附着力、内聚力、有效内聚力与润湿性

中国科学院力学研究所　朱如曾
北　京　大　学　钱尚武

本文引进“有效内聚力”的概念，它是以简单方式所定义的“内聚力”的一半；指出真正表征液体内聚倾向强弱的应该是“有效内聚力”；然后对润湿性导出与传统判据不同的两条判据，并给出实例来证明判据的正确性.

一　基本假设

设固体对液体分子的引力有效作用距离为 l_1，液体分子间的引力有效作用距离为 l_2，因此表面层和附着层的厚度分别为 l_2 和 $e=\mathrm{Max}(l_1,\ l_2)$。

在本文中，除非特别申明，我们将处处使用下述通常的“简化假设”[1]：① 忽略重力；② 将分子间斥力绝对化而用引力刚心模型（不必球对称）来描写液体分子；③ 用具有理想表平面的引力刚体来描写固体；④ 在讨论分子间引力及其功时，忽略分子热运动所导致表面层和附着层分子数密度与内部液体分子数密度（n）的差异，忽略表面层和附着层的附加熵（即表面熵），因此表面层和附着层的可逆绝热扩展将同时具备等温性质，从而可只用“可逆”二字来表示，并且对表面层的扩展而言和把固体引力当作外力看待时对附着层的扩展而言，都有

$$\sigma\delta A=\delta F_{液}=\delta U_{液}=\delta V_{液}=\delta W_{外} \qquad (1)$$

式中，$\delta W_{外}$表示外力作的功，σ、A、$F_{液}$、$U_{液}$和 $V_{液}$分别表示液体的表面张力系数、表面积（或附着层面积）、液体自身的自由能、内能、以及液体分子间相互作用势能之和. $V_{液}$中并不包

$$v=\frac{\omega}{k}\hat{k} \qquad 当\ d\boldsymbol{r}\ 平行\ \boldsymbol{k};$$

$$v\neq\frac{\omega}{k}\hat{k} \qquad 当\ d\boldsymbol{r}\ 不平行\ \boldsymbol{k}$$

而 $d\boldsymbol{r}$ 是否平行 $\boldsymbol{k}$，这是动力学问题，与介质性质有关. 在各向同性介质中，不难从对称性分析确认 $d\boldsymbol{r}$ 是平行于 $\boldsymbol{k}$ 的. 在各向异性介质中，一般 $d\boldsymbol{r}$ 不平行 $\boldsymbol{k}$. 因此，从平面波相因子的分析中得到的肯定结论是：在各向异性介质中，平面波的等相面仍然是一系列与波矢 $\boldsymbol{k}$ 正交的平面族；相速也是扰动传播速度，它在波矢方向的投影数值等于 ω/k.

3．也许是人们凭据自己的一种直觉或习惯，一看到平面或曲面，就想到其法线方向. 法线速度的意义首先是在几何上. 在晶体光学中引入法线速度以及法线面和法线折射率椭球面，对某些计算是有方便之处的. 但在另一些场合，从射线面和射线折射率入手可能更直接了当. 总之，两者对解决问题是等价的，只要我们掌握其关系，就能灵活应用. 譬如，为了考虑位相差而计算光程时，既可以计算实际上的射线光程（参见图 5）

$$L_r=n_r l_r,\qquad \varphi(Q)-\varphi(P)=\frac{2\pi}{\lambda}L_r$$

也可以计算形式上的法线光程

$$L_N=n_N l_N,$$

$$\varphi(Q)-\varphi(P)=\varphi(Q)-\varphi(P')=\frac{2\pi}{\lambda}L_N$$

光程的两种算法是相等的：

$$n_r l_r=n_N l_N$$

只要 P、P' 是处在同一个等相面上.

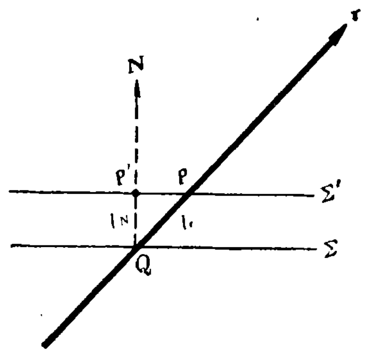


图 5　射线光程与法线光程

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

含固体与液体之间的引力势能 $V_{固液}$ [后面将用 V 表示($V_{液}+V_{固液}$)].

诚然，第②③④点假设不能适合于所有的固液系统，但能适合于相当多的情况，因此对于普通物理的教学目的而言，"简化假设"还是可取的．在实际教学中，还可用"忽略液体分子热运动对表面现象的影响"来代替上面的第④点假设．

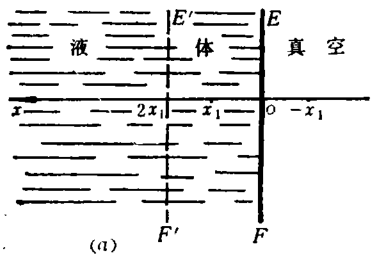
二 附着力和内聚力的通常定义

附着力 $f^{(1)}(x)$ 指附着层中与固液界面相距 x 的一个液体分子所受到的固体的引力．除尖角附近尺度为 l_1 的范围外，附着力垂直于固液界面并指向固体．

内聚力 $f^{(2)}_{表}(x)$ 指液体表面附近与表面相距 x 的一个液体分子（当它在液体中时，$x>0$，当它在液体之外时，$x<0$）所受到的所有其余液体分子的吸引力的合力*．除接触角顶点附近尺度为 e 的范围外，内聚力 $f^{(2)}_{表}(x)$ 垂直于液体表面并指向液体内部．

内聚力 $f^{(2)}_{附}(x)$ 指附着层中与固液界面相距 x 的液体分子所受到其余液体分子的吸引力的合力．除接触角顶点附近以及固体尖角附近尺度为 e 的范围外，$f^{(2)}_{附}(x)$ 垂直于固液界面并指向液体内部．

由"简化假设"易见，$f^{(2)}_{表}(x)=f^{(2)}_{附}(x)$，故用 $f^{(2)}(x)$ 统一表示．下面证明 $f^{(2)}(x)$ 是 x 的偶函数[2]．在图 1(a) 中，EF 是液面，考察位于 x_1 处的液体分子 A．设 $x_1>0$，我们再在 $2x_1$ 处作平行于 EF 的直线 $E'F'$．显然，EF 与 $E'F'$ 之间的液体对 A 的引力之和为零，因此分子 A 所受的净引力 $f^{(2)}(x_1)$ 就只是 $E'F'$ 左方液体所贡献的，它显然等于另一个位于 $-x_1$ 处的分子所受整个液体的引力 $f^{(2)}(-x_1)$，故 $f^{(2)}(x)$ 是偶函数（见图 1 (b)）．



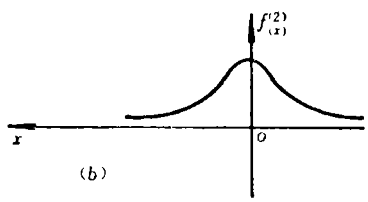


图 1

假设将 $ne\delta A$ 个液体分子从内部移到附着层中，从而使附着层可逆地扩展面积 δA．在此过程中，附着力对于从内部移到 x 处的一个分子作功 $\int_x^\infty f^{(1)}(\xi)d\xi=\int_x^e f^{(1)}(\xi)d\xi$．附着力对这 $ne\delta A$ 个分子作的总功是

$$\delta W_{f^{(1)}}=ne\delta A\frac{1}{e}\int_0^e dx\int_x^\infty f^{(1)}(\xi)d\xi$$
$$=n\delta A\int_0^e d\xi\int_\xi^e f^{(1)}(x)dx$$

这 $ne\delta A$ 个分子在附着层中平均移动了 $\frac{e}{2}$ 的距离．平均附着力 $f^{(1)}$ 定义为

$$f^{(1)}=\delta W_{f^{(1)}}\Big/\left(\frac{e}{2}\cdot ne\delta A\right)$$
$$=\frac{2}{e^2}\int_0^e d\xi\int_\xi^e f^{(1)}(x)dx$$
$$=\frac{2}{e^2}\int_0^e xf^{(1)}(x)dx \qquad (2)$$

此式右端是 $f^{(1)}(x)$ 在 $(0,e)$ 上以 x 为权的平均值．在此过程中，内聚力对这 $ne\delta A$ 个分子作功

$$\delta W_{f^{(2)}_{附}}=-n\delta A\int_0^e d\xi\int_\xi^e f^{(2)}(x)dx$$

附着层平均内聚力 $f^{(2)}_{附}$ 定义为

$$f^{(2)}_{附}=\delta W_{f^{(2)}_{附}}\Big/\left(-\frac{e}{2}\cdot ne\delta A\right)$$
$$=\frac{2}{e^2}\int_0^e d\xi\int_\xi^e f^{(2)}(x)dx$$
$$=\frac{2}{e^2}\int_0^e xf^{(2)}(x)dx \qquad (3)$$

* 本文涉及有涨落的物理量时，均指其平均值．

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

类似地，表面层平均内聚力 $f^{(2)}_{\text{表}}$ 定义为

$$f^{(2)}_{\text{表}}=\delta W_{f^{(2)}_{\text{表}}}\Big/\left(-\frac{l_2}{2}\cdot nl_2\delta A\right)$$

$$=\frac{2}{l_2}\int_0^{l_2}d\xi\int_\xi^{l_2}f^{(2)}(x)dx$$

$$=\frac{2}{l_2^2}\int_0^{l_2}xf^{(2)}(x)dx \qquad (4)$$

对于附着力与内聚力之比与 x 无关的情况

$$f^{(1)}(x)=kf^{(2)}(x) \qquad (5)$$

显然有

$$f^{(1)}=kf^{(2)}_{\text{附}} \qquad (6)$$

比较(3)式和(4)式得

$$e^2f^{(2)}_{\text{附}}=l_2^2f^{(2)}_{\text{表}}$$

三 有效内聚力

假定液体的表面层不扩展，而附着层可逆地扩展 δA，附着层中将增加 $ne\delta A$ 个液体分子，液体内部减少 $ne\delta A$ 个分子．若用 $\delta W_{\text{附总}}$ 表示过程中液体分子间引力所作的总功，则 $\delta W_{\text{附总}}$ 应等于$(-\delta V_{\text{液}})$，与(1)式相结合得到

$$\delta F_{\text{液}}=\sigma\delta A=-\delta W_{\text{附总}} \qquad (7)$$

假如我们能把这一扩张过程当作只涉及 $ne\delta A$ 个液体分子从内部移到附着层中去的简单过程，那末应有 $\delta W_{\text{附总}}=\delta W_{f^{(2)}_{\text{附}}}$．然而事实上这一过程将改变整个液体的外形并给所有(原则上是"所有的")液体分子以与热运动效果不同的位移，因此不能轻易认为 $\delta W_{\text{附总}}=\delta W_{f^{(2)}_{\text{附}}}$．直接计算 $\delta W_{\text{附总}}$显然不是一件简单的事情．但是如果我们能找到 σ 与 $\delta W_{f^{(2)}_{\text{附}}}$ 之间的关系，就可利用(7)式找到 $\delta W_{\text{附总}}$与 $f^{(2)}_{\text{附}}$之间的关系了．

为此，考虑液体的可逆分割，因为这一过程十分单纯．设 $W_{\text{液液}}$是在 δA 面积上分割液体所需外力的功．简单的分析可知

$$W_{\text{液液}}=n\int_0^{-\infty}d\xi\int_\xi^{-\infty}f^{(2)}(x)dx$$

$$=n\int_0^{-l_2}d\xi\int_\xi^{-l_2}f^{(2)}(x)dx$$

利用 $f^{(2)}(x)$的偶函数性质极易将上式化为

$$W_{\text{液液}}=n\int_0^{l_2}d\xi\int_\xi^{l_2}f^{(2)}(x)dx=\frac{nl_2^2}{2}f^{(2)}_{\text{表}}$$

$$=\frac{ne^2}{2}f^{(2)}_{\text{附}} \qquad (8)$$

这样的分割获得 $2\delta A$ 的表面，所以

$$W_{\text{液液}}\delta A=2\sigma\delta A \qquad (8')$$

从(7)式、(8)式和上式得

$$\delta W_{\text{附总}}=-\frac{1}{4}ne^2f^{(2)}_{\text{附}}\delta A \qquad (9)$$

如果引进附着层有效内聚力 $f^{(2)}_{\text{附效}}$的概念，把附着层扩展 δA 的过程中的 $\delta W_{\text{附总}}$折合为液体内部 $ne\delta A$ 个分子克服 $f^{(2)}_{\text{附效}}$而移到附着层中去的单一过程中 $f^{(2)}_{\text{附效}}$所作之功，那末 $f^{(2)}_{\text{附效}}$应定义为

$$f^{(2)}_{\text{附效}}=\delta W_{\text{附总}}\Big/\left(-\frac{e}{2}\cdot ne\delta A\right) \qquad (10)$$

将(9)式代入上式得

$$f^{(2)}_{\text{附效}}=\frac{1}{2}f^{(2)}_{\text{附}} \qquad (11)$$

将(10)式中的"附"改为"表"，"e"改为"l_2"，就得到表面层中有效内聚力 $f^{(2)}_{\text{表效}}$．因此也有

$$f^{(2)}_{\text{表效}}=\frac{1}{2}f^{(2)}_{\text{表}} \qquad (12)$$

将(10)式与(7)式相结合得

$$f^{(2)}_{\text{附效}}=2\sigma/ne^2 \qquad (13)$$

类似地有

$$f^{(2)}_{\text{表效}}=2\sigma/nl_2^2 \qquad (14)$$

因为在附着层扩展 δA 的过程中，固体引力所作的功显然正好是 $\delta W_{f^{(1)}}$ 所以按类似方式定义的有效附着力就是(2)式所定义的平均附着力 $f^{(1)}$．

四 润湿性判据

设附着层推斥力为 c．考虑接触角顶点附近小液块的平衡条件(图 2)易得

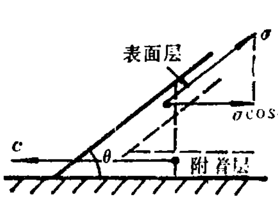


图 2

$$c=\sigma\cos\theta$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

这里 θ 是接触角，所以

$$\cos\theta = c/\sigma \tag{15}$$

由此式可见，c 的正负性决定液体对固体的润湿性：$c>0$ 时，$\theta<\frac{\pi}{2}$，液体润湿固体；$c<0$ 时，$\theta>\frac{\pi}{2}$，液体不润湿固体；$c=0$ 时，$\theta=\frac{\pi}{2}$，是中间状态。

为了决定 c，我们将附着层可逆地扩展 δA，整个液固系统自由能的增加 δF 在"简化假设"条件下应与势能的增加 δV 相等，从而应为所有有势力所做功的负数，即

$$\delta F=\delta V=-(\delta W_{f^{(1)}}+\delta W_{附总})$$

从 (2) 式和 (10) 式分别解出 $\delta W_{f^{(1)}}$ 和 $\delta W_{附总}$，然后代入上式得

$$\delta F=\delta V=-\frac{n}{2}e^2(f^{(1)}-f^{(2)}_{附效})\delta A$$

$$=-\frac{n}{2}e^2\left(f^{(1)}-\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}\right)\delta A \tag{16}$$

从而

$$c=-\frac{\delta F}{\delta A}=-\frac{\delta V}{\delta A}=\frac{1}{2}ne^2(f^{(1)}-f^{(2)}_{附效})$$

$$=\frac{1}{2}ne^2\left(f^{(1)}-\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}\right) \tag{17}$$

将(17)式和从(13)式解出的 σ 代入(15)式得

$$\cos\theta=(f^{(1)}-f^{(2)}_{附效})/f^{(2)}_{附效}=2\left(f^{(1)}-\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}\right)\Big/f^{(2)}_{附} \tag{18}$$

对于(5)式所表示的简单情况，将(6)式代入上式得

$$\cos\theta=2k-1 \tag{19}$$

由(18)式得如下两条等价的润湿性判据：

［判据一］若 $f^{(1)}>\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}$，则 $c>0$，$\theta<\frac{\pi}{2}$，故润湿；若 $f^{(1)}<\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}$，则 $c<0$，$\theta>\frac{\pi}{2}$，故不润湿；若 $f^{(1)}=\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}$，则 $c=0$，$\theta=\frac{\pi}{2}$，故是中间状态。

［判据二］若 $f^{(1)}>f^{(2)}_{附效}$，则 $c>0$，$\theta<\frac{\pi}{2}$，故润湿；若 $f^{(1)}<f^{(2)}_{附效}$，则 $c<0$，$\theta>\frac{\pi}{2}$，故不润湿；若 $f^{(1)}=f^{(2)}_{附效}$，则 $c=0$，$\theta=\frac{\pi}{2}$，故是中间状态。

传统判据就是在本文判据一中，将 $\frac{1}{2}f^{(2)}_{附}$ 改为 $f^{(2)}_{附}$。对于 (5) 式所表示的简单情况，从(19)式得如下推论：

［推论］对(5)式所表示的简单情况，若 $k>\frac{1}{2}$，则 $\theta<\frac{\pi}{2}$，故润湿；若 $k<\frac{1}{2}$，则 $\theta>\frac{\pi}{2}$，故不润湿；若 $k=\frac{1}{2}$，则 $\theta=\frac{\pi}{2}$，是中间状态。

从判据二可以看到，平均附着力 $f^{(1)}$ 是固体吸引液体的强弱程度的表征，有效内聚力 $f^{(2)}_{附效}$ 则是液体内聚倾向强弱程度的表征。

五 实例证明

现在我们用最简单的情况来验证一下公式(18)和(19)。考虑固体由液体所取代的情况(见图 3)，此即均匀液体的情况。此时，在假想的"附着层"中，液体分子其实就在液体的内部，所以它所受各个方向的吸引力的合力为零，也就是它所受取代固体的那部分液体的引力（即附着力）等于其余液体(包括"附着层"内的液体在内)的引力(即内聚力)，故 $f^{(1)}(x)=f^{(2)}(x)$，即 $k=1$，代入(19)式得 $\theta=0$。这与如下的经验相一致：均匀液体的表面总是光滑而没有折纹的，即 θ 确实是零度。

对梁昆淼和赵凯华教授的有益建议表示深切谢意。

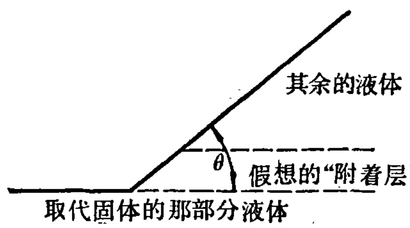


图 3

附录A、有效内聚力的另一定义

先抛开"简化假设"②和④ 而考察附着层中所有液体分子与附着层底部的距离之和 $D_{附}$。显然

$$D_{附}=aN=a(N/A)A \tag{A.1}$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中，N和a分别为附着层的总分子数和它们与层的底部之间的平均距离。a和(N/A)只与温度有关而与A无关，所以当温度不变时，$D_{附}$与A成正比，故$D_{附}$可取代A而作为等温过程中附着层的某种广义的坐标，我们称之为“赝广义坐标”，以区别于严格意义下的热力学广义坐标。与$D_{附}$所对应的“赝广义力”是

$$f_{广}=(\delta W_{附外}/\delta D_{附})_T \quad (A.2)$$

这里，$\delta W_{附外}$是将$D_{附}$等温可逆地扩大$\delta D_{附}$时外力（包括固体引力在内）所作的功，它等于液体自身自由能的增加$\delta F_{液}$。有效内聚力$f^{(2)}_{附效}$的定义就是赝广义力

$$f_{附效}=(\delta W_{附外}/\delta D_{附})_T=(\delta F_{液}/\delta D_{附})_T$$
$$=(\delta W_{附外}/a\delta N)_T \quad (A.3)$$

此式表明，$f^{(2)}_{附效}$的物理意义是，若把附着层的等温可逆扩展过程当作是内部液体分子向固液界面移动的单一过程，则$f^{(2)}_{附效}$就是平均来说每个液体分子在附着层中向固液界面移动单位距离时所需外力的功。

表面层有效内聚力$f^{(2)}_{表效}$定义为

$$f^{(2)}_{表效}=(\delta W_{表外}/\delta D_{表})_T=(\delta F_{液}/\delta D_{表})_T \quad (A.4)$$

式中各符号的意义是明确的，不再赘述。

现在回到前面的“简化假设”下来。将(A.1)式、(7)式和$a=e/2$, $N/A=ne$代入(A.3)式立即得到(13)式。由此可见，在“简化假设”下，定义(A.3)式确与定义(10)式等价。

附录 B、润湿性判据的另一导出法

正文中，我们在导出润湿性判据时，着重观察附着层扩展过程中$\delta W_{附总}$与$\delta W_{f^{(2)}_{附}}$的区别，这是判据一中$f^{(2)}_{附}$前面出现系数$\frac{1}{2}$的原因。下面我们将用另一种方法导得润湿性判据。

设单位面积的液体表面、固体表面和固液接触面的自由能分别为σ、α和β。设等温可逆地分割单位面积的固液接触面需外力的功为$W_{固液}$。分割的结果产生了单位面积的固体表面和单位面积的液体表面，消失了单位面积的固液接触面，所以有

$$W_{固液}=\alpha+\sigma-\beta \quad (B.1)$$

将(8′)式代入上式得

$$\alpha-\beta=W_{固液}-\frac{1}{2}W_{液液} \quad (B.2)$$

此式曾见于文[3]*。附着层扩展单位面积的结果是产生了单位面积的固液接触面，消失了单位面积的固体表面，所以系统自由能的增量$(\delta F/\delta A)_T$为

$$(\delta F/\delta A)_T=\beta-\alpha \quad (B.3)$$

(B.2)和(B.3)相结合得到附着层推斥力c为

$$c=-(\delta F/\delta A)_T=W_{固液}-\frac{1}{2}W_{液液} \quad (B.4)$$

在本文的“简化假设”下有

$$W_{固液}=n\int_0^{\infty}d\xi\int_{\xi}^{\infty}f^{(1)}(x)dx$$
$$=n\int_0^{e}d\xi\int_{\xi}^{e}f^{(1)}(x)dx=\frac{\pi}{2}e^2f^{(1)} \quad (B.5)$$

这里已应用了(2)式。

将(B.5)和(8)式代入(B.4)也得(17)式，从而也得判据一和判据二*。

参 考 文 献

[1] 黄昆，物理通报，1953年第4期。
[2] Н. Д. 巴巴列克西，物理学教程，第一卷，第十五章，§24，1954年。
[3] В. И. 巴甫洛夫，力学、分子物理学，上册，第七章，§4，1958年。

* 文[3]曾对(B.2)作过如下的解释：如果固体与液体之间的吸引力大于两块液体之间的吸引力的一半，则润湿，但文[3]并未引进内聚力、附着力和有效内聚力的概念。

上接第19页

New York, 1973), Problem 17, P. 153，书中的答案是13.8 km/s，与我们的第三种情况相近。Jar Orear, Physics(MacMillan, New York, 1979), Example 9, P. 126，例题9中算出的答案是13.5 km/s与我们第三种答案相等。一本新的教科书，University Physics by A. Hudson and R. Nelson (Harcourt, Brace and Jovanovitch, New york, 1982)，在其教师手册中有一个解，也是使用了与我们的第三种解法相同的（错误）方法，由于计算上的错误，该手册中的结果(409 m/s)与我们的第三种答案不相等。

附注：我们感谢A. Diaz-Jimenez，因为他告诉了我们四本求出正确的太阳的逃逸速率的书：A. Diaz-Jimenez, Contribuciones, Relaciones cientificas y otros, aspectos(Ediciones Angular, Bogota, 1981); Landau and Kitaigorodsky, Fisica para todos (MIR, Moscow, 1978), P. 200; A-Z Cosmonautica Encyclopedia Sovietica, edited by G. V. Petrovich(MIR, Moscow, 1969), P. 492; Wernher Von Braun, Space Frontier(Holt, Rinehart and Winston, New York, 1967), P. 205. Diaz-Jimenez教授已经和各位物理学家和作者通过信，指出了关于太阳逃逸问题的正确的解法。

译者注：我国钱学森教授在《星际航行概论》（科学出版社，1963）的“§ 1.5 第三宇宙速度”中已给出过本文所述的正确解答。

（译自 Am. J. Phys. Vol. 51, No. 8, August, 1983.）

天津纺织工学院　王广济译

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net