

问题讨论与思考

外压法推导开尔文公式的探究*

胡光辉** 潘湛昌

(广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

摘要 液体的饱和蒸气压受外压的影响, 根据外压对液体饱和蒸气压的影响公式可以推导出液滴、弯曲液面的开尔文公式。

关键词 液滴 弯曲液面 饱和蒸气压 外压法 开尔文公式

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2015040105

开尔文公式是物理化学中界面化学的一个重要公式, 该公式主要讨论液滴饱和蒸气与液滴半径的关系, 以及弯曲液面的饱和蒸气压与液面曲率半径的关系。不同的物理化学教材, 对开尔文公式的推导通常采用不同的方法, 这些方法各有特点, 李爱昌等对各种方法进行了比较^[1-2], 认为化学势相等的推导方法较佳, 可以避免界面相的讨论, 但是其对液相压力的近似处理不好理解。而小液滴移动法和等温循环法, 涉及到界面相吉布斯函数的变化, 提高了教学过程的难度。在比较了各种方法的基础上, 提出了以外压对蒸气压的影响来推导开尔文公式的方法, 期望该推导方法可以避免教学过程中讲解的困难。

1 外压对液体饱和蒸气压的影响

为了了解外压如何影响液体的饱和蒸气压^[3-4], 设计了如图1所示的实验。在一个带活塞的圆筒中装入纯液体、不溶于液体的惰性气体, 活塞上面压上砝码, 以保证外压 $p(l)$ 恒定。

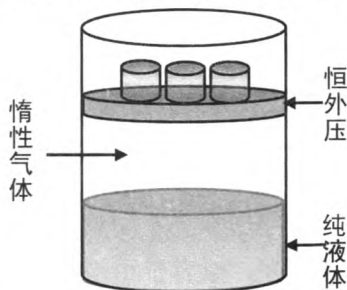


Fig. 1 Effect of external pressure on the saturated vapor pressure of liquid

图1 外压对液体饱和蒸气压的影响

在一定温度 T 和外压 $p(l)$ 下, 液体蒸发至与其蒸气平衡, 蒸气压力为 $p(g)$ 。在平衡状态下, 液体与其蒸气的吉布斯函数相等, 即 $G_m(l) = G_m(g)$ 。若外压改变 $dp(l)$, 则会重新建立一个平衡,

即 $G_m(l) + dG_m(l) = G_m(g) + dG_m(g)$, 可得 $dG_m(l) = dG_m(g)$ 。

根据热力学基本方程:

$$dG_m(l) = -S_m(l)dT + V_m(l)dp(l) \quad (1.1a)$$

$$dG_m(g) = -S_m(g)dT + V_m(g)dp(g) \quad (1.1b)$$

所以, 恒温 ($dT=0$) 时

$$V_m(l)dp(l) = V_m(g)dp(g) \quad (1.2)$$

整理得:

$$\frac{dp(g)}{dp(l)} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} \quad (1.3)$$

液体压缩性小, 体积不随压力变化; 气体体积按理想气体处理, 则上式可整理为:

$$\frac{d \ln p(g)}{dp(l)} = \frac{V_m(l)}{RT} \quad (1.4)$$

积分可得:

$$RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} = V_m(l)[p_2(l) - p_1(l)] \quad (1.5)$$

从公式 (1.5) 可知, 温度恒定时, 液体所受外压越大, 饱和蒸气压越大。

2 小液滴的开尔文公式

在一定温度 T 和大气压 p 下, 纯液体有一定的饱和蒸气压, 液滴的饱和蒸气压与其曲率半径有关。假定有半径为 r_1 的液滴和半径为 r_2 的液滴, 在温度 T 和大气压 p 下蒸发达到饱和, 其饱和蒸气压分别为 $p_1(g)$ 和 $p_2(g)$ 。此时, 存在如下2种气-液平衡状态:

平衡 1:



平衡 2:

* 2014年广东省“质量工程”建设项目 (ZYGX012)

** 通信联系人, E-mail: qhxy123@126.com



根据公式 (1.1) 可得 2 液滴的吉布斯函数差值为:

$$\Delta G_1 = V_m(p_2 - p_1) \quad (2.1)$$

液滴所受外压分析如图 2 所示。液滴除了有大气压的作用, 因为表面张力的作用, 又产生了一个向内的附加压力, 所以液滴实际所受外压是大气压与附加压力的加和, 即:

$$p_1 = p + \frac{2\gamma}{r_1} \quad (2.2a)$$

$$p_2 = p + \frac{2\gamma}{r_2} \quad (2.2b)$$

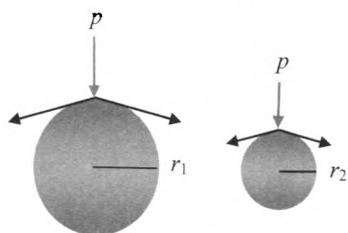


Fig. 2 Analysis of actual external pressure of liquid droplets of different sizes

图 2 曲率半径不同的液滴实际所受外压分析

把 (2.2) 式代入 (2.1) 式可得:

$$\Delta G_1 = V_m(p_2 - p_1) = V_m\left(p + \frac{2\gamma}{r_2} - p - \frac{2\gamma}{r_1}\right) = V_m\left(\frac{2\gamma}{r_2} - \frac{2\gamma}{r_1}\right) \quad (2.3)$$

由式 (1.4) 和 (1.5) 可知, 相应的饱和蒸气的吉布斯函数差值为:

$$\Delta G_g = RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} \quad (2.4)$$

在气-液平衡时:

$$\Delta G_1 = \Delta G_g$$

所以:

$$V_m\left(\frac{2\gamma}{r_2} - \frac{2\gamma}{r_1}\right) = RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} \quad (2.5)$$

当 r_1 较大, 趋于平液面时, $\frac{2\gamma_2}{r_1} \ll \frac{2\gamma}{r_2}$, 则

(2.5) 式可整理为:

$$RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} \approx V_m\left(\frac{2\gamma}{r_2} - 0\right) = V_m \frac{2\gamma}{r_2} = \frac{2\gamma}{r_2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.6)$$

公式 (2.6) 即为液滴的开尔文公式, 该式表明, 当小液滴的曲率半径越小时, 与其平衡的饱和蒸气压越大。

3 毛细管中的开尔文公式

在一定温度 T 和大气压 p 下, 毛细管中凹液

面的饱和蒸气压与凹液面曲率半径有关。假如有 2 个不同半径的弯曲液面, 如图 3 所示, 其饱和蒸气压与凹液面曲率半径的关系, 可以用外压对液体饱和蒸气压的影响, 即公式 (1.5), 进行推导。

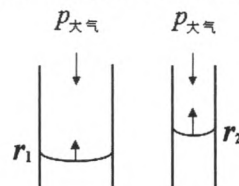


Fig. 3 Curved surface in a capillary tube of different sizes (r_1 and r_2 are the radius of curvature)

图 3 不同大小毛细管中的弯曲液面 (r_1 和 r_2 为弯曲液面曲率半径)

气-液平衡时, 图 3 中 2 个毛细管内液体的吉布斯函数的差值为:

$$\Delta G_1 = V_m(p_2 - p_1)$$

根据拉普拉斯方程, 弯曲液面部分所受的外压分别为:

$$p_1 = p - \frac{2\gamma}{r_1} \quad (3.1a)$$

$$p_2 = p - \frac{2\gamma}{r_2} \quad (3.1b)$$

则有:

$$\Delta G_1 = V_m(p_2 - p_1) = V_m\left[p - \frac{2\gamma}{r_2} - p + \frac{2\gamma}{r_1}\right] = V_m\left(-\frac{2\gamma}{r_2} + \frac{2\gamma}{r_1}\right) \quad (3.2)$$

2 个毛细管中饱和蒸气的吉布斯函数的差值为:

$$\Delta G_g = RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} \quad (3.3)$$

在气-液平衡时:

$$\Delta G_1 = \Delta G_g$$

所以:

$$V_m\left(-\frac{2\gamma}{r_2} + \frac{2\gamma}{r_1}\right) = RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} \quad (3.4)$$

若 r_1 较大时, 相当于平液面, $\frac{2\gamma}{r_1} \ll \frac{2\gamma}{r_2}$, 则

(3.4) 式可整理为:

$$RT \ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} = \frac{2\gamma V_m}{r_2} \quad (3.5)$$

公式 (3.5) 即为毛细管中的开尔文公式, 该式表明, 当弯曲液面的曲率半径越小时, 与其平衡的饱和蒸气压越小。

4 结论

利用外压对液体饱和蒸气压的影响, 推导了液滴、弯曲液面的开尔文公式, 推导过程避免了界

面相的讨论,而且较清楚地分析了液滴与弯曲液面开尔文公式的区别,这种推导方法比较容易在教学过程进行讲解。

参 考 文 献

[1] 李爱昌. 大学化学, 2013, 28 (2): 81-84

[2] 侯永刚, 单民. 数理医药学杂志, 2009, 22 (1): 89-91

[3] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(上册). 5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 280

[4] 刘俊吉, 周亚平, 李松林. 物理化学(上册). 5版, 北京: 高等教育出版社, 2009: 140

External Pressure Method to Derive Kelvin's Formula

HU Guang-Hui** PAN Zhan-Chang

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The saturated vapor pressure of liquid was influenced by the external pressure. According to the relationship between external pressure and saturated vapor pressure, the Kelvin's formulas of liquid droplets and concave liquid could be derived.

Keywords liquid droplet; surface of concave liquid; saturated vapor pressure; external pressure method; Kelvin's formula

欢迎订阅 2016 年《化学教育》

国家级全国中文核心期刊

全面 客观 权威 实用

奇数期及订阅	基础教育, 每月的 2 日出版, 全年共 12 期。主要聚焦基础化学教育和中学化学教师专业发展, 以提高基础化学教育教学水平和促进中学化学教师专业化发展为目的, 基本栏目包括: 化学与社会、生活中的化学、知识介绍、专论、课程与教材研讨、新课程天地、教学研究、高(中)考改革、复习指导、教师教育、调查报告、实验教学与教具研制、问题讨论与思考、化学奥林匹克、国内外信息、化学史与化学史教育、信息技术与化学等。奇数期订阅办法: 每期 12 元, 一年共计 12 期, 年定价 144 元, 订阅一年的优惠价为 115 元, 中国化学会会员订阅一年享受更优惠价 100 元。支付宝账号: huaxuejiaoyu@chemsoc.org.cn, 请根据订阅的数量付款和留言。联系人: 杨金瑞, 电子邮箱: yangjinrui76@163.com
偶数期及订阅	非基础教育, 每月的 18 日出版, 全年共 12 期。报道内容范围侧重于: 师范类大学本科化学专业的课程、教材、教学及评价, 师范类大学本科非化学专业的化学课程、教材、教学及评价, 师范类院校各专业研究生培养的的化学课程、教材、教学及评价, 中等职业教育的化学课程、教材、教学及评价, 高专高职教育的化学课程、教材、教学及评价, 各级各类成人教育和网络教育的化学课程、教材、教学及评价等。基本栏目包括: 化学前沿、知识介绍、专论、课程与教材研讨、理论课教学、实验课教学、教师教育、职业教育、非化学专业化学教育、研究生教育、信息技术与化学、调研报告、问题讨论与思考、国内外动态、化学史与化学史教育、化学家谈教育等。偶数期订阅办法: 每期 12 元, 一年共计 12 期, 年定价 144 元, 订阅一年的优惠价为 115 元, 中国化学会会员订阅一年享受更优惠价 100 元。支付宝账号: huaxuejiaoyu@chemsoc.org.cn, 请根据订阅的数量付款和留言。联系人: 杨金瑞, 电子邮箱: yangjinrui76@163.com
全年订阅	全年共计 24 期, 每期 12 元, 共计 288 元, 请广大读者和单位到当地邮局订阅, 邮发代号为 2-106。如果在邮局没有订阅到, 可以在编辑部按照优惠价(即全年 230 元), 中国化学会会员享受更优惠价(即全年 200 元), 支付宝账号: huaxuejiaoyu@chemsoc.org.cn, 请根据订阅的数量付款和留言。联系人: 杨金瑞, 电子邮箱: yangjinrui76@163.com