第 59 卷 第 10 期 2010 年 10 月
1000-3290/2010/59(10)/7271-07

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 59, No. 10, October 2010

关于固体表面上液体球冠的平衡条件问题*
——兼评“冷凝器壁面滴状冷凝的热力学机理及最佳接触角”等文章

朱如曾† 闫 红 王小松

(中国科学院力学研究所,非线性力学国家重点实验室,北京 100190)

(2010 年 1 月 5 日收到;2010 年 1 月 13 日收到修改稿)

对于第一类液滴(尺度远大于界面层的厚度),无论是远离固体壁面的液体球或附着在壁面上的球冠,其内外压力差(简称“附加压力”)均适用经典 Laplace 公式,并且特别对球冠情况给出了一种新的整体性证明. 还澄清有关争论:指出[曹治党、郭愚 1999 物理学报 **48** 1823]一文对附壁面第一类液体球冠所推导出的附加压力与接触角有关的公式是错误的,而[闵敬春 2002 物理学报 **51** 2730]是正确的.

关键词: Laplace 公式, 附加压力, 液滴, 自由能

PACC: 6810, 6810C, 8265D

1. 引 言

球形液滴内外压力差(附加压力)的 Laplace 公式的经典形式是

$$p_l - p_v = \frac{2\sigma}{R}, \tag{1}$$

这里 p_l 和 p_v 分别为液相和汽相的压力, σ 为液体的表面张力, R 为液滴的半径. (1)式是否适用于固体表面上的液体球冠呢?《物理学报》上发生了反复争论[1—3]. 首先是 1999 年文献[1]的“论证”提出了否定的论断,认为对于固体表面上的液体球冠,附加压强与接触角 θ 有关,文献[1](22)式表示为

$$p_l - p_v = \left(\frac{2\sigma}{R}\right)\frac{2 + (1 + \cos\theta)\cos\theta}{(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta)}, \tag{2}$$

此处 R 为球冠的半径并据此对临界半径等有关问题得出一些与众不同的结论. 2002 年,文献[2]指出(2)式不成立,并且证明了对于固体表面上的液体球冠,(1)式是成立的. 2004 年,文献[1]的作者发表文献[3],否定文献[2]的结论,并提出所谓的“纯力学证明”和“自由能新证明”来为文献[1]的结论做辩护,还强调“附于壁面的球冠形液滴的内外压差 ΔP_{cap} 不等于悬浮在空中的球形液滴的内外压差 ΔP_{sp} 这一不争的事实早已成为传热学界的共识,甚至早已写入经典的教科书中”,并且引证了文献[4].

笔者认为文献[1]和[3]是明显错误的,而文献[2]是正确的. 实际上,文献[1]的错误可能是由于作者的疏忽大意而造成的一个正负号的小错误所致结果的大错误,经文献[2]指出,问题已经解决. 遗憾的是,后来的文献[3]用更多新的错误概念来为文献[1]的错误结论做辩护,极易误导读者,故不可不加澄清. 此外,文献[1]的作者以错误的(2)式为理论基础还先后于 2002 年和 2003 年发表了文献[5]—[7],若不及早澄清,(2)式的错误一定会继续蔓延. 为此,我们首先依据基本的毛细理论,对液滴进行分类,明确文献[1]所讨论的液滴是第一类液滴. 在此基础上对有争议的球冠情况下 Laplace 公式的适用性给出新的整体性证明,实际上这就是对文献[3]的“纯力学证明”的纠正. 然后分析论证文献[1]和[3]的错误,也就自然地否定了以文献[1](22)式(即本文(2)式)为基础的文献[5—7]了.

2. Gibbs 毛细理论与小液滴的两类情况

与文献[1]—[3]相适应,本文考虑重力可以忽

* 国家自然科学基金(批准号:10772189)和中国科学院知识创新工程领域前沿项目资助的课题.

† E-mail: zhurz@lnm.imech.ac.cn

略的小液滴.当液体与其蒸汽处于热动平衡时,在液体内部(密度 ρ_l)与蒸汽内部(密度 ρ_v)之间存在一个厚度模糊(厚度量级用 e 表示)的"过渡层",其中物质的密度与位置有关 $\rho(\boldsymbol{r})$,是连续地从 ρ_l 过渡到 ρ_v 的."过渡层"的厚度由分子间的有效力程决定.由于集体相互作用的力程比单独分子相互作用衰减慢,所以集体相互作用的有效力程超过单独分子的有效力程,起到真正决定"过渡层"厚度的作用.为了简化,通常用过渡层中没有厚度的"分界面"来代替这个实际有厚度的"过渡层".那么自然存在这一问题:"过渡层"是有厚度的,这个用来做代表的、无厚度的分界面就不是唯一的.这个不唯一性,在界面主曲率半径 R_1 和 R_2 都远大于厚度 e 时,并不带来真实的困难;但是当界面主曲率半径并不都远大于厚度 e 时,无厚度的分界面的不唯一性便应特别考虑.例如对于弯曲液面附加压强 Laplace 公式的经典形式(对球形液滴),即(1)式,随着无厚度分界面取法的不同,R 的差别范围为 e,但是物理量 $p_l - p_v$ 则保持不变,而且在经典观点下,表面张力 σ 也保持不变,所以当且仅当

$$R \gg e \tag{3}$$

时,(1)式成立的精确性受分界面位置不唯一性的影响才可忽略;当条件(3)不能满足时,(1)式就不可能对位于过渡层内的所有分界面都以足够的精度成立.那么此时究竟(1)式对什么样的分界面才成立呢? Gibbs 的毛细理论已经对此给出了回答[8].

为简单计,仅考虑单组分情况.设汽-液系统的总体积为 V,总分子数为 N.过渡层中显然处处存在确定的非零密度梯度 $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$,因此处处有与非零密度梯度正交的等密度面通过.其中任何一个等密度面 S 均可选来代表"过渡层",并称之为"分界面".一旦分界面选定,它就把液-汽系统分为 3 个部分:包含液体内部和与其相连接的过渡层的一部分,占有体积记为 V_l;包含蒸汽内部和与其相连接的过渡层的另一部分,占有体积记为 V_v;分界面 S 本身,占有体积为零,面积记为 A.现在可以制造代表原来系统的模型系统,它由三个部分组成:令体积 V_l 中的全部物质均具有原来系统液体内部物质的热力学强度性质,例如密度为 ρ_l,能量密度为 ϕ_l,并称为均匀液相 l;体积 V_v 中的全部物质均具有原来系统蒸汽内部物质的热力学强度性质,例如密度为 ρ_v,能量密度为 ϕ_v,并称为均匀汽相 v;面积为 A,厚度和体积为零的界面相,或表面相 S.对于模型系统的总体积 V,显然有

$$V = V_l + V_v . \tag{4}$$

模型系统的其他广延量,如各相的分子数、能量等,则由如下关系所决定

$$N_\alpha = \rho_\alpha V_\alpha,\ U_\alpha = \phi_\alpha V_\alpha \quad (\alpha = l, v) . \tag{5}$$

一般地,模型系统液相与汽相广延量之和,如 $(N_l + N_v)$,$(U_l + U_v)$ 等,并不像体积那样刚好等于原系统的相应广延量的总值 N,U 等.它们之间的差值就定义为表面或界面相的相应广延量 N_s,U_s

$$\begin{aligned} N_s &= N - (N_\alpha + N_\beta), \\ U_s &= U - (U_\alpha + U_\beta), \end{aligned} \tag{6}$$

界面相的广延量 N_s,U_s 等与分界面的位置有关,它们甚至可正可负.对于同一液汽物理系统,表面张力与所选分界面有关.

如果选定的分界面使得

$$N_s = 0, \tag{7}$$

这样的分界面称为"等分子面",其半径记为 R_e,对应的表面张力记为 σ_e.如果选定的分界面(半径记为 R_s)使得 Laplace 公式(1)成立,这样的分界面称为 Gibbs"张力面",其半径记为 R_s,对应的表面张力记为 σ_s.已经证明,对于同一液汽物理系统,σ_s 是所有表面张力中的最小值,所以对于张力面附近的分界面(半径记为 R)而言,其表面张力与 σ_s 的差别只是 $[(R - R_s)/R]^2$ 级别的[8].

与原系统三相接触区相对应,模型系统必然存在分界面之间的交线,称为三相接触线.三相接触线具有"线张力",在小液滴情况下,它对接触角有一定影响[9],此外,在小尺度情况下,表面张力不仅与温度有关,还与表面曲率有关[10].由于文献[1]—[3]都将这些忽略,故本文不再深入讨论.

由上面的叙述可知,讨论小液滴时需要分为两类情况:一类是条件(3)得到满足,第二类是条件(3)不被满足.在第一类情况下,真实系统的液体内部区域的尺度远大于界面层的厚度,因此分界面半径 R 的选择对模型系统的几何形状影响可以忽略,故可对等分子面、张力面或其他分界面不加区分;而且由此带来表面张力的差别更是 $(e/R)^2$ 级别的,故表面张力的差别也可以忽略,而都用 σ_s 代替.对于第二类情况,真实系统的液体内部区域的尺度并不远大于界面层的厚度,上述近似不再适用,其情况比较多样,模型系统需要加以修正,才能代表真实物理系统,例如考虑表面张力与液滴大小的关

系,引进“分离压”的概念[11]和考虑线张力影响等[9].

3. 文献[1],[2],[3]的对象属于第一类液滴

文献[1]的处理方法和过程表明其对象属于第一类液滴.如下三点中的任何一点都证明了这一论断.

首先,文献[1]对于所讨论的自由球体液滴和附着在固体器壁上的球冠液滴都没有指明其半径 R 是表面层中的哪一个分界面,这仅在条件(3)得到满足时才允许;第二个证据是,文献[1]在推导(2)式(即文献[1]的(22)式)时完全用的宏观热力学公式,而没有做任何突破条件(3)的修正,如没有引进“分离压”等概念;第三点,文献[1]无论对自由球体液滴和附着在固体器壁上的球冠液滴,所用基本方程都是文献[1]方程(6),即

$$\mathrm{d}F_{\gamma} = \sigma_{\mathrm{lv}}\mathrm{d}A, \tag{8}$$

这仅当表面分子数 $N_{\mathrm{s}} = 0$ 时才成立,即只适合于等分子面,可是另一方面,对于远离壁面的球形液滴,文献[1]认为 Laplace 方程(1)成立,而这又是张力面的公式,因此文献[1]是假定了所取分界面既是等分子面,又是张力面.这仅在条件(3)下才是可以接受的,即属于第一类液滴.

文献[2],[3]讨论的是同一对象,故其对象也属于第一类液滴.

4. 对于固体表面上液体球冠 Laplace 方程适用性的整体性证明

略去重力的影响,考虑附于壁面的球冠形第一类液滴(其球面半径为 R).现在视整个球冠形液滴为体系,并将它划分为图1所示的4个部分:(A)附着层中不与三相接触区重叠的液体;(B)表面层中不与三相接触区重叠的液体;(C)三相接触区液体;

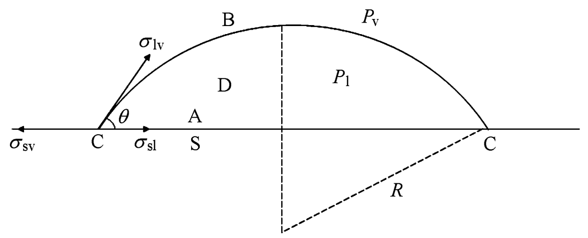

图1 附着在壁面的第一类液滴

(D)球冠形液滴的内部液体,即球冠中除去 A,B,C 以外的液体.因为本文考虑第一类液滴,故有

$$\text{D 的体积} \gg (\mathrm{A}+\mathrm{B})\text{ 的体积} \gg \text{C 的体积}. \tag{9}$$

下面分别写出 A 区、C 区和整个球冠质心在垂直壁面方向上的平衡方程,并规定指向壁面方向为正.

考虑 A 区在垂直壁面方向上的力的平衡.由于轴对称性,C 区对 A 区的总作用力为零;固壁 S 和内部液体 D 对 A 区的作用力都垂直于壁面,分别记为 f_{SA} 和 f_{DA},其中

$$f_{\mathrm{DA}} = P_{\mathrm{l}}\pi R^2\sin^2\theta, \tag{10}$$

这里,P_{l} 为液滴内部的压力.将(10)式代入 A 区在垂直壁面方向上的平衡方程 $f_{\mathrm{SA}} + f_{\mathrm{DA}} = 0$ 得

$$f_{\mathrm{SA}} + P_{\mathrm{l}}\pi R^2\sin^2\theta = 0. \tag{11}$$

现在考虑 C 区在垂直壁面方向上力的平衡.A 区对 C 区的作用力在垂直壁面方向上的分量显然为零;由于轴对称性,B 区对 C 区的作用力之合力 f_{BC} 垂直于固壁,为

$$f_{\mathrm{BC}} = -2\pi R\sigma_{\mathrm{lv}}\sin^2\theta, \tag{12}$$

固壁 S 对 C 区的作用力之合力也垂直于固壁,记为 f_{SC}.由于 D 区对 C 区的作用力 f_{DC} 是通过 D 区的压力所产生,此压力必须乘以 C 区的表面积才能得到 f_{DC},然而由条件(9)可知,C 区的表面积极小,故 f_{DC} 是无穷小量,而 f_{BC} 却是表面张力与三相接触线长度的乘积,是有限量,故 $f_{\mathrm{DC}} \ll f_{\mathrm{BC}}$,从而 f_{DC} 可忽略.同样,蒸气对 C 区的作用力也是无穷小量,可以忽略.于是,C 区在垂直壁面方向上的平衡条件是 $f_{\mathrm{SC}} + f_{\mathrm{BC}} = 0$,此式结合(12)式得

$$f_{\mathrm{SC}} - 2\pi R\sigma_{\mathrm{lv}}\sin^2\theta = 0. \tag{13}$$

现在考虑整个球冠液滴的质心在垂直壁面方向上力的平衡.蒸汽对球冠的作用直接作用在 B 区的外侧,由于轴对称性,这部分总的力也必定垂直于壁面,记为 f_{VB}

$$f_{\mathrm{VB}} = P_{\mathrm{v}}\pi R^2\sin^2\theta, \tag{14}$$

这里 P_{v} 为蒸气内部的压力.球冠质心的平衡条件是 $f_{\mathrm{SA}} + f_{\mathrm{SC}} + f_{\mathrm{VB}} = 0$.将(13)和(14)式代入此式得

$$2\pi R\sigma_{\mathrm{lv}}\sin^2\theta + f_{\mathrm{SA}} + P_{\mathrm{v}}\pi R^2\sin^2\theta = 0. \tag{15}$$

将(11)与(15)式相减,立即得出

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{\mathrm{lv}}}{R}, \tag{16}$$

这就是 Laplace 公式,即(1)式.证毕.

本文随后将给出,本证明是对文献[3]“纯力学证明”的纠正.

5. 文献[1]的错误以及文献[2]的正确性

既然前面已经对壁面上的第一类球冠液滴证明了 Laplace 公式,即(1)式成立,也就是证明了与此不同的文献[1]的(22)式(即本文(2)式)是错误的.另一方面,从本文(2)式可得

$$\lim_{\theta\to 0}(p_1 - p_v) = \infty, \tag{17}$$

这是明显不合理的,这也显示出文献[1]公式(22)(即本文(2)式)是错误的.文献[1]公式(22)的错误根源在于推导中的错误,分析如下.

由于文献[1]的对象是第一类液滴,所以该文对于远离壁面的基本方程(8)(即文献[1](6)式)没有错误,故推出了正确的整体基本方程为

$$\mathrm{d}F = -(P_1 - P_v)\mathrm{d}V_1 + \sigma_{lv}\mathrm{d}A + (\mu_1 - \mu_v)\mathrm{d}N_1(\text{文献[1](7)}), \tag{18}$$

从而也进一步推出了附加压力的正确结果,即本文(1)式.

对于壁面上的球冠液滴,由于也是第一类液滴,故原本只需在(18)式的右边增加一项与球冠底部面积变化 $\mathrm{d}A_s$ 所对应的固液界面自由能变化

$$\mathrm{d}F_s = (\sigma_{sl} - \sigma_{sv})\mathrm{d}A_s, \tag{19}$$

便能导出正确结果(1)式[2].然而遗憾的是,文献[1]在这一关键的底面项上误写了正负号,致使写出的基本方程为文献[1](7′)式错误的方程:

$$\mathrm{d}F = -(P_1 - P_v)\mathrm{d}V_1 + \sigma_{lv}\mathrm{d}A + (\sigma_{sv} - \sigma_{sl})\mathrm{d}A_{bott} + (\mu_1 - \mu_v)\mathrm{d}N_1, \tag{20}$$

从而最后推出了错误的结论(2)式(即文献[1](22)式).

由于文献[1]的所有结果都立足于结论(2),所以全文皆错!以文献[1](22)式(即本文(2)式)为基础的文献[5]—[7]当然也是错误的.

文献[2]指出并纠正了文献[1](7′)式中一项“$(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})\mathrm{d}A_s$”的符号错误,并且文献[2]的“纯力学证明”也显然是正确的.

6. 文献[3]的新错误

文献[1]受到文献[2]的批评后,文献[3]提出了二种新的方法(一种是所谓的“纯力学证明”,一种是“自由能新证明”)来“证明”文献[1]的原结论(22)式(即本文(2)式),并以文献[11]为佐证.既然本文上面已经证明文献[1]的结论(22)式是错误的,并且指出了错误的根源,文献[3]所谓的“新证明”必然错误无疑.但是由于这些所谓的“新证明”,包含着难以识别的错误,而且文献[1],[3]的错误概念和错误结论已被文献[1],[3]的作者所广为传播和应用[5—7],因此有必要对其主要错误进行分析论证如下.

6.1. 文献[3]的“纯力学证明”中的主要错误

文献[3]的第 1321 页“纯力学证明”的主要理由是这么一段论证:

“如果取附于壁面的球冠形液滴为研究对象,依照文献[1]略去重力的影响,考虑沿垂直于底面方向的力的平衡,有文献[3]的(4)与(5)式分别如下,

$$2\pi R\sigma_{lv}\sin^2\theta + F_{ad}(\theta) = (\Delta P)\pi R^2\sin^2\theta, \tag{21}$$

$$\Delta P(\theta) = \frac{2\sigma_{lv}}{R} + \frac{F_{ad}(\theta)}{\pi R^2\sin^2\theta}, \tag{22}$$

此处 $\frac{F_{ad}(\theta)}{\pi R^2\sin^2\theta}$ 虽然只作用于球冠形液滴底面,但…”.文献[3]并且将方程(22)解释为文献[1]的(22)式(即本文(2)式).

事实上,(21)式是明显错误的:既然“取附于壁面的球冠形液滴为研究对象”,那么它的平衡条件就应该是作用于它的一切外力之和为零,即本文(15)式.然而在平衡方程(21)右边 $(\Delta P)\pi R^2\sin^2\theta$ 中含有一项 $P_1\pi R^2\sin^2\theta$,它却是内部液体作用于液体表面层的力,对于作为对象的“球冠形液滴”而言它是内力,所以方程(21)是错误的,从而方程(22)也是错误的!我们也就没有必要进一步分析文献[3]是怎么将(22)式解释为本文(2)式的了.实际上,纠正了方程(21)的错误,就回到本文第 4 节的正确证明,它恰恰证明了本文的(1)式.

6.2. 文献[3]关于“分离压”的引证不能支持文献[1]的结论式(22)(即本文(2)式)

文献[3]第 1332 页中写到,“需要特别指出的是,附于壁面的球冠形液滴的内外压差 ΔP_{cap} 不等于悬浮在空中的球形液滴的内外压差 ΔP_{sp} 这一不争的事实早已成为传热学界的共识,甚至早已写入经典的教科书中,而且这样的教科书已在我国早有了中译本[4],文献[4]p366 §12·5‘蒸气珠状凝结时的换热’一节中,运用模破裂理论解释 了固壁‘核的

形成'：'凝结液球形薄层内的压力与蒸气压力之差，可用下列方程描述

$$\Delta P = P_\mathrm{l} - P_\mathrm{v} = \frac{2\sigma_\mathrm{lv}}{R} - \pi, \qquad (23)$$

其中 σ 是液体与蒸气边界面上的表面张力系数；R 是球形薄层的半径. 而 π 称为分离压力，π 值依润湿与否可正可负. '"（这段引文中的文献[4]就是本文文献[11]）

事实上，正如本文已经特别指出，需要计入分离压影响的液滴属于"第二类液滴"，而文献[1]的对象、概念和方法明显地没有超出第一类液滴，特别是，文献[1]事实上根本没有引进分离压的概念. 再者，以文献[1]所引的方程(23)而言，在文献[11]中，它针对的是球形固壁上的"球形薄层"，其厚度相近于表面层与附着层厚度之和，这时当然需要引进"分离压"的修正，但是这明显属于"第二类液滴"，超出了文献[1]的范围. 所以公式(23)帮不了文献[1]的忙！当球形薄层足够厚时，"分离压"将小到可以忽略的程度. 此时(23)式便回到 Laplace 公式. 不过此时球形层已属于第一类液滴了，这些才真正是"不争的事实". 文献[3]拿超出文献[1]的对象、概念和方法范围的公式来混淆是非，犯了"偷换概念"和"转移论题"的逻辑错误！事实上，如果真需要考虑分离压，那么，文献[1]的基本方程的错误就不仅仅是一个正负号问题了！

6.3. 文献[3]的"自由能新证明"中的主要错误

文献[3]在其第 3 节提出了一个新的自由能证明，其主要步骤如下。

首先引用文献[4]第 352 页在推导接触角的 Yang 方程时的叙述"将一液体置于固体上…，设液体发生一小的位移，使覆盖固体的面积改变了 $\Delta\phi$，伴随的表面自由能变化 ΔG^s 是

$$\Delta G^\mathrm{s} = \Delta\phi(\gamma_\mathrm{sl} - \gamma^0_\mathrm{sv}) + \Delta\phi\gamma^0_\mathrm{lv}\cos(\theta - \Delta\theta)\text{''}, \qquad (24)$$

并将"表面自由能变化 ΔG^s"解释为"固壁自由能的改变"（我们说，Adamson 书中的 ΔG^s 指的是当液滴底面积有 $\Delta\phi$ 的虚变化时所引起的'固壁自由能的改变'）.

然后对于文献[1]的固壁上液滴自由能的虚变化，文献[3]以(24)为据，认为"固壁自由能的改变"就是(24)式，改为文献[1]的符号就是文献[3](7)式，即

$$\Delta F^\mathrm{s}_\mathrm{s} = (\sigma_\mathrm{sl} - \sigma_\mathrm{sv})\delta A + \sigma_\mathrm{lv}\cos\theta\delta A. \qquad (25)$$

文献[3]还认为，"液滴底面自由能的增量 $\Delta F^\mathrm{s}_\mathrm{l}$"为（文献[3](8)式）

$$\Delta F^\mathrm{s}_\mathrm{l} = (\sigma_\mathrm{sv} - \sigma_\mathrm{sl})\delta A. \qquad (26)$$

最后，文献[3]从(25)和(26)式推出文献[1]的(22)式，即本文(2)式.

文献[3]的"自由能新证明"的根本错误在于如下二点.

(i) 文献[3]所谓的"固壁自由能的变化公式"(7)式（即本文(25)式）是错误的.

(25)式的依据是(24)式，而后者是文献[4]在推导 Young 接触角公式

$$\cos\theta = (\gamma_\mathrm{sl} - \gamma^0_\mathrm{sv})/\gamma^0_\mathrm{lv} \qquad (27)$$

时用到的. 如所熟知，对于液滴在固体壁上，其三相接触线的微小虚扩展，对应的扩张面积为 $\Delta\phi$，必然同时使汽液界面有所变化，其变化为 $\Delta\phi\cos\theta$（如图 2 所示）. 这一虚微过程所引起的汽液界面自由能的虚变化为 $\gamma_\mathrm{lv}\Delta\phi\cos\theta$，固液界面能的变化为 $(\gamma_\mathrm{sl} - \gamma^0_\mathrm{sv})\Delta\phi$，因此整个系统界面自由能的总变化 ΔG^s 为两项之和，即本文(24)式（其中的差别"$\Delta\theta$"只起到二阶影响，对于推导 Young 公式实际不起作用，这点在文献[4]第 352 页的注脚中已有说明）. 将(24)式代入平衡条件 $\Delta G^\mathrm{s} = 0$ 即得 Young 公式(27)式. Young 公式(27)式的推出反过来证明了我们对于(24)式中两项的含义及 ΔG^s 的含义的上述理解确实是正确的和符合文献[4]的本意的.

然而文[3]却把(24)式的"整个系统界面自由能的总变化" ΔG^s（也即公式(25)的 $\Delta F^\mathrm{s}_\mathrm{s}$）解释成是"固壁自由能的改变"，这显然是错误的，也是违反文献[4]的本意的；若按文献[3]的理解，也推不出文献[4]所推出的 Young 公式！

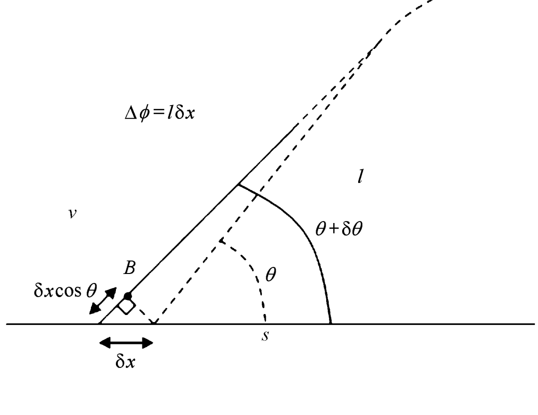

图 2　三相接触线的微小虚扩展

(ii)文献[3]所谓的"液滴底面自由能的增量 ΔF_1^s 公式"(8)式(即本文(26)式)是错误的.

事实上,当液滴底面积扩展 δA 时,三个界面张力(σ_{sv},σ_{sl},σ_{lv})分别对三相接触区做功 $\sigma_{sv}\delta A$,$-\sigma_{sl}\delta A$ 和 $-\sigma_{lv}\cos\theta\delta A$,其总的结果是增加三相接触区的自由能(包括非平衡时的宏观动能在内).由于第一类液滴三相接触区的质量和自由能是忽略不计的,故上述三项自由能之和为零.但是三个界面所做的这三项功还是做了,故固-汽,固-液和液-汽这三个界面的自由能分别减少 $\sigma_{sv}\delta A$,$-\sigma_{sl}\delta A$ 和 $-\sigma_{lv}\cos\theta\delta A$.这就是最简洁明了的科学说法.明确了这些就可看出,文献[3]将液-汽界面自由能的增加 $\sigma_{lv}\cos\theta\delta A$ 说成是"增加了固体表面自由能"(见文献[3]第 1323 页左栏第一段),从而成为文献[3](7)式(即本文[25]式)中的一项贡献,这是明显错误的;文献[3]又将固-汽与固-液界面自由能的减少之和 $(\sigma_{sv}-\sigma_{sl})\delta A$ 说成是"液滴底面的自由能的增加",并表示为(26)式[即文献[3](8)式],也是明显错误的.

6.4. 文献[3]对文献[2]的批评是错误的

既然上面已经证明文献[2]是正确的,文献[1]和[3]是错误的,那么文献[3]对文献[2]的批评当然是错误的,因此本文不拟全面反驳文献[3]对文献[2]的所有批评,而仅仅择一点分析如下.

文献[3]第 3 节(第 1332 页)批评文献[2]说:文献[2]"在文献[8](5)式中加入了 $\sigma_{lv}\cos\theta\delta A$,这时作者的确没有忘记 $\sigma_{lv}\cos\theta\delta A$ 这一项,不过作者在这里又错误地将 $\cos\theta\delta A$ 当做伴随的汽-液界面的面积的改变量了,即 $\delta M=\cos\theta\delta A$,显然,这是一个初等几何的错误,事实上,以球冠形液滴为例,由简单的几何关系可知 $\delta M_{cap}=2(1+\cos\theta)^{-1}\delta A$."

文献[3]所指"文献[8]"就是本文的文献[12].实际上,文献[12]的 $\delta M=\cos\theta\delta A$ 是正确的,因为此式是在球冠等体积条件下求得的,而球冠等体积条件是文献[12]所用理论系统之要求.文献[3]的批评则基于错误的等半径条件.

7. 结 论

对于远离壁面的球形液滴和壁面上的球冠液滴,当其尺度远大于界面层的厚度时(属于第一类液滴),分离压可以忽略不计,此时附加压力的经典 Laplace 公式一定适用.本文特别对球冠情况 Laplace 公式的适用性给出了一种新的整体性证明.文献[1]对壁面上的第一类液体球冠给出 Laplace 方程不适用的结论和附加压力与接触角有关的公式都是错误的,其错误根源是基本方程中一项的正负号差错.

以文献[1]的错误的附加压力公式为基础的文献[1]的其他主要结论和同一作者的文献[5]—[7],以及为文献[1]自我辩护的文献[3],其主要论点都是错误的,而文献[2]对文献[1]的批评则是正确的.

笔者感谢北京大学物理系赵凯华教授的有益讨论.

[1] Cao Z J, Guo Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1823 (in Chinese) [曹治觉、郭 愚 1999 物理学报 **48** 1823]

[2] Min J C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2730 (in Chinese) [闵敬春 2002 物理学报 **51** 2730]

[3] Cao Z J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1321 (in Chinese) [曹治觉、郭 愚 2004 物理学报 **53** 1321]

[4] Adamson A W, Xi G K 1984 *Physical Chemistry of Surfaces* (Beijing: Science Press) p352 (in Chinese) [A. W. 亚当森、席光康 1984 表面的物理化学 (北京: 科学出版社) 第 352 页]

[5] Cao Z J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 5125 (in Chinese) [曹治觉 2002 物理学报 **51** 5125]

[6] Cao Z J, Guo Y 2002 *J. Engng. Therm.* **23** 6 (in Chinese) [曹治觉、郭 愚 2002 工程热物理学报 **23** 6]

[7] Cao Z J, Xia B L, Guo Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2427 (in Chinese) [曹治觉、夏伯丽、张 云 2003 物理学报 **52** 2427]

[8] Rowlinson J S, Widom B 1982 *Molecular Theory of Capillary* (Oxford: Clarendon Press).

[9] Cui S W, Zhu R Z, Yan H 2009 *J. Bas. Sci. Engng.* **17** 622 (in Chinese) [崔树稳、朱如曾、闫 红 2009 应用基础与工程科学学报 **17** 622]

[10] Bartell J L S 2001 *J. Phys. Chem.* B **105** 11615

[11] Ucazenko B 1987 *Thermal Transmission* (Beijing: High Education Press) p367 (in Chinese) [B. 伊萨琴科 1987 传热学 (北京: 高等教育出版社) 第 367 页]

[12] Wang X D, Peng X F, Min J C, Liu T, Wang B X 2002 *J. Engng. Therm.* **23** 67 (in Chinese) [王晓东、彭晓峰、闵敬春 2002 工程热物理学报 **23** 67]

On the equilibrium conditions for a spherical-cap liquid drop on a solid surface*

——Also comments on "Thermodynamic mechanism for the condensation of liquid drops on the condenser surface" etc.

Zhu Ru-Zeng† Yan Hong Wang Xiao-Song

(*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

(Received 5 January 2010; revised manuscript received 13 January 2010)

Abstract

For a liquid drop of first kind (with the size much bigger than the interface thickness), whether on or far away from a solid surface, it is proved that the classical Laplace equation is valid and the related arguments are clarified. The formula of additional pressure for the liquid drop of the first kind dependent on contact angle, given in Ref. [Cao Z J, Guo Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1823] is wrong, the comment of Ref. [Min J C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2730] is correct.

Keywords: Laplace formula, additional pressure, liquid drop, free energy

PACC: 6810, 6810C, 8265D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10772189) and the Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences, China.

† E-mail: zhurz@lnm.imech.ac.cn