路线积分的相反数。势由两部分组成: $\varphi_{ii}(r)$ 是内聚力场的贡献, $\varphi_{ii}(r)$ 是附着力场的贡献。故

$$\varphi_i(r) = \varphi_{ii}(r) + \varphi_{ii}(r) \quad (2.1)$$

所有 N_i 个液体分子在作为外力场的附着力场中的势能为

$$V_{ii} = \sum_{i=1}^{N_i} \varphi_{ii}(r_i) \quad (2.2)$$

r_i 为第 i 个液体分子的位置矢量。 N_i 个液体分子的相互作用能为

$$V_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_i} \varphi_{ii}(r_i) \quad (2.3)$$

系统的总势能为

$$V = V_{ii} + V_{ii} = \sum_{i=1}^{N_i} \varphi_{ii}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_i} \varphi_{ii}(r_i) \quad (2.4)$$

在虚过程 A 中, 设第 $i = 1$ 分子被移到附着层, 其余液体分子 $i = 2, 3, \dots, N_i$, 因为其分

予作用球内的分子分布不变，故其 $\varphi_{ii}(r_i)$ 和 $\varphi_{ii}(r_i)$ 的数值都不变，因此 V 的变化为

$$\Delta V = \Delta V_{ii} + \Delta V_{ii} - \Delta \varphi_{ii}(r_i) + \frac{1}{2} \Delta \varphi_{ii}(r_i) \quad (2.5)$$

式中， $\Delta \varphi_{ii}(r_i)$ 和 $\Delta \varphi_{ii}(r_i)$ 分别为第 1 个液体分子在虚过程中 φ_{ii} 和 φ_{ii} 的随体变化量。

根据势的定义有

$$\Delta \varphi_{ii}(r_i) = - \int_{x_1}^r f_{ii}(\xi) d\xi$$

$$\Delta \varphi_{ii}(r_i) = \int_{x_1}^r f_{ii}(\xi) d\xi$$

式中， x_1 为第 1 个液体分子被移送到附着层后与固-液界面之间的距离。我们将

$$-\frac{dV_{ii}}{dx_1} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d\varphi_{ii}(r_i)}{dx_1} + \frac{1}{2} f_{ii}(x_1) \quad (2.6)$$

定义为 x_1 处的“有效内聚力”。因为 $i = i$ 分子可能移到附着层中各处，而且润湿现象是一种宏观现象，所以 ΔV 应对 x_1 的各种可能性取平均

$$\overline{\Delta V} = \frac{1}{e} \int_0^r (\Delta V) dx_1 = \overline{\Delta \varphi_{ii}(r_i)} + \frac{1}{2} \overline{\Delta \varphi_{ii}(r_i)} \quad (2.7)$$

$$\overline{\Delta \varphi_{ii}(r_i)} = -\frac{1}{e} \int_0^r dx_1 \int_{x_1}^r f_{ii}(\xi) d\xi = -\frac{e}{2} \bar{f}_{ii} \quad (2.8)$$

$$\overline{\Delta \varphi_{ii}(r_i)} = \frac{1}{e} \int_0^r dx_1 \int_{x_1}^r f_{ii}(\xi) d\xi = \frac{e}{2} \bar{f}_{ii} \quad (2.9)$$

式中 \bar{f}_{ii} 和 \bar{f}_{ii} 分别为附着层加权平均附着力和加权平均内聚力

$$\bar{f}_{ii} = \int_0^r \xi f_{ii}(\xi) d\xi / \int_0^r \xi d\xi \quad (2.10)$$

$$\bar{f}_{ii} = \int_0^r \xi f_{ii}(\xi) d\xi / \int_0^r \xi d\xi \quad (2.11)$$

所以

$$\overline{\Delta V} = \frac{e}{2} \left[\frac{1}{2} \bar{f}_{ii} - \bar{f}_{ii} \right] \quad (2.12)$$

于是得到

$$(i) \text{ 当 } \bar{f}_{ii} > \frac{1}{2} \bar{f}_{ii} \quad (2.13)$$

时， $\overline{\Delta V} < 0$ ，液体润湿固体；

$$(ii) \text{ 当 } \bar{f}_{ii} < \frac{1}{2} \bar{f}_{ii} \quad (2.14)$$

时， $\overline{\Delta V} > 0$ ，液体不润湿固体。

这里， $\frac{1}{2} \bar{f}_{ii}$ 是“加权平均有效内聚力”。

显然，传统判据的错误根源在于把固-液系统这样的多体系统当作单个分子在固定外力场（内聚力和附着力场）中的平衡问题，从而忽视了“其他液体分子”位置调整对总势能变化的贡献；或者说，根源在于误将被移送分子始末位置处的势差

$$\Delta \varphi_{ii}(r_i) = \int_{x_1}^r [f_{ii}(\xi) - f_{ii}(\xi)] d\xi$$

混同于本应由(2.5)式表示的，整个系统势能的总变化 ΔV 。

此外，附着层每增加单位面积，则增加 ne 个分子，故附着层张力为

$$T_s = \frac{dV}{ds} = ne \overline{\Delta V} = \frac{ne^2}{2} \left[\frac{1}{2} \bar{f}_{ii} - \bar{f}_{ii} \right] \quad (2.15)$$

在表面层 b 中，附着力为零，即

$$\bar{f}_{ii} = 0 \quad (2.16)$$

$$\bar{f}_{ii} = \int_0^b \xi f_{ii}(\xi) d\xi / \int_0^b \xi d\xi \quad (2.17)$$

b 既代表表面层，又表示其厚度。比较(2.11)和(2.17)并注意到 f_{ii} 的程长为 b ，得

$$a^2 \bar{f}_{ii} = b^2 \bar{f}_{ii} \quad (2.18)$$

在(2.15)中将 a 换成 b ，并利用(2.16)和(2.18)即得表面张力 T_s 的表示式

$$T_s = \frac{nb^2}{4} \bar{f}_{ii} = \frac{ne^2}{4} \bar{f}_{ii} \quad (2.19)$$

利用接触角顶点附近小液块（宏观小，微观大）的平衡条件

$$T_s \cos \theta + T_s = 0 \quad \text{得}$$

$$\cos \theta = -T_s / T_s = (2\bar{f}_{ii} - \bar{f}_{ii}) / \bar{f}_{ii} \quad (2.20)$$

此处 θ 为接触角。此式与文[6]一致。

3. 解释一个佯谬

考虑

$$f_n = \frac{2}{3} f_h \quad (3.1)$$

的情况。这里条件(2.13)获得满足，故液体润湿固体，也即液体分子有接近固-液界面的运动趋势；可是此时附着层中液体分子所受附着力和内聚力的合力方向则是指向液体内部的。假定附着层正在扩张，某些液体分子就正具有与上述合力方向相反的速度和（或）加速度分量。这似乎矛盾，其实并无矛盾，因为附着层中每个液体分子不仅受到作为主动力的附着力和内聚力的作用，还受到作为约束力的相邻分子间斥力的作用。毫无疑问，在附着层的实际扩张运动中，主动力和约束力的总合力必定与液体分子的加速度方向一致，而当附着层扩张完毕，形成确当的接触角后，总的合力一定为零。图1表示一个总合力的方向与主动力方向相反的类比的简例。半径相等，质量都为 m 的刚球 B 和 C 之间有相互吸引力 f 和接触压力 N ，固定中心 A 对 B 有吸引力 $\frac{2}{3} f$ ，对 C 则假设无吸力。初始时刻 B 、 C 静止地靠在一起，且与 A 位于同一

直线上。简单推导表明，在 B 尚未与 A 接触之前有

$$N = \frac{2}{3} f$$

故 B 具有逆着主动力

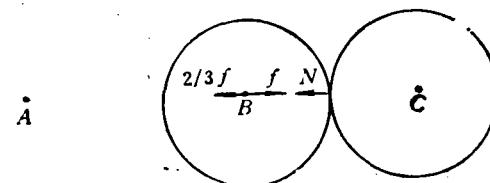


图 1

$$F = f - \frac{2}{3} f$$

向左的加速度 $f/3m$ 。

参考文献

- [1] 顾建中,普通物理学,分子物理学部分,人民教育出版社(1961),153.
- [2] 曹清喜主编,热学,北京师范大学出版社,(1990),270—271.
- [3] 肖国屏,热学,高等教育出版社(1989),405.
- [4] 朱如曾,钱尚武,大学物理,12(1985).
- [5] 黄昆,物理通报,4(1953).
- [6] 朱如曾,大学物理,6(1992).

(本文于1991年6月28日收到第一稿,
于1992年5月5日收到修改稿)

随动曲线坐标能量法模拟平面塑性压缩

陶永发 杨涅生

(燕 山 大 学)

王全成

(厦门锻压机床总厂)

摘要 本文给出平面压缩时随动曲线坐标系下运动可能速度场和相应的力学张量表达式。利用电算法优化可变参数使总能量泛函达最小值，从而获得流动速度场、位移场、应变速率和应力场的数值解。描述出不同宽高比时坯料产生单鼓形和双鼓形等现象，计算结果与实验吻合较好。

关键词 随动曲线坐标，张量分析，能量法，平面塑性压缩

1. 前言

金属流动规律和力能参数的研究，是塑性成形力学的基本任务之一。为了克服理论解法的困难，研究塑性流动规律的数值解法已成为理论发展的必然要求。

根据最小总能量原理建立起来的能量法，也称变分法^[1]，是求解这一问题的有效工具之