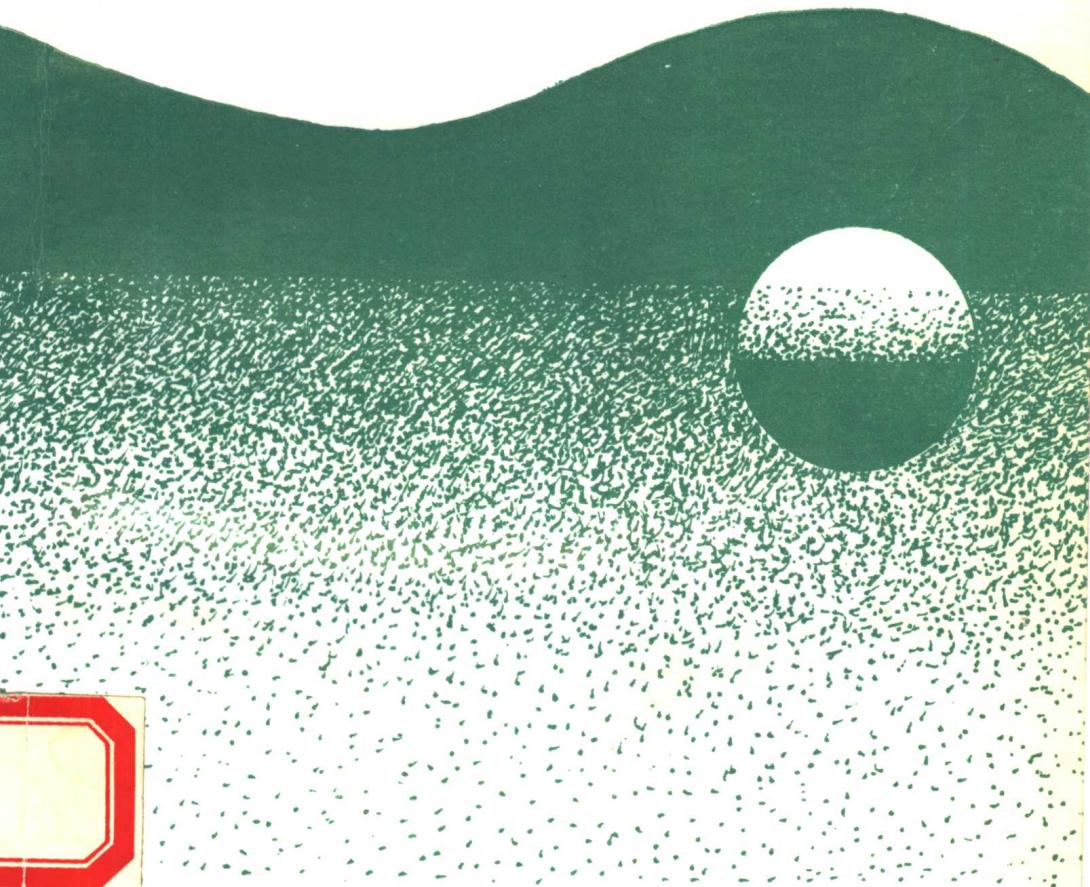


# 界面现象

—— 平衡和动态效应

〔美〕 C.A. 米勒尔 著  
P. 尼奥基



石油工业出版社

# 界 面 现 象

## ——平衡和动态效应

〔美〕 C.A.米勒尔 P.尼奥基 著

杨承志 金静芷 译 曾利容 校

石 油 工 业 出 版 社

(京)新登字082号

### 内 容 提 要

本书系统地介绍了界面现象的基本理论，包括界面张力，润湿性、接触角、胶体分散、界面传质和界面动态的一些重要理论。本书首次全面系统地总结了非平衡态界面现象的研究成果，便于广大读者了解和掌握该领域内的基础知识及动态分析方法。

本书的读者对象为：石油化学、石油钻井、采油，及表面化学、胶体化学等有关专业的科研人员和大专院校师生。

本书第一至四章由杨承志翻译，五至七章由金静芷翻译。

**Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects**

Clarence A. Miller, P. Neogi

Marcel Dekker Inc 1985

### 界 面 现 象

#### — 平衡和动态效应

[美] C.A.米勒尔 P.尼奥基 著

杨承志 金静芷 译 曾利容 校

\*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京顺义燕华印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

\*

850×1168毫米 32开本 10印张 264千字 印 1—1,500

1992年4月北京第1版 1992年4月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0677-4/TE·644

定价：3.10元

# 目 录

前言 .....	( 1 )
<b>第一章 界面张力原理 .....</b>	<b>( 2 )</b>
1. 界面现象引言.....	( 2 )
2. 界面张力——定性研究.....	( 4 )
3. 界面张力——热力学方法.....	( 8 )
4. 界面张力——力学方法.....	( 15 )
5. 密度和浓度分布剖面.....	( 18 )
6. 流体界面的平衡形状.....	( 21 )
7. 界面张力的测量方法.....	( 27 )
8. 二元混合物的表面张力.....	( 32 )
9. 表面活性剂.....	( 37 )
参考文献 .....	( 38 )
习题 .....	( 40 )
<b>第二章 润湿和接触角的基本原理 .....</b>	<b>( 49 )</b>
1. 引言.....	( 49 )
2. Young氏方程 .....	( 49 )
3. 粘附功和内聚功.....	( 52 )
4. 平衡接触理论.....	( 56 )
5. 接触角的滞后现象.....	( 60 )
6. 吸附.....	( 69 )
7. 固体表面液膜内的密度剖面.....	( 73 )
参考文献 .....	( 75 )
习题 .....	( 77 )
<b>第三章 胶体分散体系 .....</b>	<b>( 83 )</b>
1. 引言.....	( 83 )
2. 引力.....	( 84 )
3. 静电作用力.....	( 92 )

4. 引力和电场作用力的联合——DLVO理论	(101)
5. 聚合物分子吸附对胶体分散体系稳定性的影响	(108)
6. 聚沉动力学	(114)
参考文献	(120)
习题	(122)
<b>第四章 表面活性剂</b>	(127)
1. 引言	(127)
2. 阴离子表面活性剂	(128)
3. 非离子表面活性剂	(136)
4. 表面活性剂聚集体的其他相态	(137)
5. 不溶性表面活性剂的表面膜	(142)
6. 增溶作用和微乳液	(145)
7. 微乳液热力学	(146)
8. 油-水-表面活性剂体系的相态	(148)
9. 组成变化的影响	(152)
10. 表面活性剂的应用——乳状液	(154)
11. 表面活性剂的应用——洗涤	(156)
参考文献	(157)
习题	(162)
<b>第五章 处于运动-稳定和波动中的界面</b>	(167)
1. 基本情况	(167)
2. 界面稳定性的线性分析	(168)
3. 由不溶性表面活性剂引起的表面张力波动的阻尼	(181)
4. 流体柱或射流的不稳定性	(187)
5. 振荡射流	(191)
6. 薄液膜, 泡沫的稳定和波动	(193)
7. 界面热力学稳定性的能量和力的方法	(202)
8. 运动流体的界面稳定性——Kelvin-Helmholtz不稳定性	(204)
9. 关于下降液膜的波动	(207)
参考文献	(211)
习题	(213)
<b>第六章 迁移对界面现象的影响</b>	(218)

1. 界面张力的变化	(218)
2. 界面物质的质量平衡和能量平衡	(218)
3. 由下面加热或由上面冷却的液体的界面不稳定性	(221)
4. 质量传递过程中的界面不稳定性	(230)
5. Marangoni流动影响的其他现象	(236)
6. 非平衡态界面张力	(239)
7. 具有相变的移动界面的稳定性	(244)
8. 动界面稳定性与化学反应	(251)
9. 迁移相关的自发乳化	(255)
10. 有关分散相形成的其他界面现象	(258)
参考文献	(261)
习题	(266)
<b>第七章 动态界面</b>	(271)
1. 引言	(271)
2. 表面	(272)
3. 流体力学的基本方程	(275)
4. 通过液滴的流动	(278)
5. 渐近分析	(280)
6. 浸涂	(284)
7. 修正的球形滴	(288)
8. 表面流变学	(291)
9. 动态接触线	(295)
参考文献	(303)
习题	(306)
<b>单位换算表</b>	(314)

## 前　　言

界面附近的流动和传输对许多工业部门的工艺过程都有重要的影响。例如，蒸馏过程中的传递速度，液体萃取和其它传质过程都明显地取决于连续移动的和变形的液滴或气泡的状态等。然而，某些有关界面现象的教科书中，对非平衡现象只作了简要的介绍。

我们的目的是将非平衡界面现象如波动和Marangoni流动同界面原理基础知识一起综合于本书之中，对该领域进行初步的评述并介绍有关动态分析的知识，前四章基础知识章节中我们着重选择了界面张力、接触角、胶体微粒之间的相互作用力和表面活性剂等内容。在已出版的有关界面现象的教科书中所论及的其它内容，即界面统计力学、吸附和研究胶体分散体系的试验技术等本书没有着重的论述。我们相信这样的处理为在界面科学课程中较早地引入动态现象的研究提供了一种有用的方法。当然，对那些专门研究该领域的人们，还希望选取一本内容全面的普通表面与胶体化学教程，或者详细研究某些现有的关于此课题的教科书。

后三章论述了界面动力学，其中流体力学和传输现象作为导论讲述。第五章论述了线性稳定分析技术，研究了界面、薄膜的破坏和在不同条件下的喷射以及有、无表面活性剂存在时的界面波动。第六章分析了Marangoni流动和界面传输现象。第七章介绍了临近界面附近处的流动状态分类以及用拟合渐近展开法作为分析这类问题的方法。在每章的末尾选择的习题是为了加深对学习过的内容的理解。

C.A.米勒尔  
P.尼奥基

# 第一章 界面张力原理

## 1. 界面现象引言

“界面”，顾名思义就是不同相之间的边界面。由于界面非常薄，在许多场合下仅几个分子直径厚，常常忽略其厚度而倾向于想象其为二维平面，但是三度空间也很重要的。诚然，跨越界面的密度和/或组分的迅速变化是界面非常重要的性质；过剩自由能或侧向应力通常被称为界面张力。

当出现三相时，可能有三个不同的界面，每两个流体相就有一个界面。有时三个界面同时存在，其接合处形成一条曲线，称它为接触线，若其中一相为固体，沿着固体表面就是接触线。此时与固体表面形成的流体界面的夹角称为接触角。由它确定了液体对固体的润湿性质，因此，接触角便是界面现象中第二个重要的基本性质。

第一章和第二章集中论述在各种含有界面的场合中起重要作用的这两个基本性质。界面张力是影响流体界面形状的关键因素，它控制流体的形变特性。接触角和润湿性强烈地影响多相体系中各相的排列，当在多孔介质中存在两个流体相时，例如在土壤或在油藏中，接触角效应确定了两种流体的位置，即哪种流体占据哪个孔道，由接触角决定。另一方面，如果在孔隙中存在液滴，当施以压力梯度时，界面张力确定液滴是否能变形到足以通过弯曲的孔道。

在比表面积很大的体系中界面效应特别重要，当一相以很小的滴或颗粒分散在另一相中时，就会遇到这样的情况。例如，球形颗粒，分散相的面积与体积比为  $(3/R)$ ， $R$  为颗粒的半径。很明显，在分散相的体积一定时， $R$  值减小，则界面面积增加。当滴或颗粒至少有一维度降至  $1\mu\text{m}$  或更低时，我们就说出现了“胶

体分散体系”。在日常生活中见到的泡沫、气溶胶、乳状液等都是含有流体界面的胶体分散体系，并且它在食品、化妆品、药物直到洗涤剂等行业中都起很重要的作用。在第三章中将论述胶体分散体系的特性。

在多组分体系中，界面区域内的组成与各体相中的组成明显不同。当表面活性物质或“表面活性剂”存在时，这种差别特别显著。正象它的名称所暗示的那样，同体相相比，界面更有利于这些物质的分布，正如在第四章中所讨论的那样表面活性剂能明显降低界面张力、改变润湿性；而润湿性的改变在洗涤领域内特别重要。此外，表面活性剂在溶液中力图缔合，形成非常有意义并具有独特性质的表面活性剂相，例如：胶束溶液、微乳液和溶致液晶等。表面活性剂和表面活性剂相的形成对于一些胶体分散体系，如乳状液和泡沫的稳定性和状态是非常重要的影响因素。

前四章给出了界面现象，胶体分散体系和表面活性剂的一般基础，着重于它的平衡性质。以后各章将论述界面动力学性质。同过去有关界面现象的著作相比本书将更加深入地进行了论述。

第五章是讨论流体界面的稳定性，论述乳状液和气溶胶的形成以及由于液滴的聚并而引起它的破坏。讨论了与其密切相关的课题——波动，也讨论了与物质传递有关的内容。在二种情况下，都推导出了适用于界面的边界条件。由于借助于边界条件，明确了一个重要问题即界面现象影响流体体系中流动和传输基本方程的解。

在第六章中，讨论和解析了包含传热与传质过程的界面现象。本章大部分内容进一步讨论了稳定性，在这种情况下，由于界面上的温度、浓度梯度和界面张力梯度而产生了“马兰各尼（Marangoni）”不稳定性。还讨论了由不同物质的扩散、吸附和脱附而引起的界面张力变化与时间的关系。

最后，在第七章中分析了具有明显界面效应的流体流动过程中的一些有意义的问题，研究了表面粘度对流动、气泡和液滴的运动、单涂层流动和液滴在固体表面上铺展等的影响。在某些分

析中，使用了拟合渐近展开法 (matched asymptotic expansions) 在研究含有界面的其它流动问题时，重点是采用这种方法。

## 2. 界面张力——定性研究

首先我们研究纯液体和其蒸汽间的界面。如图1.1所示，相间边界是一个不连续的表面，其密度是突然变化的，但是在一个有限的厚度范围内密度是连续变化的。诚然，除接近临界点之外，该厚度仅有几个分子直径大小，然而它却是界面结构的主要特性。

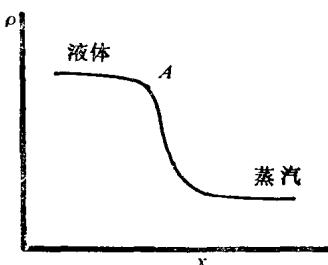


图1.1 界面区域内密度的变化  
引，故必须提供能量才能使它们分离。在分子间平均距离大时，每个分子的体系能量则较大，因此我们可以得出结论，在界面区域内每个分子的能量大于在体相内每个分子的能量。

在液-液界面，例如纯烃和水界面，由于在界面区域内相邻分子间的距离不太大，因此就不是太复杂，而且不是界面过剩能量的主要来源。为简化起见，让我们考虑一个由接近纯的组分A和接近纯组分B所组成的二元体系。显然，与液体A的体相相比较，在界面区域内，一个A分子周围有较多的B分子和较少的紧密相邻的A分子。对于B分子而言也是如此。现在从热力学观点告诉我们，存在于第一种情况中的相分离，分子A和分子B之间的引力必是小于两个A分子之间和两个B分子之间引力的平均值，因此，在界面区域内分子的总互引力小于体相中分子的总相互引力，这与液体-蒸汽界面发生的情况是相同的。因此我们又可以得出结论在界面区域内每个分子的能量大于体相中每个分子的能

对于一种流体界面的表面或界面张力可以有二种截然不同的观点。从热力学观点讲，表（界）面张力是由于表（界）面的存在而引起的单位面积上附加的自由能。如图1.1所示，界面区域内的密度低于体相内的密度，因此，分子间的平均距离较大。因为分子间相互吸引，故必须提供能量才能使它们分离。

量。

在专业术语方面，主要应注意这点。即本书中所谓“界面张力”广泛应用于液-气、液-液和固体-流体界面，这与其它作者的用法不同，他们限制界面张力一词只应用于无气相或蒸汽相存在的情况下。另一方面，此书中“表面张力”一词仅应用于一相为气相或蒸汽相的情况下，这与大多数作者的用法是一致的。

流体界面的界面张力也可以从力学的观点解释。从这个观点上讲，张力就是平行于界面的单位长度上的力，即与密度梯度或浓度梯度垂直的力。对于一个固定的点，这个力在沿界面所有侧向上都是相同的。因此，界面张力就是流体体相中压力的二维反照，它在三维空间内各向等量；当然，在这种情况下收缩代替了拉伸。我们注意到，由热力学和力学得到的界面张力的概念——单位面积的能量和单位长度上的力，在因次上是相同的，与此相似，压力可视为单位体积内的能量或单位面积上的力。

为什么侧向力沿界面上升并且为什么它是代替收缩力的拉力？要回答此问题不是一个简单的事情，在这里我们仅对图1.1中的液体-蒸汽界面进行定性的解释。在这种界面上有两个因素影响局部应力：一个是众所周知的由分子热运动产生的动力学效应，分子热运动是在稀薄气体中产生压力的原因，它对应力的贡献是产生一个各向同性的压力，其数值正比于局部分子密度和绝对温度。

第二是分子间的相互引力，每一对相互作用的分子都产生一个对应力有贡献的拉力，其方向是沿着二个分子的中心联线。由所有这些有贡献力的加和所得到的总拉伸应力在体相中是各向同性的，但在界面区域内是各向异性的，即是有平行于和垂直于密度梯度的方向上的差异。产生各向异性的理由很简单，能够同一个指定的分子相互作用的分子数量及其分布在二个方向上是不同的。例如，图1.1中曲线上的点A，向蒸汽相方向分子密度的降低比向液相方向分子密度的增加要快；由此，我们可以预示分子中心联线差不多平行于密度梯度的分子对数少于分子中心联线与

某些侧向在一条线上（垂直于密度梯度）的分子对数。换句话说，在A点由于分子相互作用所产生的拉伸应力，其在侧线方向上的分力大于在法线方向上的分力。

那么，在各体相中的净压力就等于动力学效应与分子间相互作用效应之差。由于液相中的分子密度高，故它们在液相中的贡献比在蒸汽相中大得多，但是，对于平界面，二者在两相中的贡献差是相同的。同样，在界面区域内任一点，净应力就等于局部动力学效应与分子间相互作用效应二者贡献之差。对于平界面，在静态平衡时，净应力的法线方向分力总是等于体相液体压力，但是净应力则是各向异性的。根据前面的讨论，我们可以预料，与体相中相比，在界面区域内的平均侧向应力收缩性较弱而拉伸性较强。这个效应的综合结果就是我们所知的界面张力。我们还要指出，在界面区域内应力各向异性意味着与在体相中不同，界面在静态平衡时能够承受一定类型的剪切应力。

值得注意的是，正象在第4节中将要指出的那样，在界面区域的某些点上的侧向应力通常变成了拉伸力，并且在数值上有比体相液体中压力小的力。仔细进行的试验表明，甚至于体相液体有时也具有拉伸应力<sup>[1]</sup>。此外，有人曾提出负压（即拉伸应力）是树木中树液能上升很高的原因，也是树汁中含少量盐的红树的树根能从盐水中吸收水分的原因。在这种盐水中，红树能茁壮成长。后一种情况是反渗透原理在自然界中应用的实例。当然，体相液体中的负压是亚稳态，而界面张力则是一个真正的平衡性质。

无论界面张力的发展是从热力学（能量）的角度或是从力学（力）的角度，它的主要效应就是使体系的界面面积为最小。当重力效应很小时，界面收缩的倾向就是一个小液滴在另一种液体中成球形的原因。对于给定体积的液滴球形的表面积最小。但是一个基本的认识是能量和力的论点不能简单地导出定性地相似概念，但是却能得到相同的界面张力值，这一点将在下面论证。

可以使用两种方法：一是能量方法，建立界面张力与热力学的关系，并且由此导出一些有用的结果。如例题1.1中的凯尔文

(kelvin) 方程，它给出了液滴大小同蒸汽压力的关系；力学方法用于证明在界面上含有力和应力的边界条件下，使用界面张力是有道理的。这种边界条件可以用于能在液体界面存在时的流体力学的基本方程。

表1列举了一些常见体系的界面张力值。它的单位在SI 单位中为每米毫牛吨 (mN/m) , 1mN/m 等于 1 dyne/cm, 这是过去常用的界面张力单位，近期文章除外。要指出的是，具有较高粘附能的液体有较大的表面张力。因此，液体金属的表面张力高于含有氢键的液体如水的表面张力，而含有氢键液体的表面张力又高于非极性液体如纯烷烃的表面张力。在本章第5节中和第二章

表1 典型物质的表面和界面张力值

液 体	温度(°C)	表面张力(mN/m)
银	1100	878
汞	20	484
硝酸钠	308	117
水	20	72.8
丙烯碳酸酯	20	41.1
苯	20	29.0
正辛醇	20	27.5
丙酸	20	26.7
正辛烷	20	21.8
乙醚	20	17.0
氯	-183	11.9
全氟戊烷	20	9.9
液体组	温度(°C)	界面张力(mN/m)
汞-水	20	415
汞-苯	20	357
正辛烷-水	20	50.8
苯-水	20	35
乙醚-水	20	10.7
正辛醇-水	20	8.5
正丁醇-水	20	1.8

的第2节中将讨论评价表面张力和现象学方法。二种不混溶液体的化学性质越相似，则它们之间的界面张力将越低。

### 3. 界面张力——热力学方法

正象我们已经看到的那样，事实上，界面区域是三维的，即具有很薄的厚度。然而，将一个界面表示成零厚度的数学表面是很方便的，因为象面积、曲率这一类参数很容易确定，并且表面的不同几何形状也是很容易理解的。怎样进行能使数学表面的应用与界面实际上具有的三维特性一致的热力学分析呢？

作为解决这个问题的第一步，一百多年前Gibbs<sup>[2]</sup>导出了表面过剩量。基本思想是在界面区域的某一个位置选择一个参考面S。这个表面的各处均垂直于局部密度梯度或浓度梯度。现在，我们研究图1.2中表面 $S_A$ 和 $S_B$ 之间的区域内的性质如内能， $S_A$ 和 $S_B$ 平行于S，但均位于各自的体相中。由于在薄层处，存在体相组成之间的迁移，因此此区域内实际的内能U不等于( $U_A+U_B$ )，( $U_A+U_B$ )值是假定体相A和B一直延伸到S都是不变的情况下计算的。二者之差称为表面过剩内能 $U^*$ 并标记为S：

$$U^* = U - U_A - U_B \quad (1.1)$$



图 1.2 由平行表面限界的界面  
区域S为参考表面

同样，其他的热力学性质的表面过剩值也可确定，如物质*i*的表面过剩摩尔数 $n_i^*$ ：

$$n_i^* = n_i - n_{iA} - n_{iB}$$

$$(1.2)$$

其中 $n_i$ 为 $S_A$ 和 $S_B$ 之间区域内物质*i*的实际摩尔数；

$n_{iA}$ 为 $S_A$ 和S之间区域内出现的液体*i*的摩尔数，假定该区内是被液体*A*占据的；在 $S_B$ 和S之间区域内，也可以同样定义 $n_{iB}$ 。表面过剩量仅与S的位置有关，而 $S_A$ 、 $S_B$ 的准确位置是不受约束的，只要这些表面在体相流体中。表面过剩量可以是正值也可以是负值。

由式(1.1)，(1.2)清楚可见，表面过剩量与跨越有限厚

度的界面区的组成和性质变化有关；正如我们很快将看到的那样，它可以用来确定界面张力。此外，由于各表面过剩性质都是属于参考表面  $S$  的，那么  $S$  的面积和曲率都与界面的相应性质相同并且可以用来描述界面的变形。

让我们进一步考虑在平衡条件下  $S_A$  和  $S_B$  之间的界面区域。如果它的形状保持不变，那么我们假定它的内能  $U$  仅是熵  $S$  和该区域内物质  $i$  的摩尔数  $n_i$  的函数。这样，我们可以写成：

$$dU = T dS + \sum_i \mu_i d n_i \quad (1.3)$$

其中， $T = (\partial U / \partial S)_{n_i, \text{形状}}$  和

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, n_j, \text{形状}}$$

现在我们研究这样一个过程，即体相流体  $A$  保持不变，但是体相流体  $B$  和界面区域之间有能量和质量的传递。假定由界面区域和体相流体  $A$ 、 $B$  组成的整个体系与周围环境完全隔绝，那么，在此情况下，能量平衡（根据热力学第一定律）表明体系的总能量保持不变。根据上述体相流体的能量没有变化，所以，我们可以得到：

$$dU_{\text{总}} = 0 = T dS + \sum_i \mu_i d n_i + T_B d S_B + \sum_i \mu_{iB} d n_{iB} \quad (1.4)$$

各种物质的质量平衡要求  $d n_i = -d n_{iB}$ 。此外，根据热力学第二定律如果体系是平衡的，那么该隔离体系的熵应当最大。由此，我们有：

$$dS_{\text{总}} = 0 = dS + dS_B \quad (1.5)$$

由 (1.4) 式，(1.5) 式和质量平衡，我们得到：

$$0 = (T - T_B) dS + \sum_i (\mu_i - \mu_{iB}) d n_i \quad (1.6)$$

如果该方程能满足所有可能的变化，很明显必须是：

$$T = T_B, \mu_i = \mu_{iB} \quad (1.7)$$

同样的，我们可以写出界面区域和体相流体  $A$  之间的能量和质量传递方程。总结论是在体系的各处每种物质的温度  $T$  和化学势  $\mu_i$  必须是相同的。

在界面区域继续保持固定的形状的情况下，我们可以写出方程 (1.3)，并将该式与分别描述体相流体A、B占据的两部分界面区域的相似方程相减。那么我们有：

$$dU^* \text{ (形状不变)} = T dS^* + \sum_i \mu_i d n_i^* \quad (1.8)$$

现在如果参考面S变形，那么对于一种流体的界面 $dU^*$ 可能变化， $S$ 的面积和曲率都能变化，但是若曲率半径比界面厚度大得很多，那么我们可以预期曲率的影响是很小的，则：

$$dU^* = T dS^* + \sum_i \mu_i d n_i^* + \gamma dA \quad (1.9)$$

其中 $\gamma$ 是界面张力，可以用 $(\partial U^*/\partial A) S^* \cdot n^*$ 来定义。

界面区域内的Helmholtz自由能 $F$ 通常由下式确定：

$$F = U - TS \quad (1.10)$$

从方程 (1.10) 中减去描述为体相流体A、B占据的两部分界面区域的相似方程，则有：

$$F' = U' - TS' \quad (1.11)$$

对式 (1.11) 进行微分并将式 (1.9) 代入，则有：

$$dF' = -S' dT + \sum_i \mu_i d n_i^* + \gamma dA \quad (1.12)$$

显然，根据这个方程，我们可以用表面过剩自由能写出界面张力，即

$$\gamma = \left( \frac{\partial F'}{\partial A} \right)_{T, n^*} \quad (1.13)$$

这就是说， $\gamma$ 是增加单位表面积所产生的表面过剩自由能的变化。

现在，让我们研究一个给定的界面区域并且研究参考面S均匀向 $S_B$ 面移动 $\lambda$ 距离所引起的效应；当然，由于其物理状态没有变化，则整个区域的自由能 $F$ 没有变化，则：

$$\begin{aligned} 0 &= dF = dF' + dF_A + dF_B \\ &= -S' dT + \sum_i \mu_i d n_i^* + \gamma dA \\ &\quad - S_A dT + \sum_i \mu_i d n_{iA} - P_A dV_A \end{aligned}$$

$$-S_B dT + \sum_i \mu_i d\eta_{iB} - P_B dV_B \quad (1.14)$$

现在，界面区域总体积 $V$ 和每种物质的总摩尔数 $n_i$ 均为常数，即：

$$dV = dV_A + dV_B = 0 \quad (1.15)$$

$$dn_i = dn_i^* + dn_{iA} + dn_{iB} = 0 \quad (1.16)$$

将(1.15), (1.16)式代入并假定温度不变，则可将(1.14)简化成：

$$0 = \gamma dA - (P_A - P_B) dV_A \quad (1.17)$$

若 $A$ 是参考面 $S$ 的起始面积，那么很明显，参考面微小的移动便会给出：

$$dV_A = A \lambda \quad (1.18)$$

然而，从几何的角度考虑，可以写出：

$$dA = -2H A \lambda \quad (1.19)$$

其中， $(-2H)$ 是 $S$ 面曲率半径倒数的总和，它是由任意二个垂直于 $S$ 面的法面上的半径计算的，即：

$$2H = -\left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}\right) \quad (1.20)$$

$H$ 称为平均曲率，式(1.20)中的负号是习惯表示法；若曲率中心在 $S$ 的 $A$ 边，曲率半径为正值，若在 $S$ 的 $B$ 边则为负值。 $\gamma_1$ 和 $\gamma_2$ 的计算将在第6节讨论。

尽管方程(1.19)在这里没有进行证明，但是对于球形这种特殊情况也有助于证实它的有效性，当球半径增加 $dr$ 时，球形面积将相应增加 $dA$ 即：

$$dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr \quad (1.21)$$

当 $2H$ 等于 $(-2/r)$ 时， $A$ 就等于 $4\pi r^2$ ，且 $\lambda$ 等于 $dr$ ，显然方程(1.19)是满足的。

将式(1.18)、式(1.19)代入式(1.17)，则有：

$$\underline{P_A - P_B = -2H\gamma} \quad (1.22)$$

这个表示两体相压力平均曲率和界面张力之间的关系式是研究液体界面张力的基础。通常把它归属于拉普拉斯(Laplace)或杨