

厄缶常数的统计热力学涵义

谢明亮, 黄琳

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉, 430074, Email: mlxie@mail.hust.edu.cn)

摘要: 表面张力是液体的物理性质之一, 厄缶定律是计算表面张力的重要公式。本文基于二元碰撞理论和最大熵原理, 给出了表面张力常数的计算公式, 其结果与厄缶定律一致。

关键词: 表面张力; 厄缶常数; 热力学; 二元碰撞; 矩方法

1 引言

1886年, 厄缶提出了计算液体表面张力的计算公式^[1]:

$$\sigma V_m^{2/3} = k(T_C - T) \quad (1)$$

其中, σ 是表面张力; V_m 是液体的摩尔体积; T_C 为临界温度; k 为厄缶常数; 其值为 $2.1 \times 10^{-7} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}$ 。

1956年, Palit^[2]指出方程的左手边是自由能, 而右手边是温度的线性函数, 方程在形式上与热力学吉布斯函数相似。基于这种认识, 他进一步指出厄缶常数代表了分子由液体内部到液体表面的熵的变化, 即

$$\Delta S \propto k N_A^{1/3} \quad (2)$$

其中, S 代表熵, N_A 是阿伏伽德罗常数。

2 数学模型

2018年, 基于二元完全非弹性碰撞理论和最大熵原理, 谢明亮和于明州提出了布朗凝并方程的热力学约束条件^[3]:

$$3[\ln(M_0\lambda_{th}^3) - C]M_0 \geq \sigma s / k_B T \quad (3)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, M_0 是液滴的数密度或液滴尺寸分布函数的零阶矩, λ_{th} 是热力学波长, s 是液滴的表面积, C 为常数。

在热平衡条件下, 热力学约束条件与厄缶定律相似:

$$\sigma \left(\frac{M_1}{M_0} \right)^{2/3} = \frac{27[\ln(M_0\lambda_{th}^3) - C]}{(36\pi)^{1/3}(10 - M_C)} k_B T \quad (4)$$

通过类比, 可得到厄缶常数的表达式:

$$k = -\frac{27N_A^{2/3}[\ln(V_m) - C]}{(36\pi)^{1/3}(10 - M_C)} k_B \quad (5)$$

对于水分子而言, $k=3.0 \times 10^{-7} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}$, 与厄缶常数非常接近, 说明了本方法的合理性。

3 结果与讨论

表面张力是布朗凝并的重要驱动力。因此, 布朗凝并的一些结论必然反应了表面张力的某种属性。从分子运动论角度而言, 液滴由液相向气相变化过程中, 液滴分子存在一个扩散和输运现象, 以往认为液滴在气相中是一个个单独的分子, 而本文的结论指出, 液滴分子在气相中会形成各种形式的聚合体, 从而呈现一定的尺寸分布特征。

参 考 文 献

- 1 Friedlander S.K. Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics. 2nd Edition, Oxford University Press, London, (2000).
- 2 Palit S. Thermodynamic interpretation of Eötvös constant. Nature, 1956, 177, 1180-1180.
- 3 Xie M.L., Yu M.Z. Thermodynamic analysis of Brownian coagulation based on moment method. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 122, 922-928

Statistical thermodynamic interpretation of the Eötvös constant

XIE Ming-liang, HUANG Lin

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074.

Email: mlxie@mail.hust.edu.cn)

Abstract: In this paper, a thermodynamic constraint of Brownian coagulation based on the binary perfectly inelastic collision theory and the principle of maximum entropy. Under the thermodynamically equilibrium, the constraint can be expressed the formula to calculate the surface tension. And the results are consistent with previous work based on Eötvös rule.

Key words: Surface tension; Binary collision; Brownian coagulation; Thermodynamically equilibrium.