表面張力について

菖蒲迫 健介 (九州大学 D1)

■ 目的

表面張力についてまとめ，丸くなることで自由エネルギーが下がることを理解する．

1. 表面張力と表面エネルギー

異なる密度の物質が互いに接すると，表面張力が働いて境界が丸くなる場合がある．これをエネルギー論から考える．まず，**表面張力**を以下のように定義しておく [高橋, 2004]．

定義

表面張力とは，表面の単位長さあたりに働く力である．

図 1.1 のような系を考える．ただし，物体 (バルク) と物体の表面を合わせて「系」とし，外界は始めから差し引いていることに注意．この時，系全体の内部エネルギー U_{tot} の微小変化は熱力学第一法則より

$$dU_{\mathrm{tot}} = TdS_{\mathrm{tot}} - pdV_b + \gamma dA \tag{1.1}$$

と書ける．ここで，T, p は平衡状態にある外界の温度と圧力，S_{tot} は系全体のエントロピー，V_b はバルク体積，A はバルク表面積である．γ は表面が変形することによる内部エネルギーの変化を表す量で，これを表面張力という (上の定義は上式の次元をエネルギーにするために決めた)．また，全微分の定義から次式を満たす．

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial U_{\mathrm{tot}}}{\partial A}\right)_{S,V} \tag{1.2}$$

ヘルムホルツの自由エネルギー ($F = U - TS$) の微小変化を考え，(1.1) 式を引くと以下を得る．

$$dF = -pdV_b - S_{\mathrm{tot}}dT + \gamma dA \tag{1.3}$$

γ は正の値であるから，表面積が減ると自由エネルギーが下がり安定化する．同じ体積の中で最も表面積が小さい図形は球であるから，表面張力は界面を丸くするセンスに働く．エネルギー的に安定になるために界面は自然に丸くなるのである．

$U_{\mathrm{tot}}, S_{\mathrm{tot}}$ はバルクの寄与分 (添え字 b) と界面 (添え字 s) の寄与分の和なので，以下を満たす．

$$U_{\mathrm{tot}} = U_b + U_s \tag{1.4}$$
$$S_{\mathrm{tot}} = S_b + S_s \tag{1.5}$$

バルクでは表面の存在に関係なく

$$dU_b = TdS_b - pdV_b \tag{1.6}$$

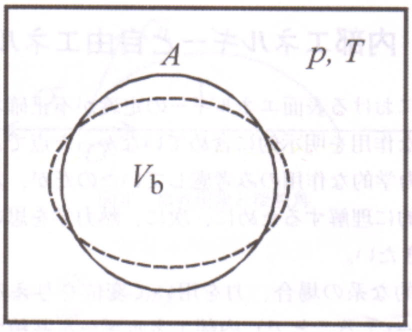

図 1.1: 自由に変形する物体が圧力 p, 温度 T の外界と平衡状態にある．図の出典は高橋 (2004)．

が成り立つ[*1]．これを (1.1) 式から引くと

$$dU_s = TdS_s + \gamma dA \tag{1.7}$$

を得る．表面寄与分 U_s, S_s は表面積の大きさに比例すると仮定する．つまり

$$\begin{aligned} U_s =& U_s^* A \\ S_s =& S_s^* A \end{aligned} \tag{1.8}$$

とおく．ここで，アスタリスク付きの量は単位面積あたりの量であることを意味する．(1.7) 式と (1.8) 式から

$$(U_s^* - TS_s^* - \gamma)dA + A(dU_s^* - TdS_s^*) = 0 \tag{1.9}$$

が得られる．任意の表面で成り立つには

$$\gamma = U_s^* - TS_s^* \tag{1.10}$$

$$dU_s^* = TdS_s^* \tag{1.11}$$

が成り立っていなければならない．(1.10) 式から，表面張力は「表面に関する単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーと等価である」とも言える．ここで，U_s^* は単位面積あたりの表面に関する内部エネルギー寄与を表すが，これを**表面エネルギー**と呼ぶ．従って，絶対零度では表面張力と表面エネルギーは一致する．さらに，これを微分して (1.11) 式を代入すると

$$d\gamma = dU_s^* - TdS_s^* - S_s^* dT = -S_s^* dT \tag{1.12}$$

となるから，以下を得る．

$$S_s^* = -\frac{d\gamma}{dT} \tag{1.13}$$

従って，単位面積あたりの表面エントロピーは表面張力の温度依存性が分かっていると決まる．

■ まとめ

- 表面張力は表面積を最小化するように表面に働く，単位長さあたりの力である．
- もしくは，表面に関する単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーである．

[*1] 成り立っていないと，この物質は熱力学第一法則を破っていることになる．

2. ヤング・ラプラスの式

表面張力の測定にはヤング・ラプラスの式が広く用いられる．これを導出する．図 1.2 のように表面が直交する 2 つの曲率半径 R_1 と R_2 を持つ曲面について考える．

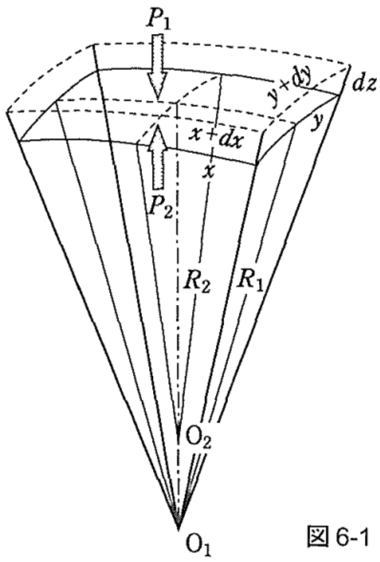

図 1.2: 2 つの曲率半径を持つ曲面．図の出典は原, 田中 (2011)．

円弧 x と円弧 y が dx, dy と微小に増加するとき，表面積の増加分 dA は

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy \approx xdy + ydx \tag{1.14}$$

と書ける．表面張力が働く場合，表面積の増加によって仕事を伴う．この時，自由エネルギーの増分 dF は

$$dF = \gamma dA = \gamma(xdy + ydx) \tag{1.15}$$

と書かれる．しかし，表面張力は力をバランスさせるために受動的に発生するものなので，バランスする相手が必要である[*2]．これを界面を隔てる両境界の圧力差 Δp による力とする．この時，表面積 A にかかる力の大きさ $xy\Delta p$ である．表面が dA だけ大きくなった際は表面が移動する．この移動分を dz とすると，移動に伴う仕事は

$$xy\Delta p \cdot dz \tag{1.16}$$

となるため

$$\gamma(xdy + ydx) = xy\Delta p \cdot dz \tag{1.17}$$

を得る．最後に，相似則を考えて

$$\frac{x}{R_1} = \frac{x + dx}{R_1 + dz} \tag{1.18}$$

$$\frac{y}{R_2} = \frac{y + dy}{R_2 + dz} \tag{1.19}$$

[*2] 物理的に考えると本当は逆な気がするが，結果は変わらない

を用いると

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1.20}$$

を最終的に得る．これを**ヤング・ラプラスの式**といい，表面張力の大きさの測定などに用いられる．

参考文献

■ 本・学会誌

[1] 高橋 邦夫 (2004) 表面張力と表面エネルギー, 日本溶接協会貴金属ろう部会「ぶれいず」, 38 (109), 52–59.

[2] 北畑 裕之 (2011) 表面張力の数物理的描像：マクロとミクロの視点から, 数理解析研究所講究録, 1748, 1–23.

[3] 田中 敏宏 (2003) 濡れ性とラプラスの式, 日本鉄鋼協会「ふぇらむ」, 8 (3), 161–166.

[4] 原 茂太, 田中 敏宏 (2011) 融かして測る高温物性の手作り実験室：雑学満載の測定指南「6 章 表面張力・界面張力・接触角」, 121–164.

■ ネット資料

[5] 山本, 九州工業大学 工業反応装置特論 講義資料 (最終アクセス：2023/5/25)
http://www.che.kyutech.ac.jp/chem22/coating03.pdf