

关于球形小液滴热力学公式及其气液平衡条件的讨论

李爱昌* 赵 娣

(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 河北 廊坊 065000)

摘要: 依据热力学第一和第二定律, 从不同角度导出了球形小液滴的热力学基本公式。明确指出公式中的压力为液体相的压力, 不是气相压力。分别用熵判据和 Gibbs 自由能判据证明了小液滴的气液相平衡条件为物质在两体相的化学势相等。强调指出: 相平衡条件具有普适性, 与是否为孤立体系或封闭体系及其类型无关, 不仅适于球形液滴, 对其他形状的液体也适用。对文献中存在的相关问题进行了较详细的讨论, 澄清了一些容易模糊的认识。

关键词: 球形液滴; 热力学基本公式; 相平衡条件

中图分类号: G64; O647.1; O414.1

Discussion on Thermodynamic Formula and the Gas-Liquid Equilibrium Condition for Spherical Droplet

LI Ai-Chang* ZHAO Di

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers University, Langfang 065000, Hebei Province, P. R. China)

Abstract: Thermodynamic formula for the spherical droplet was obtained from the different analysis aspect based on the first/second law of thermodynamic. It should be pointed out that the pressure in formula is liquid pressure, but not gas pressure. According to the entropy and Gibbs free energy criteria, it was proved that the vapor-liquid equilibrium condition is that the chemical potentials of two bulk phase are equal. It is noted that the phase equilibrium condition can not only be applied for the spherical droplet, but also for others shape droplets, and whether it is isolated system or a closed system and the type. In addition, the relevant problems in the literatures were discussed in detail and some obscure opinions were clarified.

Key Words: Spherical droplet; Thermodynamic formula; Phase equilibrium condition

小液滴气液平衡是热力学和表面物理化学的重要内容, 该内容中涉及表面热力学基本公式及气液平衡等方面。最近, 刘健^[1]、肖赛君^[2]、章俊^[3]等在有影响的教学刊物上连续撰文对热力学经典专著^[4,5]及物理化学教材^[6,7]中的上述内容提出了质疑, 同时也对文献^[8]中关于凯尔文方程推导过程的分析提出了不同看法。为了弄清楚这些问题, 有利于教师教学和学生学学习, 本文拟对上述问题进行较详细的热力学推导和分析, 说明上述作者的质疑是理解上的问题, 所得结论和公式值得商榷。

1 球形小液滴热力学基本公式的推导

为了推导方便, 本文所讨论的液滴为球形纯液滴, 且液体与其蒸气已达相平衡。如图1所示, α 表示液体相, β 表示气体相, γ 表示表(界)面相, 且表面为 Gibbs 表面。

*通讯作者, Email: aichangli@hotmail.com

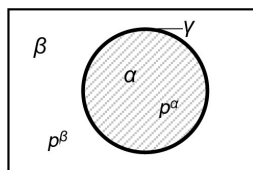


图1 球形纯液滴与其饱和蒸气的平衡示意图

下面从两个方面入手, 依据热力学基本定律分析得出纯液滴的热力学基本公式为式(1)–式(3), 并说明文献[1]–[3]的不妥之处。

$$dU = TdS - p^{\alpha}dV + \sigma dA_s \quad (1)$$

$$dA = -SdT - p^{\alpha}dV + \sigma dA_s \quad (2)$$

$$dG = -SdT + Vdp^{\alpha} + \sigma dA_s \quad (3)$$

上述公式与热力学专著^[4]和表面化学教材^[9]一致。式中 p^{α} 表示液体相的压力, σ 和 A_s 分别表示表面张力和表面积, 其他热力学函数均表示整个小液滴(包括表面相)的热力学量。

1.1 把整个液滴作为体系

将包括表面相的整个液滴作为一个整体考虑, 此时整个液滴是体系, 它由 α 相和 γ 相构成, 气相 β 是环境(图1)。体系与环境的边界在Gibbs表面的外表面。此时 σ 是体系内的力, 就做功的角度看是不需要考虑的。体系只需要克服环境的压力——气相压力 p^{β} 做功。根据热力学第一定律得:

$$dU = \delta Q_R + \delta W_R = \delta Q_R - p^{\beta}dV \quad (4)$$

根据热力学第二定律得:

$$\delta Q_R = TdS \quad (5)$$

将式(5)代入式(4)得:

$$dU = TdS - p^{\beta}dV \quad (6)$$

把已知的Laplace公式 $p^{\beta} = p^{\alpha} - 2\sigma/r$ 代入式(6)得:

$$dU = TdS - p^{\alpha}dV + (2\sigma/r)dV$$

对半径为 r 的球形液滴, 可以证明:

$$2/r = dA_s/dV$$

故,

$$dU = TdS - p^{\alpha}dV + \sigma dA_s$$

1.2 把整个液滴作为两个体系

将整个液滴看作是由液体相(体系1)和表面相(体系2)构成的体系, 分析当体系吸收热量 δQ_R 并使液滴有一微小膨胀 dV 时所引起的体系内能的变化。

1.2.1 分析体相 α -体系1

由于体系1中不包括表面相, 因此体系1与环境的边界在相表面的内表面而不是外表面, 而正是通过这个边界体系1和环境交换能量。因为Gibbs内表面对体系1施加的压力为 p^{α} , 所以液相体系1的压力为 p^{α} 。根据热力学第一和第二定律:

$$dU^{\alpha} = TdS^{\alpha} - p^{\alpha}dV \quad (7)$$

1.2.2 分析表面相 γ -体系2

把Gibbs表面作为体系, 此时体系与环境有两个边界, 即Gibbs表面的内表面和外表面, 如图2所示。

在内表面上的压力为 p^{α} , 当液滴体积膨胀 dV 时, 环境(体系1)对体系(体系2)所做的功为 $p^{\alpha}dV$; 在外表面上的压力为 p^{β} , 液滴膨胀时体系(体系2)对环境(气相 β)所做的功为 $p^{\beta}dV$ 。因此, 体系2(表面相)

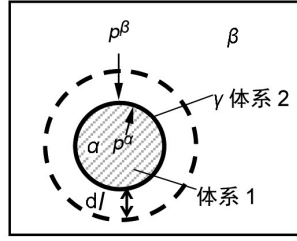


图2 球形液滴膨胀做功示意图

所得到的净功为：

$$\delta W' = p^\alpha dV - p^\beta dV = (p^\alpha - p^\beta) dV$$

或

$$\delta W' = (F^\alpha - F^\beta) dl = (p^\alpha - p^\beta) A_s dl = (p^\alpha - p^\beta) dV$$

上式中 F^α 和 F^β 分别表示内表面和外表面所受的力。

对于表面相， $\delta W'$ 就是表面功 σdA_s ，所以，

$$\delta W' = (p^\alpha - p^\beta) dV = \sigma dA_s \quad (8)$$

若表面相发生变化时吸热 $\delta Q_r^\gamma = T dS^\gamma$ ，所以对体系2式(9)成立：

$$dU^\gamma = \delta Q_r^\gamma + \delta W' = T dS^\gamma + \sigma dA_s \quad (9)$$

此外，由式(8)容易证明：

$$p^\beta = p^\alpha - 2\sigma/r$$

1.2.3 分析整个液滴(体系)

对整个液滴来说，

$$dU = dU^\alpha + dU^\gamma$$

把式(7)和式(9)代入上式得式(1)：

$$\begin{aligned} dU &= (T dS^\alpha - p^\alpha dV) + (T dS^\gamma + \sigma dA_s) \\ &= T d(S^\alpha + S^\gamma) - p^\alpha dV + \sigma dA_s \\ &= T dS - p^\alpha dV + \sigma dA_s \end{aligned} \quad (1)$$

1.3 讨论

综上所述，可以从不同角度进行热力学分析得到小液滴的热力学基本公式为式(1)，由式(1)可得式(2)和式(3)。

需要说明的是，虽然上述推导未考虑在体积不变条件下扩展相表面所做的表面功(如把大液滴分割为小液滴)，但是公式对这种情况也是适用的。证明如下。

根据热力学基本定律：

$$dU = T dS + \delta W_r + \delta W'' = T dS - p^\beta dV + \delta W''$$

把式(8)代入上式得：

$$dU = T dS - p^\alpha dV + \delta W' + \delta W''$$

上式中 $\delta W''$ 表示在液体体积不变条件下因扩展相表面而做的功。 $\delta W''$ 仍如前所述，是因液体体积改变所引起表面积的变化所做的功。

又因为 $\delta W' = \sigma dA_s'$ 和 $\delta W'' = \sigma dA_s''$ ，式中 dA_s' 和 dA_s'' 分别是上述两个相应过程的表面积变化，则，

$$dU = T dS - p^\alpha dV + \sigma d(A_s' + A_s'') = T dS - p^\alpha dV + \sigma dA_s$$

由此得到式(1)。

由上述推导可以看出,若相表面积的变化只是液体体积变化引起的,则对整个小液滴来说是双变量体系,式(1)中的三个变量(S, V, A_s)中只有两个是独立的。对于相表面积的变化不仅是体积变化引起的,同时也因为受环境压力之外的其他力作用,部分分子由液体相被迁移到表面相而引起表面积的变化,这种情况(如把大液滴分割为小液滴),整个小液滴体系就是三变量体系。即式(1)中的三个变量为独立变量。

此外,由前面的推导还可以看出,若小液滴的基本公式中的压力一定用 p^β 表示,则对三变量体系而言公式变为:

$$dU = TdS - p^\beta dV + \delta W'' = TdS - p^\beta dV + \sigma dA_s''$$

上式虽然形式上与式(1)相同,但含义不同。另外,它与文献^[1,2]中的公式也是不相同的,主要区别在最后一项上。事实上,小液滴三个独立变量同时变化时我们无法区别表面积的变化是 dA_s' 还是 dA_s'' ,我们只知道变化之和 dA_s 。因此虽然上式成立,但在使用上是极不方便甚至是无法使用的。这也是为什么把包括表面相的液体区分为体相和表面相而热力学基本公式由式(1)表示的原因。

总之,文献^[1,2]认为式(1)中的 p^α 应为 p^β 是不正确的。

2 纯物质球形液滴的气液平衡条件

王竹溪先生^[4]以Helmholtz自由能判据证明了纯物质球形液滴的气液平衡条件为:

$$\mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta) \quad (10)$$

近期肖赛君等^[2]刊文指出,当表(界)面为平面时,两相平衡的热力学判据(条件)是 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$;当表面为曲面时,判据为 $\mu_i^\alpha dn_i + \sigma dA_s = \mu_i^\beta dn_i$ 。作者认为,这种弯曲表面的气液平衡条件(或称判据)是不正确的,不论何种形状的表面,气液平衡条件均为式(10),即物质在两体相中的化学势相等。只不过相表面曲率半径不同,两相达力平衡的条件有所不同而已。为此,本文以熵判据和Gibbs自由能判据证明式(10)的成立,并说明该相平衡条件的绝对性和独立性。

2.1 用熵判据证明

仍以图1为模型进行讨论。需要强调的是体系为孤立体系, γ 仍为Gibbs表面。对此孤立体系,以下各式成立:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\gamma = \text{constant}$$

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\gamma = \text{constant}$$

$$n = n^\alpha + n^\beta + n^\gamma = \text{constant}$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\gamma$$

$$\therefore S = S(U, V, n)$$

$$\therefore dS = dS^\alpha + dS^\beta + dS^\gamma = \sum_{k=\alpha,\beta} \left\{ \left(\frac{\partial S^k}{\partial U^k} \right)_{V^k, n^k} dU^k + \left(\frac{\partial S^k}{\partial V^k} \right)_{U^k, n^k} dV^k + \left(\frac{\partial S^k}{\partial n^k} \right)_{U^k, V^k} dn^k \right\} + dS^\gamma$$

对Gibbs表面,把式(9)代入上式,并考虑到:

$$\left(\frac{\partial S^k}{\partial U^k} \right)_{V^k, n^k} = \frac{1}{T^k}$$

$$\left(\frac{\partial S^k}{\partial V^k} \right)_{U^k, n^k} = \frac{p^k}{T^k}$$

$$\left(\frac{\partial S^k}{\partial n^k} \right)_{U^k, V^k} = -\frac{\mu^k}{T^k}$$

得:

$$dS = \sum_{k=\alpha,\beta} \left\{ \frac{1}{T^k} dU^k + \frac{p^k}{T^k} dV^k - \frac{\mu^k}{T^k} dn^k \right\} + \left(\frac{1}{T^\gamma} dU^\gamma - \frac{\sigma}{T^\gamma} dA_s \right) \quad (11)$$

因为：

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\gamma = 0 \quad (12)$$

$$dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^\gamma = 0 \quad \text{或} \quad dV^\beta = -dV^\alpha \quad (13)$$

$$dn = dn^\alpha + dn^\beta + dn^\gamma = 0 \quad \text{或} \quad dn^\beta = -dn^\alpha \quad (14)$$

把式(12)–式(14)代入式(11)，并令体系已达热平衡，即：

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T \quad (15)$$

则：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU^\alpha + dU^\beta + dU^\gamma) + \left(\frac{p^\alpha - p^\beta}{T} \right) dV^\alpha - \frac{\sigma}{T} dA_s - \left(\frac{\mu^\alpha - \mu^\beta}{T} \right) dn^\alpha \\ &= \left(\frac{p^\alpha - p^\beta}{T} \right) dV^\alpha - \frac{\sigma}{T} dA_s - \left(\frac{\mu^\alpha - \mu^\beta}{T} \right) dn^\alpha \end{aligned} \quad (16)$$

对球形液滴，

$$dA_s = \frac{2}{r} dV^\alpha$$

故式(16)变为：

$$dS = \frac{1}{T} (p^\alpha - p^\beta - 2\sigma/r) dV^\alpha - \frac{1}{T} (\mu^\alpha - \mu^\beta) dn^\alpha \quad (17)$$

根据熵最大原理：

$$dS = 0$$

因为 V^α 和 n^α 是独立变量，故，

$$p^\alpha - p^\beta - 2\sigma/r = 0$$

$$\mu^\alpha - \mu^\beta = 0$$

由此得到：

$$\text{力学平衡条件：} p^\alpha = p^\beta + 2\sigma/r \quad (18)$$

$$\text{相平衡条件：} \mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta)$$

2.2 用 Gibbs 判据证明

如图3所示，包括表面相的整个球形小液滴与其蒸气(气相中只存在该纯物质)构成等温等压(或称恒温恒压，本文不对它们进行区分)体系。之所以这样叙述是为了将液体相和表面相看作一个整体(用 α' 表示)，因而 $p^\beta = p^{\alpha'} = p_e$ (外压) = 常数，符合等压的要求。假如体系已达热平衡， $T^\beta = T^\alpha = T^\gamma = T^{\alpha'} = T = \text{常数}$ ，则构成了容易理解的等温等压体系。

对整个液滴，将式(6)写为：

$$dU^{\alpha'} = T^{\alpha'} dS^{\alpha'} - p^\beta dV^{\alpha'}$$

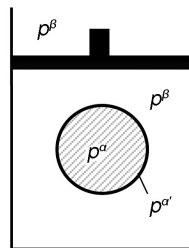


图3 等温等压下球形液滴的气液平衡

由上式可得:

$$dG^{\alpha'} = -S^{\alpha'}dT^{\alpha'} + V^{\alpha'}dp^{\beta}$$

将液滴作为 T 、 p 、 n 的三变量体系, 则上式写为:

$$dG^{\alpha'} = -S^{\alpha'}dT^{\alpha'} + V^{\alpha'}dp^{\beta} + \mu^{\alpha'}dn^{\alpha}$$

因为:

$$dT = 0, \quad V^{\alpha'} = V^{\alpha}$$

故:

$$dG^{\alpha'} = V^{\alpha}dp^{\beta} + \mu^{\alpha'}dn^{\alpha}$$

同理:

$$dG^{\beta} = V^{\beta}dp^{\beta} + \mu^{\beta}dn^{\beta}$$

所以:

$$dG = dG^{\alpha'} + dG^{\beta} = V^{\alpha}dp^{\beta} + V^{\beta}dp^{\beta} + \mu^{\alpha'}dn^{\alpha} + \mu^{\beta}dn^{\beta}$$

又因为:

$$n = n^{\alpha} + n^{\beta} = \text{constant} \quad \text{或} \quad dn^{\beta} = -dn^{\alpha}$$

则上式为:

$$dG = (V^{\alpha} + V^{\beta})dp^{\beta} + (\mu^{\alpha'} - \mu^{\beta})dn^{\alpha} \quad (19)$$

考虑到等压体系,

$$dp^{\beta} = 0$$

故:

$$dG = (\mu^{\alpha'} - \mu^{\beta})dn^{\alpha} \quad (20)$$

根据 Gibbs 自由能最小原理,

$$dG = 0$$

式(20)变为:

$$(\mu^{\alpha'} - \mu^{\beta})dn^{\alpha} = 0 \quad (21)$$

由于 $dn^{\alpha} \neq 0$, 故:

$$\mu^{\alpha}(T, p^{\alpha}) = \mu^{\beta}(T, p^{\beta})$$

由此从 Gibbs 判据得出了小液滴的气液平衡条件。

2.3 讨论

1) 有表面存在的气液平衡条件为式(10), 即物质在两体相的化学势相等。相表面可以是曲面, 也可以是平面, 相平衡条件是相同的。只不过表面为曲面时两体相的压力不等, 而为平面时压力相等(式(18)中 $r = \infty$, $p^{\alpha} = p^{\beta}$)。文献[2]关于小液滴气液平衡条件的推论是不正确的, 从热力学上不可能得出这样的结论。

2) 由上述推导可知, 气液相平衡条件可以从适于孤立体系的熵判据得到, 也可以从分别适用于等温等容和等温等压封闭体系的 Helmholtz 和 Gibbs 自由能判据得出。事实上, 理论上它可以从任何体系(封闭和孤立体系)中导出, 只不过热力学处理的繁简程度不同而已。文献[10]证明了相平衡的普适条件为物质在两体相的化学势相等。并分析指出, 相平衡条件不受其他平衡条件(如力学平衡条件)的限制。因此, 从广泛意义上讲, 两个体相之间的平衡条件是独立的和绝对的。

3 需要明确的问题

文献[3]曾对恒温恒容体系内球状液滴体积增大过程进行了热力学分析, 对应的物理模型如图 1

所示。该文认为: 在温度不变且无外力做功条件下, 球状液滴体积增大 dV^α , 此时根据热力学基本公式式(2):

$$dA^\alpha = -p^\alpha dV^\alpha + \sigma dA_s$$

这表明液相 α 对气相 β 做体积功, 同时自身表面能还增加, 认为这违反热力学第一定律。事实上, 由第1节的讨论不难知道这种分析是不正确的。因为由图1可知, 在恒温恒容体系中还存在 β 相。对于气相 β :

$$dA^\beta = -p^\beta dV^\beta = p^\beta dV^\alpha$$

如果把包括相表面的液滴作为一个整体, 则对整个气-液滴体系而言:

$$dA = dA^\alpha + dA^\beta = (-p^\alpha dV^\alpha + \sigma dA_s) + (p^\beta dV^\alpha) = \delta W = 0$$

这实际上就是 Helmholtz 判据。体系的一部分对另一部分做功, 但体系与环境之间并无功的交换, 这是遵守热力学第一定律的。

4 结 论

1) 根据热力学基本定律, 从不同角度证明了纯物质球形小液滴的基本公式为:

$$dU = TdS - p^\alpha dV + \sigma dA_s$$

通过分析, 说明了式中的压力是液体相压力, 而不是质疑者所强调的气相压力。

2) 分别用熵判据和 Gibbs 自由能判据证明了小液滴达气液相平衡的条件为物质在两体相的化学势相等。即:

$$\mu^\alpha(T, p^\alpha) = \mu^\beta(T, p^\beta)$$

通过论证, 强调指出相平衡条件具有普适性, 与是否为孤立体系或封闭体系及其类型无关。不仅适用于纯物质和球形液滴, 对多组分体系和其他形状的液相也适用。

3) 作者曾经在文献[8]中对凯尔文方程的推导进行过较为详细的讨论, 文中把教科书和专著的推导方法归为两大类: 第一类是基于小液滴气液平衡条件式(10)的推导方法, 第二类是基于始终态相同的不同途径状态函数改变量相同的方法。最近, 刘健等^[1]对此文中第二类推导方法的有关计算提出了质疑。事实上, 这种质疑源于对本文所论述问题的理解, 如果正确理解了本文中的式(1)和式(10), 疑问是不存在的, 即文中的有关计算和结论是正确的。

参 考 文 献

- [1] 刘 健, 肖赛君, 章 俊, 张月云, 田余余. 大学化学, **2016**, 31 (3), 68.
- [2] 肖赛君, 章 俊, 尹振兴, 王 振, 刘 健. 大学化学, **2016**, 31 (1), 59.
- [3] 张 俊, 肖赛君, 孔 辉, 张博文, 唐 鑫. 化学通报, **2015**, 78 (10), 953.
- [4] 王竹溪. 热力学简程. 北京: 人民教育出版社, 1964.
- [5] 王竹溪. 热力学. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [6] 胡 英. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [7] 吉林大学等校. 物理化学(下册). 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [8] 李爱昌. 大学化学, **2013**, 28 (2), 81.
- [9] 顾惕人, 朱瑛瑶, 李外朗. 表面化学. 北京: 科学出版社, 1994.
- [10] 韩德刚, 高执棣. 化学热力学. 北京: 高等教育出版社, 1997.