关于 Young-Laplace公式的吉布斯自由能证明

崔树稳 ,朱如曾 ,闫 红
(中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室 (LNM) ,北京 100080)

摘要:对于为论证球形液滴附加压强的 Young-Laplace公式而设计的一个理想实验 ,有文献试图借助吉布斯自由能函数进行证明 ,本文给出符合这一条件的证明方法.

关键词:表面; Young-Laplace公式;吉布斯自由能
中图分类号:O 414.1　**文献标识码**:A　**文章编号**:1000-0712(2008)11-0027-02

如所熟知,球形汽液界面附加压强由 Young-Laplace公式

$$p_s = \frac{2\gamma}{R} \tag{1}$$

所表示 ,这里 , R、γ和 p_s分别为球形汽液界面的半径、界面张力系数和液汽两相的压力差 ,即附加压强 $p_s = p_L - p_g$.

对于公式 (1) ,证明的方法很多 ,一般是利用普遍的热力学平衡条件于整个汽液系统[1−6]. 文献[7]以师生对话的形式讲解了某些教科书上用理想实验对 Young-Laplace公式的几种证明 ,其特点是只将液体及表面作为系统 ,而将气体归入环境. 但是文献[7]在利用吉布斯 (Gibbs J W)自由能函数 G的论证中存在一点欠妥 ,本文将给出正确的证明.

1 对文献[7]利用吉布斯自由能函数论证的分析

在图 1中 ,假设重力可以忽略 ,在充有不可压缩液体的细管下端有半径为 R的球形液滴 ,设细管壁与液体之间以及活塞与液体之间的界面张力可以忽略 ,液滴外部气体压力保持为常数 p_g,液滴内部压力为

$$p = p_L = p_s + p_g \tag{2}$$

文献[7]假定缓慢下移活塞 ,保持温度不变 ,使毛细管中液体体积减小 $-dV_{管}$,同时液滴体积增加 $dV_{滴} = -dV_{管}$. 将全部液体 (体积为 V)和表面 (面积为 $A_{滴}$)当作系统 ,环境对系统所作的功 δW 包括活塞贡献 ($-p dV_{管}$)和环境气体贡献 ($-p_g dV_{滴}$)两部分 ,总计为

$$\delta W = -p dV_{管} - p_g dV_{滴} = p_s dV_{滴} \tag{3}$$

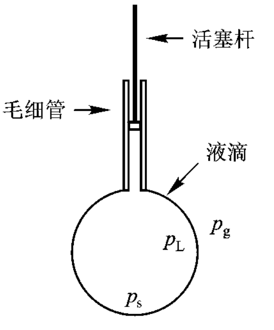

图 1 附加压力与表面张力系数及曲率半径的关系

文献[7]就此理想实验 ,针对由文中方程 (6)所表示的两组条件

$$T_1 = T_2 = T_{环} = 常数; \quad p_{环} = p_g = 常数$$
$$p_1 = p_2 = p_g + p_s = p$$

利用吉布斯自由能函数论证了公式 (1). 文献[7]中方程 (6)所表示的两组条件原则上可以实现吗?

在缓慢下移活塞的过程中 ,显然只需要对满足约束条件的某些“虚变化”进行讨论即可导出平衡条件 ,所以我们可以假定虚变化中液体的粒子数不变 ,温度不变 ,并且可以设法使环境压力 p_g不变. 但是当液滴的半径 R变化 dR时 ,由关系式 (2)和待证明的公式 (1)便表明 p必定有非零的一阶变化 $dp = dp_s = -(2\gamma/R^2)dR$. 然而 ,与此矛盾的是 ,文献[7]的条件 (6)第二组条件却规定液体内部的首末压力 (p_1, p_2)相等 ,即 $dp = 0$. 所以文献[7]对 Young-Laplace公式的这一证明不成立;文献[7]条件 (6)第二组条件在论证中的作用具体体现为文献[7]方程

收稿日期:2007-10-19;**修回日期**:2008-05-26
基金项目:国家自然科学基金资助项目 (纳米尺度毛细作用学研究 ,批准号:10472128)
作者简介:崔树稳 (1974—) ,女 ,博士研究生 ,从事纳米毛细作用学研究.

(9)、(10)和 (12)中用到了 $\mathrm{d}p=0$,所以这些方程是欠妥的.

2 借助吉布斯自由能函数的正确论证

舍弃文献 [7]条件 (6)的第二组,仍然以全部液体为系统,利用系统的吉布斯自由能函数 G来导出公式 (1)如下.

指定虚变化条件:温度 T、环境气体压力 p_g、液体中所有成分粒子数 N_i都不变,液体密度不变. 根据吉布斯自由能函数 G的定义

$$G=U+pV-TS \tag{4}$$

并考虑到温度和体积不变,得

$$\mathrm{d}G=\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p \tag{5}$$

在系统粒子数不变条件下,由热力学第一、第二定律得

$$\delta W=\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S \tag{6}$$

结合式 (5)和式 (6)便得出等温等容有环境功条件下用系统的吉布斯自由能函数虚变化表示的平衡条件

$$\mathrm{d}G=\delta W+V\mathrm{d}p \tag{7}$$

将式 (3)代入式 (7),得平衡条件

$$\mathrm{d}G=p_s\mathrm{d}V_{滴}+V\mathrm{d}p \tag{8}$$

另一方面,注意到液体系统包括体相和表面相,得热力学关系

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\gamma\mathrm{d}A_{滴}+\sum_i\mu_i\mathrm{d}N_i \tag{9}$$

将式 (9)代入式 (5),并考虑到系统的体积 V及粒子数 $\{N_i\}$不变,得

$$\mathrm{d}G=V\mathrm{d}p+\gamma\mathrm{d}A_{滴} \tag{10}$$

将 (10)式代入平衡条件式 (8)得

$$p_s\mathrm{d}V_{滴}=\gamma\mathrm{d}a_{滴} \tag{11}$$

在式 (11)中利用几何条件

$$\mathrm{d}V_{滴}=\frac{R}{2}\mathrm{d}A_{滴}$$

即得公式 (1). 证毕.

3 补充说明

上述证法除去修正了文献 [7]的欠妥外,还对文献 [7]论证方法做了一些非本质的修改. 如果直接照搬文献 [7]第 5页左边第 26行至后边第 16行的叙述文字,那末,只需将该文中公式 (6)、(9)、(10)和 (12)分别改为如下公式即可:

$$T_1=T_2=T_{环}=常数;\qquad p_{环}=p_g=常数 \tag{6'}$$

$$-\mathrm{d}(U+Vp-TS)=-(\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p-T\mathrm{d}S)=-\mathrm{d}G \tag{9'}$$

$$-\delta W_f\leq-\mathrm{d}G+p_s\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p,\quad \delta W_f\geq\mathrm{d}G-p_s\mathrm{d}V-V\mathrm{d}p \tag{10'}$$

$$\mathrm{d}G=V\mathrm{d}p+\gamma\mathrm{d}A_{滴} \tag{12'}$$

参考文献:

[1] Young T. An essay on the cohesion of fluids [R]. Philos Trans R Soc London, 1805, 95: 65-87.

[2] Laplace P S. Traite de Mechanique Celeste, Vol 4 [M]. Paris: Gauthier-Villars, 1805 Supplements au Livre X.

[3] 王竹溪. 热力学简程 [M]. 北京:人民教育出版社, 1964: 155-157.

[4] 天津大学物理化学教研室. 物理化学 (上) [M],北京:高等教育出版社, 1983: 35-220.

[5] 张茂林,梅海燕,李闽,等. Young-Laplace方程推导的新方法及应用 [J]. 西南石油学院学报, 2002, 24 (5): 43-45.

[6] Chen Tungyang, Chiu Min-sen, Weng Chung-Ning Derivation of the generalized Young-Laplace equation of curved interfaces in nanoscaled solids [J]. Appl Phys, 2006, 100: 074 308.

[7] 王基镕. 关于 Young-Laplace公式和 Kelvin公式的对话 [J]. 大学物理, 2007, 26 (9): 4-7.

Proof of Young-Laplace equation in terms of Gibbs free energy

CUI Shu-wen, ZHU Ru-zeng, YAN Hong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A known ideal experiment used to prove the Young-Laplace equation of spherical liquid drop is analyzed by using the Gibbs free energy. We point out the mistakes of the reference [7] and give the correct formulation.

Key words: surface; Young-Laplace equation; Gibbs free energy