

README

Last updated: 2024.11.27

README

推文信息

标题

署名

发表信息

问题描述

重要性

太长不看版

延伸亿下

半微观机制

究竟何为渗透压

从渗透压说开去：扩散渗效应

下一座山峰：不混溶液液界面

参考文献

推文信息

标题

这知识咋就进不到脑子里啊！？竟然是阻力太小？

署名

浪逐轻舟掠山川

发表信息

收稿时间：2024.11.26

修回时间：2024.11.27

问题描述

怎么通俗地解释渗透压形成的原因？

重要性

半透膜是人类认识微尺度界面运输的一个重要起点，也与 Einstein 的分子扩散理论有着密不可分的联系。实际上，Donnan 发表的关于半透膜的系列论文在 1911 年，这距离 Einstein 的奇迹年（1905 年）也不过 5 年有余。

为什么要搞它？细胞膜在某种意义上是同种溶液间存在弹性半透膜与多种溶液不混溶界面相杂糅的复杂耦合情形，因此理解半透膜的机理以及不混溶电解质溶液界面上究竟发生了啥，对于理解细胞膜体系、电生理机制、神经网络作用都具有一定的基础启发意义。

太长不看版

可谓是，溶质爬山闲不住，溶剂已过万重山。

解释：溶质想从溶液两侧进入半透膜内部的过程如同从两侧爬同一座山，但需要拽绳子靠摩擦力才能动起来。高浓度侧爬山的溶质更多，拽过去的溶剂也就更多。

实际上，半透膜的存在对溶质分子向薄膜内部的运动产生了额外的渗透阻力，这个阻力也借由溶质和溶剂之间的拖曳作用，同时作用在整个溶液流体上。高浓度侧溶质的浓度更高，半透膜借由溶质施加在溶液流体上的渗透阻力更大，因此形成了从薄膜内部向高浓度侧比向低浓度侧的更大压力差。

这意味着，薄膜内部在整体上形成了从高浓度侧向低浓度侧的净溶液流动趋势。这个从薄膜内部向两侧溶液内部累积的压力差与两侧总的渗透阻力成正比，在稀溶液条件下恰好与半透膜两侧溶液浓度差成正比，这被称为 van't Hoff 定律。

延伸亿下

凡是称作经验定律的东西，背后大概都会有相对深入的物理机制起作用。琢磨起来还挺有趣的，不妨带着想象力读下去。

这里的讨论主要参考了 Marbach 和 Bocquet 发表的 Osmosis 综述 [1]，也结合了本人在研究中的思考。这个综述系统讨论了平衡态、非平衡态条件下，宏观热力学、微观动力学视角下，半透膜渗透、固壁表面扩散渗、液液界面 Marangoni 流等场景，非常透彻全面。可看做 Landau 对稀溶液体系各组分化学势推导 [2]、Bird 对限域传质 [3]、Levich 对液液界面 Marangoni 流动的集大成者 [4]，补足了传统教科书的空白。

实际上，如何处理多溶剂界面体系的多组分输运行为，其动力学机制为何，是个重要问题。从应用角度，现有化工体系通常采用简化处理并且主要关注其传质行为，如 Bird 的专著。但多相液液界面附近的流动如何与传质耦合，这在微尺度界面输运的场景下十分关键。本文权当借题发挥，抛砖引玉。

半微观机制

我们直接从半透膜如何导致溶液非平衡流动的角度入手，将微观动力学机制和宏观传质-流动方程结合起来理解。

$$0 = -\partial_x p + \eta \partial_y^2 v_x + c(-\partial_x U)$$

$$0 = -D_c \partial_x c + \lambda_c c(-\partial_x U)$$

第一步：半透膜对分子的额外阻力如何描述？其实用一个热力学意义上的势函数 $U(x)$ 就可以近似描述，其在两侧溶液内部为 0、只在薄膜内部有势垒，这时流动扰动很弱所以溶质近似满足相应的 Boltzmann 分布 $c(x) \exp(-U(x)/k_B T)$ ，其中 k_B 为玻尔兹曼常数，而 $k_B T$ 则为有限温度下分子随机热运动带来的能量扰动。这里利用了 $D_c = \lambda_c / k_B T$ ，其中 D_c 为溶质的扩散系数， λ_c 为溶质的迁移率。

第二步：溶质所受阻力如何影响流体行为？其实把溶液看做一个整体，半透膜对溶质分子的阻力相当于外力项 $c(x)(-\nabla_x U)$ ，所以关键在于外力项对流动的影响，我们不妨称之为薄膜渗透阻力。

第三步：溶质的浓度差如何起作用？溶质分子所受薄膜总的渗透阻力是可将外力项沿 x 方向做积分得到，可写为从薄膜内部到两侧溶液的渗透阻力之和，这里可以忽略了反映半透膜内部势垒顶端溶质差的贡献。结果正是两侧溶质浓度差 $\Delta c = c_2 - c_1$ 乘以热运动能量 $k_B T$ ，这其实正是稀溶液渗透压的形式。

第四步：浓度差如何引起流体流动？实际上，通过溶液的动量方程可以知道，上面这个作用在溶质分子上的薄膜渗透阻力 $c(-\partial_x U)$ ，将和两侧压力梯度 $\partial_x p$ 一起将驱动流体穿过半透膜。其中，流量与半透膜的流体渗透率 κ 成正比（即流动阻力系数，满足 $\eta \langle \partial_y^2 v_x \rangle = \kappa^{-1} \langle v_x \rangle$ ），与薄膜渗透阻力和压力梯度也都成正比（即驱动势差来源）。

如何理解这一结果？明明是来自于溶质所受薄膜施加的外力，用渗透的定语可以理解，为何会用一种压力来命名？当然，有两种直观的想法，一个是这与当时历史上理想气体状态方程的影响有关，一个是这个薄膜渗透阻力在动量方程似乎和两侧压力差共同起作用有关。

实际上，我们知道，理想气体状态方程是热力学定律。而薄膜渗透阻力和压力差同时在动量方程中，二者直接建立联系，最简单的方式就是让流动速度等于零，这其实正对应于热力学所描述的情况。压力差与薄膜渗透阻力平衡了，所以在平衡态下薄膜渗透阻力的大小刚好能够体现在压力差上，这就是教科书常见的半透膜实验用半透膜两侧不同浓度溶液的平衡态水柱高度差直观体现渗透压作用的原因。

究竟何为渗透压

其实到这里我们还是不能说完全理解了渗透压，因为我们仍然借助了宏观流动-传质方程，只不过在构造外力项的时候用到了微观势场的形式。下面我们将深入真正的微观动力学机制，看看上面的讨论在物理图像的局限性在哪，这往往能够反映概念的边界在不修正的时候能延伸到哪，而通过微小的修正还能在多大场景中起作用。

有没有现成的完全的微观动力学图景来理解呢？有的。在现行中学教材中，渗透压被解释成溶质对溶剂的吸引力。这听上去似乎并不是一个很直观可以被理解的概念。

到底如何理解呢？溶质实际上充当了薄膜渗透阻力作用于溶剂的中间传递者。溶质接受薄膜渗透阻力的外力驱动，同时通过对溶剂的拖曳作用作用于溶剂。

等等，为什么溶质非得跨越这个势垒？他们有这么多力气么？不妨设想两个极端情形。

如果半透膜做的很密实，以至于孔隙的尺寸已经远小于溶质分子尺寸，两侧溶质分子的浓度差引起的渗透作用似乎也没法带动流体流动。反过来，如果薄膜非常薄，以至于在溶质分子尺寸附近，那好像稀溶液一侧的溶剂似乎更容易穿过薄膜渗透到浓溶液一侧。因为浓溶液如果挤满了溶质从而对于水分子而言就是真空，那么水分子就会因为自己的热运动而穿过薄膜。注意，这里与由于水和空气之间的界面张力，驱动水逐渐流过小孔的毛细作用机理有一定区别，反而更像是蒸发过程中的等温热扩散行为。

诶，热运动？还记得之前渗透压表达式中的热运动能量 $k_B T$ 嘛，凡是出现 $k_B T$ 的地方必有热运动作祟。还记得刚才被我们忽略的半透膜内部势垒顶端的溶质差嘛，这是两侧溶液发生接触而发生溶质交换的地方。热运动就是这种，即使存在很高势垒，溶剂分子依然会孜孜不倦地随机作用于溶质分子，而溶质分子如果尺寸比较小则其本身也会随机移动，从而使得溶质分子感受到势垒的存在。而溶质分子爬坡势垒的行为本身，其实是随机热运动通过克服溶剂阻力的耗散机制与爬坡势垒积累能量的平衡，这个过程中自然而然地拽着溶剂渗过了薄膜。当然，溶质也不一定能够真的跨越势垒，尤其是在限域效应较强的情形下。但热运动会使两边的溶质都可触及 $k_B T$ 的势垒高度，这样薄膜渗透阻力借由两侧不同浓度的溶质对溶剂的净拖曳作用，也足以使其（但可能很慢地）渗透过去。

从渗透压说开去：扩散渗效应

现在我们知道了，凡是对溶质分子有额外作用的地方，或者说溶剂和溶质所受外力存在对称性破缺，那么溶质和溶剂所受到的那部分非对称外力作用，即使溶液为稀溶液，都会因为非对称外力导致使得溶质与溶剂存在额外的相对运动。即使这个外力是阻力形式，仍然可以通过浓度差引起的扩散作用驱动溶质产生净通量，进而拉着流体运动。这种对称性破缺，对于半透膜的情形，又被叫做“对溶质的选择性”。

这种外力的非对称性因为通常发生在小尺度，因此我们不妨将对应的溶质势场称之为渗透势。上一段的意思是，即使渗透势通常具有阻力形式，但只要渗透势垒的两侧存在溶质浓度差，溶质就总可以在有限时间内通过扩散作用翻过势垒，从而产生渗透诱发的流动。这个和压力驱动流动可以同时存在。

半透膜的一大作用就是对溶质分子和溶剂产生这种非对称外力作用，它通常是通过对溶质分子的限域排斥实现的。我们可以想象，如果两侧溶质分子不是同一种，也都无法通过半透膜，在二者所受半透膜阻力相同的情况下，薄膜渗透阻力借由哪边溶质对溶剂的拖曳作用于流体的能力强，按照上边的微观解释，流体就应该往哪边流动。如果大家还了解 Einstein-Stokes 关系，它正是描述（宏观）扩散能力和（微观）分子所受粘性阻力在非平衡但近平衡状态下的关联，从能量角度则是热运动涨落与粘性耗散机制的平衡，属于自发的熵增过程。上面可能是微观强非平衡的情况哦，E-S 关系还会成立嘛？我猜测，这种限域流动，化工领域的需求巨大，支持或否定上述物理机理的实验证据大概也已经有不少。值得确认。

除了限域作用，还有哪些因素可以引发渗透作用？我们猜测，它一定多多少少与表界面的存在有关，下面要讨论的扩散渗效应在一定程度上讲，就是在拿着放大镜去看半透膜的微观结构，即考察微纳通道壁面附近的输运行为。

情况一：固体壁面如果可以特异性地吸附或排斥溶质从而形成 y 方向的溶质势场，那么在沿固体壁面的方向 x 通过某些方式形成溶质浓度梯度，我们就可以想象，不同 x 处的溶质会沿着 y 方向发生外力下的迁移并拖曳流体沿 y 方向运动。但由于固体壁面的存在，流体没法流动起来，那就憋着压力吧。恰好！沿 x 方向溶质浓度梯度不同，说明不同 x 处的流体沿 y 方向的憋压不同，那就会在 x 方向产生压力梯度从而驱动流体运动了。这就是切向浓度梯度诱导的扩散渗效应导致的流动，维持外部浓度梯度的源充当了外力的角色。这其实也是电解质溶液利用自然浓度差借由渗透作用发电的基本思路，在化工应用中被称为浓差或盐差发电，但电解质溶液的扩散渗机理要稍复杂，见下文。

情况二：固体壁面带电，吸引电解质溶液异号离子并排斥同号离子形成界面附近的净电荷层，这个净电荷层和带电的固体壁面统称双电层。那么在沿固体壁面的方向形成电场，电场力会驱动离子迁移并拖曳流体向下游流动，这就是切向电势梯度诱导的电渗效应导致的流动。那如果把电场换成外加浓度梯度，同样会有如情况一所述的扩散渗效应，因为静电作用本身对于溶质和溶剂就是非对称的，同时憋着的压力其实与净电荷层形成时积累的静电能是直接相关的。但此时，由于离子是电解质解离后成对出现的，阴阳离子的扩散系数可能不同，同样浓度梯度作用下扩散系数大的离子会在下游聚集从而诱导形成额外的切向电场，因此对于电解质溶液其扩散渗会伴随着额外的电渗作用影响。这也是离子体系的有趣之处，即电带来的极化。

下一座山峰：不混溶液液界面

如果不是半透膜隔开的同一溶剂形成的溶液，而是溶剂不同的两种液体形成的液液界面呢？

不混溶液液界面的形成本身依赖于界面过剩能量即表面张力的存在。从理论建构上讲，界面张力的定义与界面溶质过剩浓度有关，而唯象的 Marangoni 应力表达式与界面张力梯度成正比；而扩散渗的迁移率也与界面过剩浓度有关，扩散渗的驱动力是体相的溶质浓度梯度。可以看到，二者一定存在某种耦合关联，但究竟在非平衡条件下的分子动力学机制上是同一个东西还是某种协同作用，笔者能力精力所限也并未完全搞清从情感上讲，笔者希望二者是同一个东西，因为这在金属液滴的情形已经被证明了，而如果可以一般情形证明，则可能是理论上的一个微小贡献。不过看上去 Marangoni 应力是 $c \, d\Gamma$ ，而扩散渗是 $\Gamma \, dc$ ，其中 Γ 是界面溶质过剩浓度，因此似乎是互补关系从而代表了化学势 $d(c\Gamma)$ 的整体作用。但话又说回来，由于一般又有 $\Gamma \sim c$ ，二者可能确实是同一个机理的两个不同的等价描述。

不过，我们可以先不管这么多，而是试着先忽略扩散渗和浓度梯度，看看这个体系究竟怎么个事儿。

其实，更基本的问题是，这是已经不是单一溶质和单一溶剂构成的体系了，而是由至少一种溶质和两种溶剂构成的体系，溶剂与溶质相互作用本身某种意义上已经构成了一种渗透作用机制。不仅如此，流体界面本身就会在非平衡势的作用下沿切向流动从而呈现有效滑移，因此溶剂在对溶质施加非平衡势的同时，其本身也会被溶质的反作用所拖曳流动。这一点和通常是固定的半透膜十分不同，毕竟人造半透膜的形变通常是弹性的，通过两侧宏观压力差即可定量捕捉。等等！细胞膜的囊泡可是会变形的，离子通道本身也是会变形和移动的，这是介于半透膜和液液界面之间的一种复杂情形。这是后话，值得思考。

下面讨论两个小例子，权当抛砖引玉，也算是某种饭后甜点（什么？砖也能当甜点！）

情况 X1: 最简单的情况就是两边的溶液有唯一——一个公共的溶质，这样形成的单一溶质和双侧溶剂组成的三组分体系。Manikantan 和 Squires 的长篇综述关注了这一问题 [5]。中性表面活性剂溶质是最简单情形，其会因为双亲作用倾向于吸附在液液界面，此时系统自由能最低。注意，我们这里不关注那些不可溶的表面活性剂，其中不可溶是指表面活性剂粒子的扩散效应太弱，热运动无法使界面上吸附的表活剂移动到溶液中。这时，若沿界面方向存在表面活性剂溶质的浓度梯度，就会与上面类似地引起界面附近的切向流动。不过，这里的特别之处在于，切向浓度梯度形成的扩散渗和界面张力梯度形成的 Marangoni 流动效应，在实验中可能通常很难区分，除非表面活性剂的扩散系数较大而可形成有限厚度的扩散边界层。这是前面提到的理论探索外，通过实验验证揭示规律的可能途径。

情况 X2: 与前面类似地，如果是电解质溶液，那么这个体系至少是一个包含有两个溶剂、一对阴阳离子的四组分体系，而且还耦合了多相流体、多组分浓度、诱导电势等复杂多物理行为。更特别地，对于自发带电的电解质溶液界面，如果某种机制在使有限长液液界面沿切向流动，那么就会自然地在界面附近向下游积累溶质离子，从而诱导出浓度梯度由此产生扩散渗作用。

那么问题来了！如果这种机制是外电场，那对于液态金属那这个扩散渗作用还不小，而对于纯介电液体则似乎作用又不强。如果是二者之间呢，对于电解质溶液这种导电介电体又会如何呢？

就说到这儿吧，我得滚回工位了，看看这个体系到底怎么个事儿。

参考文献

1. Marbach, S. & Bocquet, L. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications. *Chemical Society Reviews* **48**, 3102-3144 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8CS00420J>.
2. Landau, L. D. & Lifshitz, E. *Statistical Physics, Part I*. Vol. 5 (Elsevier, 1980).
3. Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. (Wiley, 2006).
4. Levich, V. & Krylov, V. Surface-tension-driven phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics* **1**, 293-316 (1969).
5. Manikantan, H. & Squires, T. M. Surfactant dynamics: hidden variables controlling fluid flows. *Journal of Fluid Mechanics* **892**, P1 (2020). <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.170>