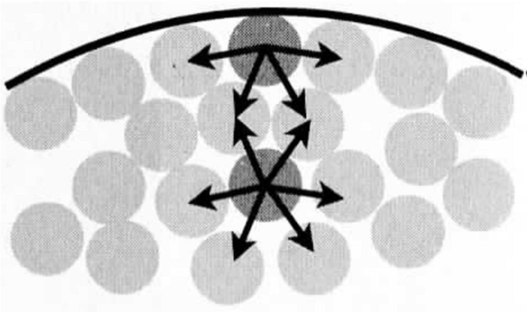
§§　液体の表面

§　表面張力



ある試料の表面積: σ を $\sigma + d\sigma$ に増加させるときの仕事: $d'L$ は

$$d'L = +\gamma d\sigma \tag{1}$$

ここで，γ は表面張力　　（σ は示量変数，γ は示強変数）

γ の次元は

ヘルムホルツの自由エネルギー: F の全微分は,

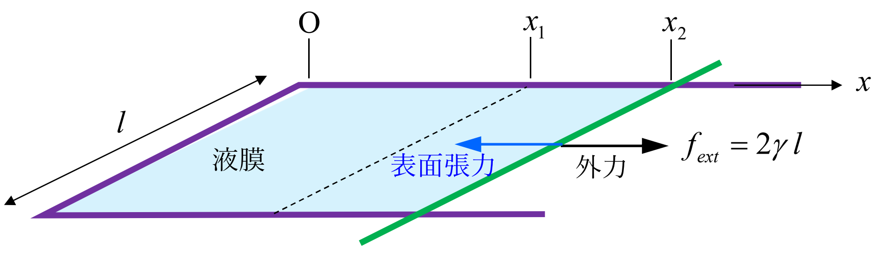
$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \gamma\, d\sigma \tag{2}$$

T, V, N が一定の時は,

$$dF = d'L = \gamma\, d\sigma \qquad (2)'$$

$$\therefore \quad \frac{\partial F}{\partial \sigma} = \gamma$$

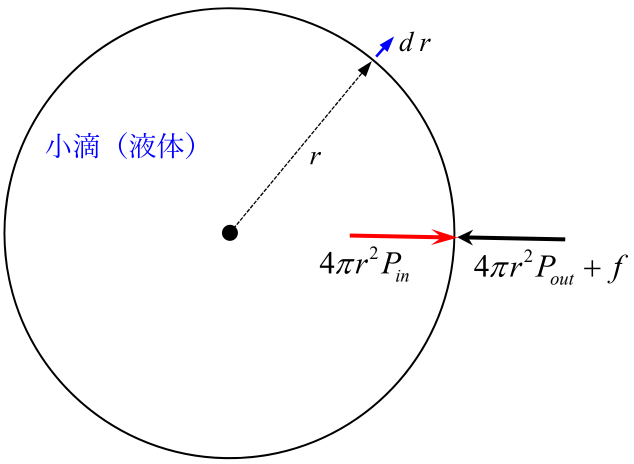
問題：　図のように液膜を張った枠がある．緑の枠を x_1 から x_2 まで準静的に引っ張ることで外系が液膜に行う仕事 L を求めよ．表面張力 γ は膜面積 σ に依存せず一定であるとする．



解：

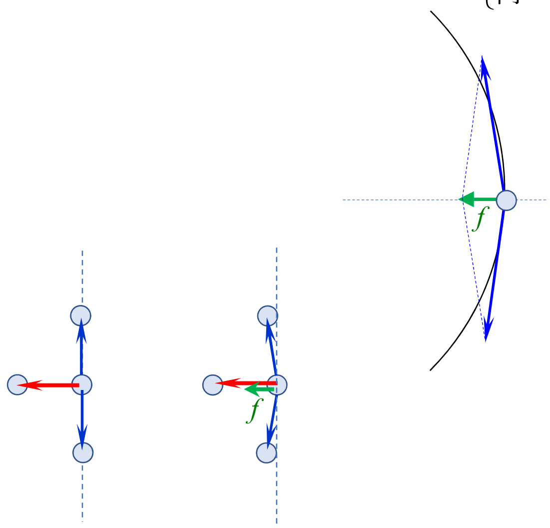
§　曲面　　泡，小滴，空洞

液滴　空洞（表面は１枚）



シャボン玉（表面は裏表２枚）

○ が曲面の $\begin{cases} 外 \rightarrow 気泡 \\ 内 \rightarrow 液泡 \end{cases}$



f ：曲率が有限のとき生じる力

小滴の場合

力: $f = \dfrac{d'L}{dr} = \gamma \dfrac{d\sigma}{dr}$　　　$\leftarrow \because\ d'L = \gamma d\sigma$

$\downarrow$

$$d\sigma = 4\pi(r+dr)^2 - 4\pi r^2$$
$$= 4\pi r^2 + 8\pi r dr + 4\pi(dr)^2 - 4\pi r^2$$
$$= 8\pi r dr + 4\pi (dr)^2$$

２次の微小量を無視すると

$\downarrow \leftarrow$ $\dfrac{d\sigma}{dr} = 8\pi r$

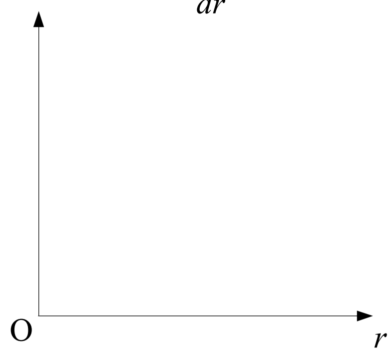
$f = 8\pi r\gamma$

全界面における力のつり合いは，$4\pi r^2 P_{in} = 4\pi r^2 P_{out} + 8\pi r\gamma$

$\therefore\ P_{in} = P_{out} + \dfrac{2\gamma}{r}$　　ラプラスの式　　　(3)

※　表面張力による圧力(単位面積当たりの力)

$f = 8\pi\gamma r \propto \dfrac{d\sigma}{dr}$



曲率半径が小さくなると，

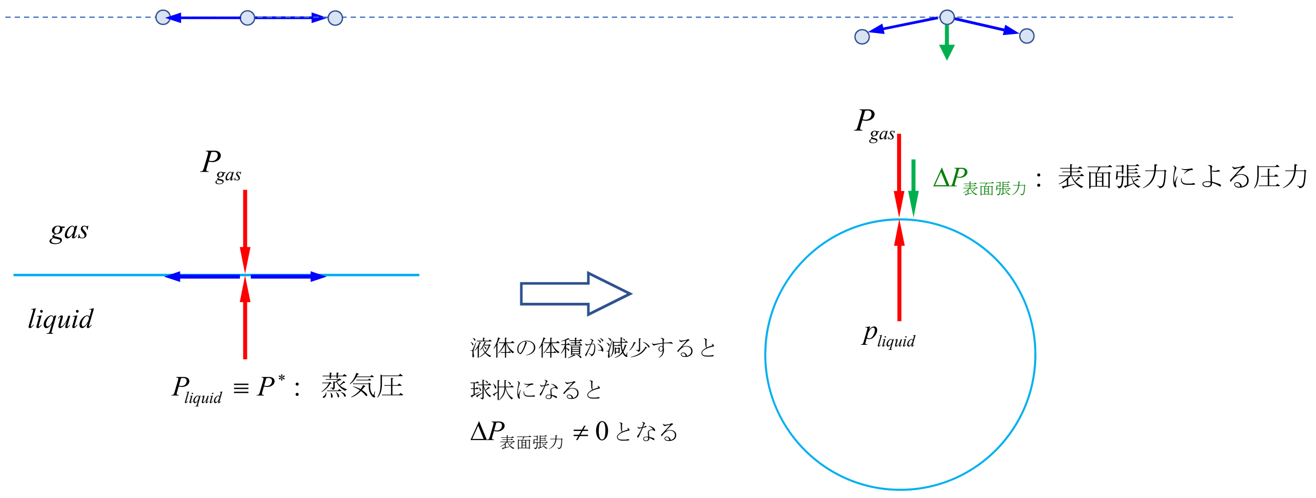
内外圧力差: $P_{in} - P_{out} = \dfrac{2\gamma}{r} \xrightarrow[r \to 0]{} \infty$　　　$i.e.,\ P_{in} \gg P_{out}$

液滴が小さくなると内外圧力差は発散する→　P_{out} が小さくなると液滴は蒸発して気体となる

気泡が小さくなると内外圧力差は発散する→　ナノバブル，マイクロバブルは縮む

https://www.tanakakinzoku.com/ultrafinebubble/

§　液体のような凝集相の蒸気圧の温度変化



平らな界面　　　　　　　　　　曲率半径: r　の液滴界面

気体と液体が平衡することで，平坦であろうと球面であろうと，界面の形状は維持される．
その平衡条件は

$$\mu_{liquid} = \mu_{gas} \qquad \text{または} \qquad d\mu_{liquid} = d\mu_{gas} \tag{4}$$

T =一定で液体が球状に変化すると，表面張力は相殺せず，
液体の外側圧力は，$P_{gas} \to P_{gas} + dP_{表面張力}$　と増加する．
これと釣り合うために液体の圧力は，$P_{liquid} \to P_{liquid} + dP_{表面張力}$　と増加する．

液体が球状になることによる化学ポテンシャルの増加は

$$d\mu_{liquid} = V_{liquid} dP_{表面張力} \tag{5}$$

$$\begin{array}{|l|}\hline \because \quad dG = dH - d(TS) \\ \qquad \downarrow \leftarrow \quad dH = TdS + VdP \\ dG = VdP - SdT \quad \xrightarrow{dT=0} \quad dG = VdP \\ \hline \end{array}$$

一方，気体における化学ポテンシャルの増加分は

$$d\mu_{gas} = V_{gas} dP_{gas}$$

$$\downarrow \leftarrow \quad V_{gas} = \frac{RT}{P_{gas}} \quad \text{（1mol の理想気体を仮定する）}$$

$$d\mu_{gas} = RT\frac{dP_{gas}}{P_{gas}} \tag{6}$$

←　平衡条件：式(4)に式(5), (6)を代入して

$$\boxed{V_{liquid} dP_{表面張力} = RT\frac{dP_{gas}}{P_{gas}}} \tag{7}$$

$$\boxed{V_{liquid} dP_{表面張力} = RT\frac{dP_{gas}}{P_{gas}}}$$ （7）再掲

この微分方程式を積分する．初期条件は次のように決める（積分定数の決定）

下限：　気体／液体界面が平坦 → 界面法線方向の表面張力による圧力はゼロ → $P_{gas} = P_{liquid} \equiv P^*$

※　P^* は平坦液面のときの蒸気圧

上限：　液体が球状 → 界面法線方向に表面張力による力が生じる → 外圧力 $\Delta P_{表面張力} \neq 0$ が付加される．

式(7)を $\Delta P_{表面張力} = 0$，　i.e.,　$P = P^*$　を基準として積分すると

$$V_{liquid}\int_{P^*}^{P^*+\Delta P_{表面張力}} dP = RT\int_{P^*}^{P^*+\Delta P_{表面張力}}\frac{dP_{gas}}{P_{gas}}$$

$$\therefore\quad V_{liquid}\Delta P_{表面張力} = RT\ln\left(\frac{P^*+\Delta P_{表面張力}}{P^*}\right) \equiv RT\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$$

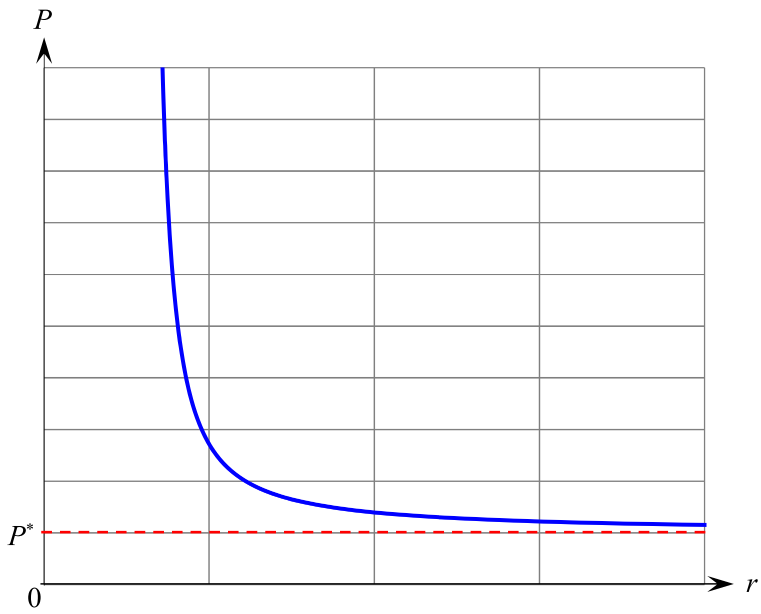
$$\therefore\quad P = P^* e^{\frac{V_{liquid}\Delta P_{表面張力}}{RT}} \tag{8}$$

$\downarrow\leftarrow\quad \Delta P_{表面張力} = P_{in} - P_{out} = \dfrac{2\gamma}{r}$　　ラプラスの式

$$\therefore\quad \boxed{P = P^* e^{\frac{2\gamma V_{liquid}}{rRT}}\ :\ \text{Kelvin の式}} \tag{9}$$

※　半径 r の小滴液体が分散しているときの液体の蒸気圧を与える

液滴の曲率半径が小さくなると，球状液体の蒸気圧は指数関数的に増大する．



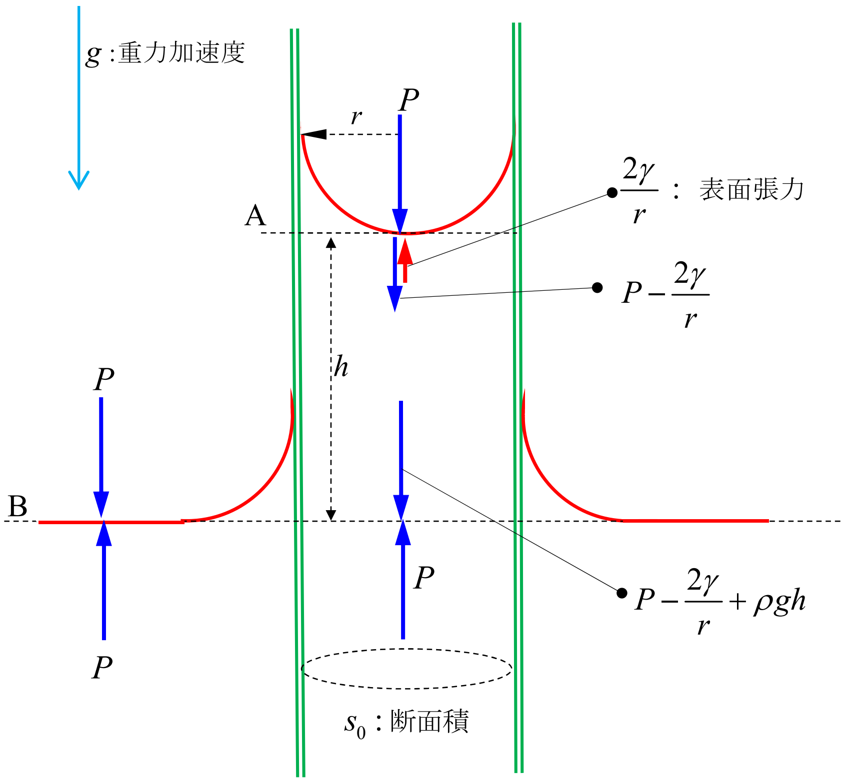
人工雨　雨粒の種となる核をばらまく→核のまわりに水がまとわりついて雨粒へ

Cloud seeding　細かいドライアイスやヨウ化銀の粒

過飽和状態，過冷却状態に核を作ると，雲雨粒，析出物　が形成される

§　毛管現象

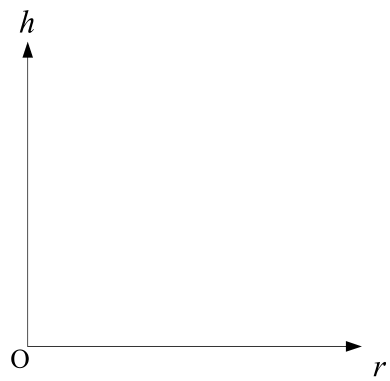
毛管上昇　　半球曲率のメニスカスを仮定する



高さ B における圧力のつり合いの式より

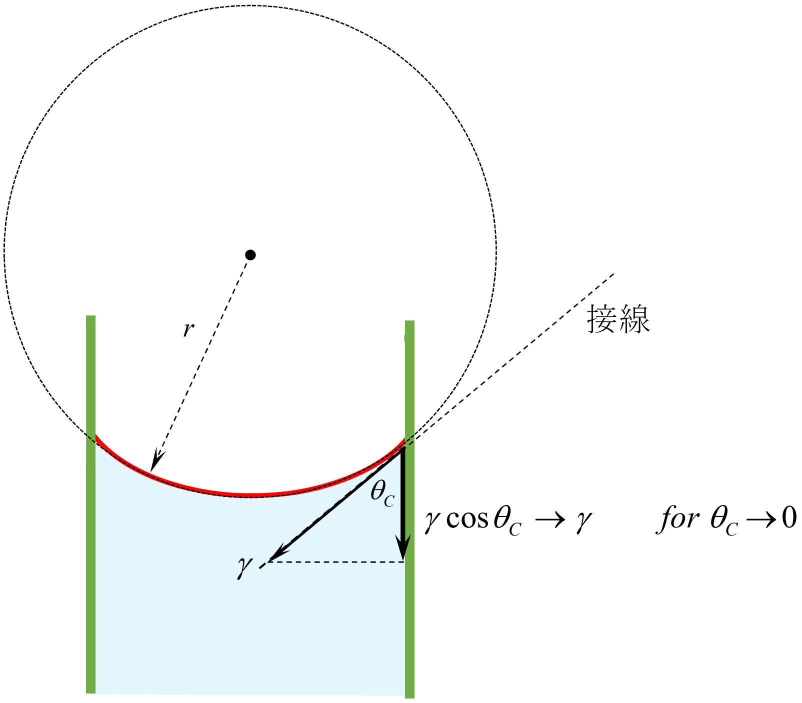
$$P - \frac{2\gamma}{r} + \rho g h = P$$

$$\therefore \quad h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \tag{10}$$



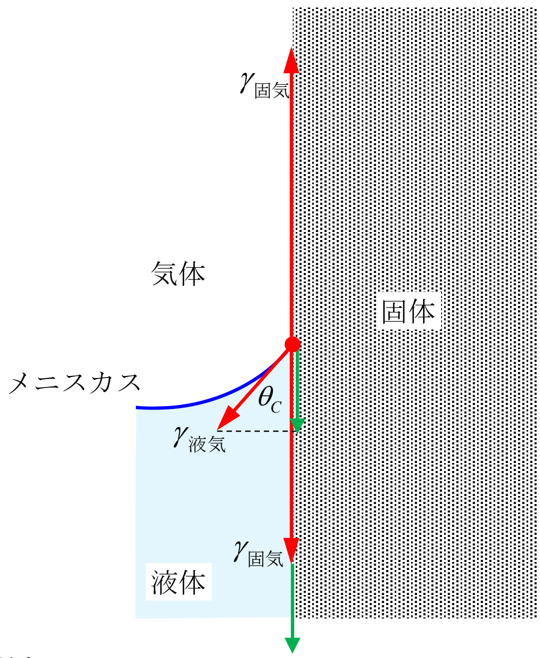
h, ρ, g, r を測定すれば γ を求めることができる

接触角



式(10)に接触角: θ_C を考慮すると

$$h = \left.\frac{2\gamma}{\rho g r}\right|_{\gamma \equiv \gamma\cos\theta_C} = \frac{2\gamma}{\rho g r}\cos\theta_C \qquad (11)$$



固体—気体の表面張力$=\gamma_{固気}$

固体—液体の表面張力$=\gamma_{固液}$

液体—気体の表面張力$=\gamma_{液気}$　　とすると

垂直方向の力のつり合いは

$$\gamma_{固気} = \gamma_{液気}\cos\theta_C + \gamma_{固液} \quad \therefore \quad \cos\theta_C = \frac{\gamma_{固気} - \gamma_{固液}}{\gamma_{液気}} \qquad (12)$$

演習

アメンボや鉄針は水に沈まない　なぜ？　　考えてみよ！

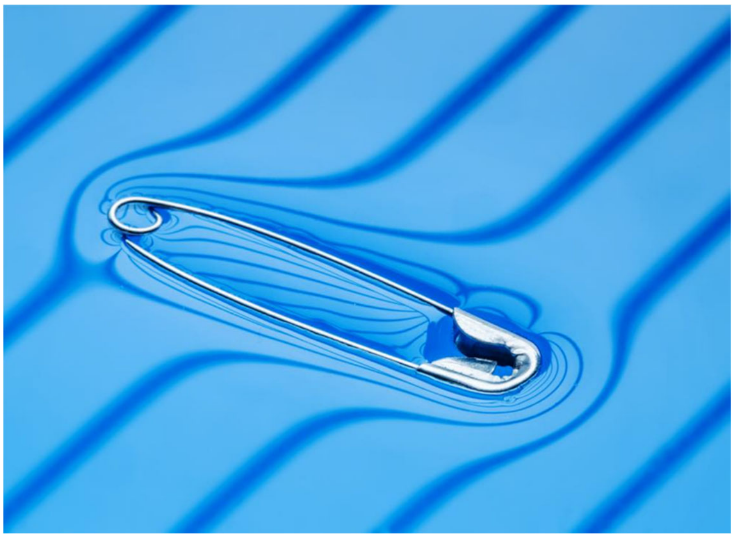
下記の URL を視聴してアメンボや鉄針が水に沈まない理由を説明せよ.
加えて，水に浮いている鉄針を少し下方に押した場合，鉄針は水に沈んでゆく．この時，水の表面のどのような変化が生じるからだと考えられるかを絵に描いて説明せよ.

https://www.youtube.com/watch?v=zMzqiAuOSz0
3:10　surface tension - what is it, how does it form, what properties does it impart

https://www.youtube.com/watch?v=5NCOnr3VSAY
3:50　What is Surface Tension? | Richard Hammond's Invisible Worlds | Earth Lab

https://www.youtube.com/watch?v=pmagWO-kQ0M
6:37　Surface Tension and Adhesion | Fluids | Physics | Khan Academy

https://www.youtube.com/watch?v=P_jQ1B9UwpU
10:10　Viscosity, Cohesive and Adhesive Forces, Surface Tension, and Capillary Action



https://study-z.net/100092688/2