第 15 卷 无锡轻工大学学报 Vol. 15
第 2 期 JOURNAL OF WUXI UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY 1996 No. 2

毛细体系中界面力平衡方程的通式及其应用

方 云

(化学工程系)

摘要 从力平衡的角度推演出任意界面力平衡方程的一般表示式，演示了该式应用于各种特殊界面时的具体表示形式。由于此式可以包容各种特殊界面的力平衡方程，例如著名的拉普拉斯(Laplace)公式，因而可被视作毛细体系中界面力平衡的通式。

主题词 毛细作用；拉普拉斯公式；界面/界面力平衡方程

中图分类号 O552.421

流体界面的热力学平衡和力平衡是毛细体系的主要研究内容。毛细体系界面的热力学平衡一般用著名的吉布斯(Gibbs)公式表示，界面力平衡则用拉普拉斯(Laplace)公式描述

$$\triangle P = p'' - p' = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \tag{1}$$

式中 $\triangle P$ 为作用在界面两侧的压力差，即附加压力；γ 为液膜的界面张力；r_1、r_2 为受附加压力 $\triangle P$ 作用的曲面上某点的任意两个正交的曲率半径。

式(1)的局限性在于只能用于描述法曲率可用恒值表示的曲面上的点，如二次曲面上的点的力平衡。本文欲从受力平衡的角度出发，推导出比式(1)包容性更大的界面力平衡的一般表示式，并考察该一般式应用于各种具体界面时的特殊表达形式。

1 公式推导

考虑分开两流体相的任意弯曲界面 Ω' 上的一点 P(图 1)．以 O 点为圆心，ρ 为半径在 XOY 平面内画圆。该圆切割曲面 Ω' 得空间闭曲线 l，空间闭曲线 l 包围曲面 Ω' 的一部分 Ω (或称曲面 Ω 张在以 l 为边界的空间闭曲线上)。显见，此圆即为曲面 Ω 在 XOY 平面内的投影圆。所以，该投影圆包围的面积 $\pi\rho^2$ 是曲面 Ω 在 XOY 平面内的投影面积，而其周长 $2\pi\rho$ 则是空间闭曲线 l 在 XOY 平面内的投影长度。

设外相用“′”表示，内相用“″”表示，曲面 Ω 上各点在界面两侧分别受到垂直压力 p' 和 p'' 作用，而切割曲线 l 上各点同时又受位于各点切平面内且与 l 垂直的，使液膜收缩的界面张力 γ 的作用。令 $\rho \to 0$ 时，P 点在各种力的综合作用下维持力平衡的条件是沿 OX 轴和 OZ 轴的合力分别为零

$$\begin{cases} \sum F_{ox} = 0 & (2-1) \\ \sum F_{oz} = 0 & (2-2) \end{cases}$$

收稿日期：1995-05-15

对于确定的体系，式(2 − 1)的条件容易满足，只需考虑式(2 − 2)。

在曲面Ω上任意取一块微元面积$\triangle A$，它在XOY平面内的投影面积为$\triangle A'$. 因此$\triangle A$受p'，p''作用在OZ轴方向的分力为

$$\triangle F_1 = (p'' - p')\triangle A' \tag{3}$$

令$\triangle P = p'' - p'$为附加压力，则闭曲线l包围的曲面Ω受p'，p''作用在OZ轴方向的分力之和为

$$F_1 = \sum \triangle F_1 = (p'' - p')\sum \triangle A' = \triangle \rho \pi \rho^2 \tag{4}$$

由于$\sin\varphi = \rho / r(l)$(图2)，因而微元弧$dL$受界面张力$\gamma$作用在$OZ$轴方向的分量为

$$dF_2 = -\gamma dL \times \sin\varphi = -\frac{\gamma\rho}{r(l)}dL \tag{5}$$

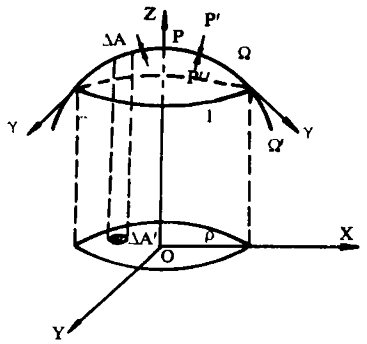

图1 任意曲面上的点ρ

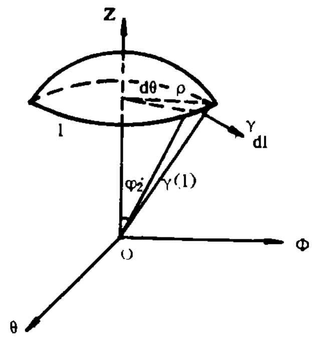

图2 φ,θ与$r(L)$间的关系

因为$dL = \rho d\theta$，所以因γ作用在OZ轴方向的分量之和为

$$F_2 = -\int_0^{2\pi\rho}\frac{\gamma\rho}{r(L)}dL = -\int_0^{2\pi}\frac{\gamma\rho^2}{r(\theta)}d\theta \tag{6}$$

由式(2 − 2)可知，切割曲面Ω在OZ轴方向维持力平衡的条件为

$$\sum F_{OZ} = F_1 + F_2 = 0 \tag{7}$$

因此

$$\triangle P = p'' - p' = \frac{\gamma}{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{1}{r(\theta)}d\theta \tag{8}$$

式中θ为$r(\theta)$与θ轴间的夹角，$r(\theta)$为θ方向上的曲率半径。由于式(8)既适用于光滑连续曲面上的点，又适用于任意曲面上的非连续点，因而比拉普拉斯公式具有更大的包容性，可视作毛细体系中界面力平衡的一般表达形式。

2 应　　用

由于曲面上非连续点的情况比较复杂，本文仅考察式(8)在光滑连续曲面的点上的具体应用。

2.1 曲面在P点邻近的结构分析

对于光滑曲面$F(X,Y,Z) = 0$，设P点为该曲面上的一个非脐点，k_1，k_2是魏因伽吞变换(Weingaten) W的两个特征值，即P点的两个主曲率。定义高斯(Gauss)曲率

$$K = k_1 k_2 \tag{9}$$

平均曲率

$$H = (k_1 + k_2)/2 \tag{10}$$

根据高斯曲率 K 的符号便可以决定曲面在 P 点邻近的结构[1]:

1) $K > 0$　主曲率 k_1, k_2 必然同号。根据杜潘 (Dupin)标线方程

$$k_1 x^2 + k_2 y^2 = \pm 1 \tag{11}$$

曲面在 P 点的杜潘标线化为椭圆。此时 P 点称为椭圆点,曲面在 P 点的几何特征为凸曲面。圆点是椭圆点的特款。

2) $K < 0$　主曲率 k_1, k_2 必然异号。由式(11) 可知曲面在 P 点的杜潘标线为双曲线。此时 P 点称为双曲点,曲面在 P 点的几何特征为鞍面。一种常曲率曲面伪球面上的点即为双曲点,小积曲面悬链面上的点也是双曲点。

3) $K = 0$　主曲率 k_1, k_2 中至少有一个为零。由式(11) 可知曲面在 P 点的杜潘标线为两条平行线。此时 P 点称为抛物点,曲面在 P 点的几何形状不定。平点是抛物点的特款。

2.2　拉普拉斯公式

对于法曲率可用恒值表示的光滑曲面上的点 P,将欧拉(Euler)公式

$$\frac{1}{r(\theta)} = \frac{\cos^2\theta}{R_1} + \frac{\sin^2\theta}{R_2} \tag{12}$$

代入式(8),得

$$\triangle P = \frac{\gamma}{\pi}\int_0^{2\pi}\left(\frac{\cos^2\theta}{R_1} + \frac{\sin^2\theta}{R_2}\right)\mathrm{d}\theta = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{13}$$

式中,$R_1 = 1/k_1, R_2 = 1/k_2$ 分别为 P 点相应于两个主法曲率的主曲率半径。过 P 点取任意两个相互正交的曲率半径 r_1, r_2,根据欧拉公式可以证得

$$1/r_1 + 1/r_2 = 1/R_1 + 1/R_2 \tag{14}$$

所以式(13) 写成

$$\triangle P = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \tag{15}$$

式(15) 与 P. S. Laplace[2]在 1806 年由势能理论(Potential theory)导出的拉普拉斯公式,即式(1)一致。此公式为界面物理化学中的基本公式之一,R. Defay 等人曾在专著中总结了前人推导拉普拉斯公式的若干种方法[3]。

2.3　全脐点曲面

如果曲面 上 P 点在任何方向上都有同一的法曲率,则有

$$H^2 = K \tag{16}$$

P 点称为曲面上的脐点。脐点的主方向不定,曲面在脐点是各向均匀弯曲的。全部由脐点组成的曲面称作全脐点曲面。

2.3.1　平面

若脐点 P 具有如下几何特征

$$k(\theta) = 1/r(\theta) = 0 \tag{17}$$

则称 P 点为曲面上的平点,并具有如下解析特征

$$H^2 = K = 0 \tag{18}$$

因为高斯曲率 $K = 0$ 的点为抛物点,所以平点是抛物点的特款。全部由平点组成的曲面称作平面。

将式(17)代入式(8)可得平界面的力平衡方程

$$\triangle P = p'' - p' = 0 \tag{19}$$

平界面不受附加压力作用[4]。

2.3.2 球面 若脐点 P 具有以下几何特征

$$k(\theta) = 1/r(\theta) = 1/a \neq 0 \tag{20}$$

式中 a 为正的常数。则称 P 点为曲面上的圆点，并具有如下解析特征

$$H^2 = K > 0 \tag{21}$$

高斯曲率 $K > 0$ 的点为椭圆点，故圆点是椭圆点的特款。全部由圆点组成的曲面称作球面。

将式(20)代入式(8)可得球型界面力平衡的条件

$$\triangle P = p'' - p' = \frac{\gamma}{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{1}{a}\mathrm{d}\theta = \frac{2\gamma}{a} \tag{22}$$

该式的物理意义是球型界面的凹面受附加压力 $\triangle P$ 的作用，附加压力的大小与界面张力 γ 成正比，与球半径 a 成反比。式(22)即为熟知的球型液滴界面达到力平衡的条件[5]。

2.4 小积曲面

由于界面张力 γ 的自动收缩作用，界面总趋向于形成面积最小的曲面，即小积曲面。小积曲面在变分学上具有极小面积。其解析特征是

$$H = 0 \tag{23}$$

平面是唯一的平凡小积曲面。用刚性周边围成平面闭曲线浸入表面活性剂溶液中，取出后张在此平面闭曲线上的液膜必然是平面。正螺旋面是唯一的小积直纹面，但在实际液面形状中不多见。

另一种典型的小积曲面是悬链面，它是唯一的小积回转曲面。将一对相同大小的具刚性周边的圆环合并起来浸入表面活性剂溶液中，取出后小心分开并使两圆环面保持平行，则两圆环间拉出的旋转液膜即为悬链面。

小积曲面上只可能出现 $K < 0$ 的双曲点(如悬链面)和 $K = 0$ 的抛物点(如平面和正螺面)，不可能出现 $K > 0$ 的椭圆点，这很容易由式(23)，式(9)和式(10)证得。

将式(8)应用于小积曲面，从小积曲面的解析特征式(23)可知，其界面力平衡方程为

$$\triangle P = 0 \tag{24}$$

即小积曲面两侧不受任何附加压力的作用。这一事实可以解释为什么由两个相同的平行圆环拉出的弯曲液面不受附加压力的作用，因为此时形成的弯曲液面必为小积曲面悬链面，其上各点具有 $H = 0$ 的解析特征。

2.5 常曲率曲面

常曲率曲面的解析特征是

$$K = \pm 1/a = 常数 \tag{25}$$

这类曲面包括 $K > 0$，$K < 0$ 及 $K = 0$ 三种情形。$K > 0$ 的常曲率曲面有球面；$K < 0$ 的常曲率曲面有伪球面，即由曳物线绕 Z 轴而成的旋转曲面；$K = 0$ 的常曲率曲面有平面。

根据常曲率曲面的解析特征，结合式(8)可以写出常曲率曲面的力平衡方程

$$\triangle P = \gamma\left(\frac{1}{r_1} \pm \frac{r_1}{a^2}\right) \tag{26}$$

由曳物线上各点绕 Z 轴旋转形成的圆的半径 r_1 便可求出该点所受的附加压力 $\triangle P$.

常曲率曲面中的一个特例是零曲率曲面，即

$$K \equiv 0 \tag{27}$$

除平面外，其它零曲率曲面也称作可展曲面。可展曲面可以与平面处处贴合，柱面、锥面和切线面都是可展曲面。由于可展曲面上每点的两个主曲率半径中必有一个为零，其界面力平衡方程可写作

$$\triangle P = \gamma / r_1 \tag{28}$$

r_1 为与零曲率相垂直方向上的另一个主曲率半径。对于半径 $r_1 = a$ 的圆柱面，其界面力平衡方程化为

$$\triangle P = \gamma / a \tag{29}$$

3 结　论

由上述推证可以看出，式(8) 包容了目前作者在文献上所能见到的各种界面力平衡方程，包括著名的拉普拉斯公式，并能继续推演出一些新的特殊表达形式，因而具有一般性。若对式(8) 作进一步推演，当能导出更多特殊表达形式。

参 考 文 献

1 吴大任．微分几何讲义(第四版)．北京：高等教育出版社，1981

2 Laplace P S. Mecanique Celeste Suppl, 1806, 10

3 Defay R, et al. Surface Tension and Adsorption, London. Longmans, 1966

4 赵国玺．表面活性剂物理化学．北京：北京大学出版社，1984

5 Paul C. Hiemenz, Principle of Colloid and Surface Chemistry, New York: Marcel Dekker Inc. 1977

General form of Mechanical Equilibrium Equations of Interfaces in Capillary Systems and its Application

Fang Yun

(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract A general mechanical equilibrium equation of interface is deduced in this paper based on the theory of force balance. The details about applying above general form to several special interfaces are shown too. It is reasonable to believe that this equation can be regarded as the general formular for mechanical equilibrium of interfaces in capillary systems, because into which all the mechanical equilibrium equations in special cases such as the well-known laplace equation are included.

Subject-words Capillary effects; Laplace equation; Interfaces / Mechanical equilibrium equation of interfaces