2005 中津川合宿

泡セミナーメンバー

9/8-11

2　毛管現象と表面張力（担当：川端）

2.2　表面張力と毛管現象

まず毛管現象の問題 (図 2-5) を考える。単位長さあたり**表面張力**：γ と呼ばれる力が働いているとして考えてみよう。管の中のへこんだ曲面 (**メニスカス**) にかかる力を考えよう。このとき、上向きにかかる力は $\gamma\cos\theta\cdot 2\pi r$ であり、下向きにかかる力は $\pi\rho h r^2 g$ なので、これより

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho g r} \tag{2.1}$$

また、表面張力は

$$\gamma = \frac{\rho g r h}{2\cos\theta} \tag{2.2}$$

と書ける。また水やアルコールがガラス管を上昇する場合は多くの場合接触角 θ はゼロで $\cos\theta = 1$ としてもよい。これは液面（メニスカス）が半球だと近似しているのに等しい。よって (2.2) の代わりに

$$\gamma = \frac{1}{2}\rho g r h \tag{2.3}$$

と書ける。

2.3　ラプラスの方程式

表面張力を圧力を使って表すことを考えよう。メニスカスの上と下では圧力が異なる。メニスカスのすぐ下の圧力を p' とすると液面に作用している圧力 p よりも $\rho g h$ だけ小さい。

⇒ この文の意味はどういうことか？

⇒ 大気が液面に及ぼす圧力が p であり、メニスカスのすぐ下の液体に (上向きでも下向きでも良い) かかる圧力が p' だろう。

$$p' = p - \rho g h$$

ここで (2.3) と上式から h を消去すると

$$p - p' = \frac{2\gamma}{r}$$

となる[1] 。

次に**ベリーの方法** (Berry,1975) を用いて同様のことを考える。図 2-6 のような状況を考え、右からかかる圧力を p' とする。一方、左からかかる圧力は液体の圧力 $(S-\pi R^2)p'$ と気体の圧力 $\pi R^2 p$、表面張力 $2\pi R\gamma$ の和となる。よって左右の圧力のつりあいを考えれば、ラプラスの方程式

$$p - p' = \frac{2\gamma}{R} \tag{2.5}$$

が得られる。ここでは重力はかかっておらず、単に液体中に気体（球形）が存在するという場合を考えたので、先程の場合より近似が少ないものと思われる。

表面張力は何故働くか？
分子同士が引き合うから（分子間力の存在）。表面では大気側に引き合う分子が存在しないので、より隣の分子と引き合うこととなる。これにより表面張力が生じ、表面の分子は内部のそれに比べて強く引き合っているので球形になろうとする（表面エネルギーを減らすには表面積を減らす方向に働く）。もし、互いに引き合わない分子（球）の集まりを考えるとこれは表面張力が働かないのでは？

3 表面の熱力学

3.1 二相の界面

図 3-1 のように二相が共存している系を考えよう。このとき境界の面のことを**界面**という。二相の間の界面と、液相と気相の間の界面としての表面はあまり区別しない（界面 $\geq$ 表面）。

閑話休題:
上記の場合、界面の厚みはあまり問題にならないが、厚さが問題になる場合は次のような方法で密度の変化の様子がわかる。光を様々な物質の表面で反射させると、それがそのような物質であるかによって反射光の偏光の様子が変化する。

絶縁体	:	平面偏光
金属	:	楕円偏光
絶縁体（密度が境界で不連続）	:	楕円偏光

となる。よって界面に平面偏光を入射させてどの程度楕円偏光になっているか調べれば界面の密度変化がわかる。このような実験の結果、界面の厚さは光の波長に比べて小さい ($\Rightarrow$ 無視できる？)。

3.2 ギブスの分割面と表面過剰

分割面という数学的な面にどれだけ吸着されているか、ここでは考えよう。2 つの相 α, β の間に分割面を考える。仮定として、分割面は平面で α, β 相が均一だとする。物理量 (示量変数) がこの分割面にどれだけふくまれるか（**表面過剰**）を表すと、

$$X^S = X - X^\alpha - X^\beta \tag{3.1}$$

[1] ここでメニスカスが半球と近似できること、大気の高さによる圧力差は無視していることに注意。

ここで系全体の物理量を X とした。では、具体的に量 X が分子数のときを考えてみよう。いま、二成分系を考え、液相と気相が熱平衡にあるものとする。成分１, ２の分子数 N_1, N_2 を考えると、それぞれの表面過剰は表面の面積 A に比例すると考えられるので、

$$N_i^S = N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta = \Gamma_i A \qquad (i = 1, 2) \tag{3.2}$$

ここで定数 Γ_i を**吸着量**と呼ぶ。

質問
教科書では吸着量が負にもなると言っているが、本当か？　定義から $N < N^\alpha + N^\beta$ となるとは考えにくいけれど。

⇒　？

(3.2) 式を変形すると

$$\Gamma_i = \frac{1}{A}[N_i - Vn_i^\beta + V^\alpha(n_i^\beta - n_i^\alpha)] \tag{3.3}$$

ここで n_i は体積数密度である。(3.3) で $i = 1$ と $i = 2$ とした場合から V^α を消去すると

$$\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{n_2^\beta - n_2^\alpha}{n_1^\beta - n_1^\alpha} = \frac{1}{A}\left[(N_2 - Vn_2^\beta) - (N_1 - Vn_1^\beta)\frac{n_2^\beta - n_2^\alpha}{n_1^\beta - n_1^\alpha}\right] \tag{3.4}$$

となる。この左辺を成分１に関する成分２の**相対吸着量**とよび、$\Gamma_{2,1}$ で表す。右辺に現れる量は分割面のとり方に依存しない量 $(V, N_i, n_i^{\alpha,\beta})$ なので相対吸着量は分割面に関係しない不変量である[2]。

図 3-2 の説明の見方
横軸は高さを表し、高さの増減に対してどのように分子数密度が変化しているか表している。斜線で表された面積というのは個数密度×高さとなっている。今これに表面の面積 A をかければ表面過剰の分子数 N^S となる。思い起こしてみると (3.2) よりこれは ΓA に等しいので Γ がこの囲まれた面積に等しいということができる。

２つの斜線領域の面積が等しいときには、α 相では分割面まで均一な場合よりも面積の分だけ少なくカウントしており、一方 β 相では同じ分だけ多くカウントしている。よって、分割面での表面過剰は必要なくなるので、このとき $\Gamma_1 = 0$ となる。

3.3　表面張力の熱力学的定義

この節では、流体力学的な平衡条件と分割面の定義から一般化されたラプラス方程式を導出することを目標とする。

図 3-3 のような状況を考えよう。針金はほっておくと表面張力によって左に動いてしまう。よって針金を止めておくためには表面張力と同じだけの力を与えてやらなければならない。いま、膜には

[2] N_1^α（α 相に含まれる成分１の分子の個数）などは分割面のとり方によって変化するが、N_1(成分１の分子の総数) などは変化しないことに注意。すなわち p18 の文章より、分割面とは完全に数学的なもので、それを選んだ瞬間にそれより上（α 相）はその中で均一 (n_1^α, n_2^α は一定) となり、下（β 相）も同様となるような面であると考えられないか？

裏表 2 つの表面が存在するのでつりあわせるのに必要な力は $F = 2\gamma l$ である。ここで針金のピストンが右に動くとき外部からなされた仕事は $Fx = 2\gamma lx$ となる。これより、γ は膜の表面積を単位面積だけ増加させたとき外からなされた仕事と考えられ、これは熱力学でいう等温変化における**ヘルムホルツの自由エネルギー**：F の増加である。

熱力学の復習を復習を兼ねて

等温の場合のヘルムホルツの自由エネルギーの変化は $dF = dU - TdS - SdT = pdV$ であるが、表面張力が存在するときには仕事として γdA という項が必要となる。よってヘルムホルツの自由エネルギーの変化分は $dF = pdV - \gamma dA$ となる。いまの図 3-3 の例では体積の変化分は存在しないから、$dF = -\gamma dA = -2\gamma lx$ となる。

図 3-4 のように表面が球面であるような場合を考えよう。分割面の両側でそれぞれ均一な α 相と β 相の体積は

$$V^\alpha = \frac{1}{3}[R^3 - (R^\alpha)^3]\omega \tag{3.5}$$

$$V^\beta = \frac{1}{3}[(R^\beta)^3 - R^3]\omega \tag{3.6}$$

になり、分割面の面積は

$$A = \omega R^2 \tag{3.7}$$

である。ここで R^α と R^β を一定にして、立体角だけ変化させたとき外部にした仕事を $-\eta d\omega$ とすると

$$dW = -\eta d\omega = p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\beta - \gamma dA \tag{3.8}$$

になる。これに (3.5),(3.6),(3.7) で ω のみが変化したものを代入すると

$$\gamma = \frac{1}{3}R(p^\alpha - p^\beta) + \frac{1}{R^2}\left(\eta - \frac{1}{3}p^\alpha(R^\alpha)^3 + \frac{1}{3}p^\beta(R^\beta)^3\right) \tag{3.9, 10}$$

となる。ここで η は立体角を変化させたときの仕事であるから、数学的に定義される R をどう選んでも影響を受けない。一方で**「表面張力の値 γ は R によるため、一般には分割面の選び方に依存」**する。ここで (3.9) を R で微分したもの

$$\left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right] = \frac{1}{3}(p^\alpha - p^\beta) - \frac{2}{R^2}\left(\eta - \frac{1}{3}p^\alpha(R^\alpha)^3 + \frac{1}{3}p^\beta(R^\beta)^3\right)$$

と (3.9) より

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R} + \left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right] \tag{3.11}$$

という関係が得られる。この式を**一般化されたラプラス方程式**と呼ぶ。平面 $(R \to \infty, p^\alpha = p^\beta)$ の場合では $\frac{\partial\gamma}{\partial R} = 0$ となる。すなわち**「平面の場合には γ は分割面のとり方に関係しない」**ことを意味する。この方法はギブズの方法を厳密に球面に適用したもので、モデルによらず表面の遷移層が厚さをもっていても成立するのでベリーの方法よりも優れている。

質問

平面 $(R \to \infty, p^\alpha = p^\beta)$ の場合では (3.11) 式の両辺がゼロになり、0=0 になってしまう気がするのだが？　そもそも平面の場合には表面張力は働くのか？

$\Rightarrow$？

球面の場合で ω 以外に $R^{\alpha,\beta}$ も変化するときには

$$dW = p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\beta - \gamma dA - \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] AdR \tag{3.13}$$

この式の右辺の $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] AdR$ は物理的な意味を持たない？　もしくは分解してやればその意味があるのかもしれない。

3.4　張力面

$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] = 0$ が成り立つような分割面を**張力面**という。この面では

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma_s}{R_s} \tag{3.14}$$

が正確に成立する。球形の表面をもつ液体の場合には、実際には表面の中間層が有限の厚さであっても、力学的には張力面の位置にある厚さのない張力 γ_s が作用している単一な膜で置き換えられるということである。(3.9) を張力面に対して用い、さらに (3.9) と (3.14) より、任意の分割面に対する γ を与える式として

$$\gamma = \gamma_s \left(\frac{R_s^2}{3R^2} + \frac{2R}{3R_s}\right) \tag{3.15}$$

が得られる。これより、γ は $R = R_s$ で極小となり γ_s と等しくなる。このことは $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] = 0$ となる面を張力面としていることからも明らかである。

張力面は境界の中間層に位置するので $\epsilon = \frac{\delta}{R_s}$ とおくと、$R = R_s + \delta$ のときの (3.15) をテイラー展開すると

$$\gamma = \gamma_s(1 + \epsilon^2 + O(\epsilon^3))$$

になるので、球の半径が δ に比べて十分大きければ、張力面と少しだけ異なる面における γ の値は γ_s とあまり変わらない。

3.5　球面を境界にもつ二相の熱力学

図 3-4 の場合、系の内部エネルギーの変化は (3.13) を用いると

$$dU = TdS - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] AdR \tag{3.16}$$

になる。一方、ヘルムホルツの自由エネルギーの変化分は

$$dF = -SdT - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] AdR \tag{3.17}$$

という形になる。

エントロピーは断熱系では $dS \geq 0$ である。また熱の出入りがあるときには $dS \geq \frac{dQ}{T}$ となる。系が外部に仕事をしないときには $dU = dQ$ であるから、この場合には $dU \leq TdS$ という関係が成り立つ。したがって、外部に仕事をしない場合にはヘルムホルツの自由エネルギーの変化に対しては

$dF \leq -SdT$ となる。外部への仕事がなく温度が一定であればヘルムホルツの自由エネルギーは不可逆過程では必ず減少し、可逆過程ではその値が変化しない[3] 。

二相が平衡にある問題を考えていこう。熱平衡状態にある 2 成分系では F は T, V, N_1, N_2 の関数で

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{T,V,N_2}, \qquad \mu_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{T,V,N_1} \tag{3.18}$$

で定義される量のことを成分 1,2 の**化学ポテンシャル**とよぶ。物理的には系のエントロピーも体積も変えずに粒子を 1 つ増やしたときのエネルギー増加を表す。(3.18) の右辺、括弧の下の添え字は微分を実行する際に一定に保つ変数を表し、熱力学特有の記述法である。何故このような量を考えるのかというと、二相の平衡というものは、温度・圧力・化学ポテンシャルが等しくなるからである。平衡状態においては F は極小値をとるので温度・圧力一定のときにはエネルギーの増加分は

$$\delta F = \frac{\partial F^\beta}{\partial N^\beta} - \frac{\partial F^\alpha}{\partial N^\alpha} = \mu^\beta - \mu^\alpha = 0$$

よって $\mu^\alpha = \mu^\beta$ が系が平衡である条件となる。

ここで考えている系が ”開放系 ”であるときには、外からの物質の出入りがあるので

$$dF = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

になる。このとき、ヘルムホルツの自由エネルギーを一般化すると

$$dF = -SdT - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] AdR + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \tag{3.19}$$

になる。

ν 個の変数の関数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_\nu)$ が $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_\nu) = \lambda^n f(x_1, x_2, \cdots, x_\nu)$ の性質を持つとき、この関数を n 次の斉次関数という。この斉次関数に関する**オイラーの定理**というものを考える。すなわち次のような関係が存在する。

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \cdots + x_\nu \frac{\partial f}{\partial x_\nu} = nf$$

この 1 つの例はヘルムホルツの自由エネルギーで、均一な系においては体積と分子数を同時に λ 倍すれば F も λF 倍となる。したがって、オイラーの定理により

$$F = V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_1,N_2} + N_1\left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{T,V,N_2} + N_2\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{T,V,N_1}$$

で、(3.20) を用いると p, μ_1, μ_2 でこの式を書き直すことができて、

$$F = -pV + N_1\mu_1 + N_2\mu_2 \tag{3.22}$$

となる。図 3-4 の場合では R^α, R^β, T を一定にして ω, N_1, N_2 を λ 倍すれば自由エネルギーも λ 倍になるから、オイラーの定理を用いると

$$F = \omega\left(\frac{\partial F}{\partial \omega}\right)_{R^\alpha,R^\beta,T,N_1,N_2} + N_1\left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{R^\alpha,R^\beta,\omega,T,N_2} + N_2\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{R^\alpha,R^\beta,\omega,T,N_1}$$

[3] ヘルムホルツの自由エネルギーやギブズの自由エネルギーの符号は化学変化が進むか否かの判別に良く用いられるのでその符号は重要である。

となる。式 (3.21) を用いれば

$$F = \eta\omega + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \tag{3.23}$$

という関係が得られる。ここで $\eta\omega$ を与える式すなわち p23 の式 $\eta\omega = \gamma A - p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta$ を用いると

$$F = -p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta + \gamma A + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \tag{3.24}$$

になる。この式を開放系にも適用できる表面張力 γ の定義と見ることができる。この式は分割面の曲率 R には無関係に成り立ち、また $p^\alpha = p^\beta$ とすれば平面のときにも用いられる。

ここまでで表面張力を熱力学の中に組み入れることができたというのが ”一番の功績 ”である。

3.6 ギブスの吸着式（担当：河合）

ヘルムホルツの自由エネルギーの表面過剰を求めよう。(3.22) より

$$F^\alpha = -p^\alpha V^\alpha + \mu_1 N_1^\alpha + \mu_2 N_2^\alpha \tag{3.25}$$

$$F^\beta = -p^\beta V^\beta + \mu_1 N_1^\beta + \mu_2 N_2^\beta \tag{3.26}$$

となるから、これらと系全体 (3.24) から

$$F^S = \gamma A + \mu_1 N_1^S + \mu_2 N_2^S \tag{3.27}$$

と表面過剰が求められる。今まである条件のついた分割面をいくつか考えてきたが、ここで特に

$$\mu_1 N_1^S + \mu_2 N_2^S = 0 \tag{3.28}$$

となるような分割面を取れば、

$$F^S = \gamma A \tag{3.29}$$

となる。このような分割面を**ゼロ分割面**とよぶ。平面の場合には表面張力の値は分割面のとり方によらない (cf. §3.3) ので、(3.29) を用いることで新しい問題は起こらない。ここでの γ は分割面のものであって、張力面で定義したものとは一般には異なるが、半径が十分大きい場合には差は無視できる。

(3.20) より F^α, F^β の変化が考えられて、(3.19) より F^S の変化

$$dF^S = -S^S dT + \gamma dA + \mu_1 dN_1^S + \mu_2 dN_2^S + \left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right] AdR \tag{3.32}$$

一方、(3.32) から直接得られた dF^S とこれが等しいとおくと

$$Ad\gamma + S^S dT + N_1^S d\mu_1 + N_2^S d\mu_2 = +\left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right] AdR \tag{3.33}$$

となって、表面に対する**ギブズ・デュエムの方程式**とよぶ。ここで両辺を A で割ると

$$d\gamma + \sigma dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = \left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right] dR \tag{3.34}$$

となる。ここで $\sigma = \frac{S^S}{A}$ を**表面エントロピー**と呼んでいる。また (3.34) を**一般化したギブズの吸着式**という。(3.34) を理解するために平面の場合で温度が一定、$\Gamma_1 = 0(\Gamma_{2,1} = \Gamma_2)$ にした場合を考えると、

$$-d\gamma = \Gamma_{2,1} d\mu_2 \tag{3.36}$$

これがギブズが最初に導いた吸着式である。

気体の層が理想気体とすると、理想気体（状態方程式 $PV = nRT$ に従う気体）のエントロピーは $S = Nc_p \ln T - Nk \ln p + \mathrm{const}$ である[4] 。もし、二成分の場合は

$$S = (N_1 c_{1p} + N_2 c_{2p}) \ln T - N_1 k \ln p_1 - N_2 k \ln p_2 + \mathrm{const}$$

になる。いま理想気体を考えているので、分圧は $p_i = \frac{N_i kT}{V}$ である。理想気体の内部エネルギーは体積一定の条件の下では温度だけの関数で、それぞれの分子数に比例するから

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} = -T\frac{\partial S}{\partial N_i} + \frac{\partial U}{\partial N_i} = kT \ln p_i + \phi_i(T) \qquad (i = 1, 2) \tag{3.37}$$

になる。ここで $\phi(T)$ は温度だけの関数である[5] 。このような場合には温度一定の条件と (3.37) より、(3.36) のギブズの吸着式は

$$-d\gamma = kT\Gamma_{2,1} d\ln p_2 \qquad (i = 1, 2) \tag{3.38}$$

という形となる。この式は成分 2 の分圧が増したとき表面張力が減少するときには $\Gamma_{2,1}$ は正（成分 2 の吸着量は正）で逆もまた言える[6] 。

水に少量溶解されると、表面張力を低下させる物質を**界面活性剤**と呼ぶ。このことはギブズの吸着式 (3.36) より表面付近で濃度が濃くなることに等しい（濃度が濃くなる ⇒ 化学ポテンシャルが増大 ⇒ もし、$\Gamma_{2,1} > 0$ ならば表面張力 γ は減少）。

3.7 曲率と表面張力の値

表面が球面の場合、その半径が中間層の厚さとあまり変わらないほど小さくなってくると、表面張力はこれを定義する分割面の選び方に大きく依存することとなる。ここでは一成分系の場合に表面張力がこのような球の半径にどのように依存するかを調べる。

一成分系では分子数の表面過剰がゼロになる面はゼロ吸着面 (cf. (3.28),(3.29)) となり、この分割面での値を添え字 0 で表すこととする。球面の場合のギブズ・デュエムの方程式 (3.33) は一成分系では一般に

$$Ad\gamma + S^S dT + N^S d\mu = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] AdR \tag{3.39}$$

となる。ここで温度が一定で、分割面を $R = R_0$ とすると分子数の表面過剰はゼロになるから

$$d\gamma_0 = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right]_{R=R_0} dR_0$$

[4] これは認めることとする
[5] 実はこの項は分子の回転運動のエネルギーを表している。
[6] (3.38) をむしろ吸着量の定義と見て分圧を上げた際に分圧変化と表面張力の変化量の比例係数と見れないか？

となり、

$$\frac{\partial \gamma_0}{\partial R_0} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right]_{R=R_0} \tag{3.40}$$

という関係が得られる。ここで左辺の変化は実際に液滴の半径が変わったなどのときに起こる境界面の曲率変化による表面張力の変化で、右辺の変化は系の物理状態は変わらずに分割面を変化させたときの表面張力の変化である。この式は重要な意味を持っている。もし、ゼロ吸着面が張力面に等しいとすると、張力面においては定義より $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right] = 0$ なので (3.40) の右辺はゼロである。それ以外では $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right]$ はゼロにはならないので、(3.40) は**張力面とゼロ吸着面が一致しない限り、表面張力 γ_0 は半径 R_0 によって実際に変化する**ということを意味している。

ところが、γ, γ_S の R, R_S による変化は (3.15) より与えられているので、これを微分することで

$$\begin{aligned} d\gamma &= \frac{1}{3}\left(\frac{R_S^2}{R^2} + \frac{2R}{R_S}\right) d\gamma_S + \frac{2}{3}\gamma_S \left(\frac{R_S}{R^2} - \frac{R}{R_S^2}\right) dR_S \\ &\quad + \frac{2}{3}\gamma_S \left(\frac{1}{R_S} - \frac{R_S^2}{R^3}\right) dR \end{aligned}$$

となる。ここで物理的条件を変えずに、分割面の位置を変える ($\gamma_S, R_S =$ 一定) ときには、上式右辺の最後の項のみが残って

$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right]_{R=R_0} = \frac{2}{3}\frac{\gamma_S(R_0^3 - R_S^3)}{R_S R_0^3} \tag{3.41}$$

となる。一方 R_0 を変化させることを考えると、これは実際に系の状態 (γ_S) が変化することであるから、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \gamma_0}{\partial R_0} &= \frac{1}{3}\left(\frac{R_S^2}{R_0^2} + \frac{2R_0}{R_S}\right) \frac{\partial \gamma_S}{\partial R_0} + \frac{2}{3}\gamma_S \left(\frac{R_S}{R_0^2} - \frac{R_0}{R_S^2}\right) \\ &\quad \times \frac{\partial R_S}{\partial R_0} + \frac{2}{3}\gamma_S \left(\frac{1}{R_S} - \frac{R_S^2}{R_0^3}\right) \end{aligned}$$

という関係が得られる。ここで (3.40) より上の 2 式が等しいとおくと、上式から

$$\left(\frac{R_S^2}{R_0^2} + \frac{2R_0}{R_S}\right) d\gamma_S = -2\gamma_S \left(\frac{R_S}{R_0^2} - \frac{R_0}{R_S^2}\right) dR_S$$

となり、これを整理すると

$$\frac{R_S}{\gamma_S}\frac{\partial \gamma_S}{\partial R_S} = \frac{2(R_0^3 - R_S^3)}{R_S^3 + 2R_0^3} \tag{3.42}$$

という結果となる。一方、(3.41) を (3.40) に代入すれば

$$R_0 \frac{\partial \gamma_0}{\partial R_0} = \frac{2}{3}\frac{\gamma_S(R_0^3 - R_S^3)}{R_0^2 R_S} = \frac{2\gamma_0\left(R_0^3 - R_S^3\right)}{R_S^3 + 2R_0^3} \tag{3.43}$$

ここで最後の変形には (3.15) を用いた。(3.40),(3.41),(3.42),(3.43) を用い、$R_0 = R_S + \delta$ を代入すると

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln R}\right]_{R=R_0} = \frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln R_0} = \frac{\partial \ln \gamma_S}{\partial \ln R_S} = \frac{2\frac{\delta}{R_S}\left[1 + \frac{\delta}{R_S} + \frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{R_S}\right)^2\right]}{1 + 2\frac{\delta}{R_S}\left[1 + \frac{\delta}{R_S} + \frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{R_S}\right)^2\right]} \tag{3.44}$$

という関係が得られる[7]。この式はギブズ・トルマン・ケーニッヒ・バフの方程式と呼ばれる。

[7] ここで (3.42) と、(3.43) を γ_0 で割ったものがそれぞれ (3.44) の対数で表された微分項に等しいことに注意すればこの式は導出できる。

上の式は積分すると

$$\ln\frac{\gamma_S(R_S)}{\gamma_\infty}=\int_\infty^{R_S}\frac{2\frac{\delta}{R^2}\left[1+\frac{\delta}{R}+\frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{R}\right)^2\right]}{1+2\frac{\delta}{R}\left[1+\frac{\delta}{R}+\frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{R}\right)^2\right]}dR \tag{3.45}$$

であり、γ_∞ は平面の場合の表面張力である。この近似的積分は被積分関数の中の $\frac{\delta}{R}$ の 2 次以降を無視すれば、積分は $\left[-\ln\left(1+\frac{2\gamma}{R}\right)\right]_\infty^{R_S}$ となるから、容易に行われ

$$\gamma_S(R_S)=\gamma_\infty\left(1-\frac{2\delta_\infty}{R_S}+\cdots\right) \tag{3.46}$$

$$\gamma_0(R_0)=\gamma_\infty\left(1-\frac{2\delta_\infty}{R_0}+\cdots\right) \tag{3.47}$$

という結果を得る。δ_∞ は平面の場合の δ の値である。$\frac{\delta}{R}$ による表面張力変化の数値計算の値は表 3-1 である。

ここでは表面張力の曲率半径に対する依存性が導けたことになる。

3.8 液滴と気泡の蒸気圧

ラプラス方程式より同じ温度であっても表面が球面の時には曲率によって蒸気圧が変化することが考えられる。図 3-6 のような状況を考えよう。表面張力によって上昇した液面の高さは

$$h=\frac{2\gamma}{\rho^\beta gR} \tag{3.48}$$

メニスカスの上の圧力は

$$p^\alpha=p^\beta-\frac{2\gamma\rho^\alpha}{\rho^\beta R} \tag{3.49}$$

である。分子 1 個あたりの体積 v^α, v^β を導入し、蒸気の密度が十分小さく理想気体と考えられるときには

$$p^\alpha=p^\beta-\frac{2\gamma v^\beta p^\alpha}{RkT} \tag{3.50}$$

になる。p^β は平面上の圧力 p^∞ に等しいので、$\frac{2\gamma v^\beta}{kTR}<<1$ とすると

$$\begin{aligned} p^\alpha &= \frac{p^\infty}{1+\frac{2\gamma v^\beta}{kTR}}\simeq p^\infty\left(1-\frac{2\gamma v^\beta}{kTR}\right) \qquad (1)\\ &\simeq p^\infty e^{-\frac{2\gamma v^\beta}{kTR}} \end{aligned}$$

これは

$$\ln\frac{p^\alpha}{p^\infty}=-\frac{2\gamma v^\beta}{kTR} \tag{3.51}$$

という形となる。一方、逆に取れば

$$\ln\frac{p^\beta}{p^\infty}=\frac{2\gamma v^\alpha}{kTR} \tag{3.52}$$

となる[8] 。

[8] これは (3.51) が液相中の泡、(3.52) が蒸気相中のしずくを考えていることになる。

ここで図 3-4 にもどって考えよう。一成分系に対してギブズデュエムの方程式

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \tag{3.55}$$

が成り立つ。温度一定の場合に α 相に対して考えると、ギブズの吸着式として

$$v^\alpha dp^\alpha = d\mu \tag{3.56}$$

になる。いま 2 つの相の化学ポテンシャルは等しいから $d\mu = kT\frac{dp^\beta}{p^\beta}$ を用いると

$$v^\alpha dp^\alpha = kT\frac{dp^\beta}{p^\beta}$$

となる。両辺を積分すると

$$v^\alpha(p^\alpha - p^\infty) = kT\frac{p^\beta}{p^\infty}$$

になる。(3.11) より p^α を消去すると

$$\frac{2\gamma}{R} + \left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right] = \frac{kT}{v^\alpha}\ln\frac{p^\beta}{p^\infty} - (p^\beta - p^\infty) \tag{3.57}$$

になる。この最後の項は無視できるので

$$\ln\frac{p^\beta}{p^\infty} = \frac{v^\alpha}{kT}\left\{\frac{2\gamma}{R} + \left[\frac{\partial\gamma}{\partial R}\right]\right\} \tag{3.58}$$

が得られる。いま $R = R_S$ では最後の項がゼロになるので (3.40) を用いると

$$\ln\frac{p^\beta}{p^\infty} = \frac{2v^\alpha\gamma_S}{kTR_S} = \frac{v^\alpha}{kT}\left[\frac{2\gamma_0}{R_0} + \frac{\partial\gamma_0}{\partial R_0}\right] \tag{3.59}$$

となり、相を逆に取れば (α:蒸気,β:液滴)

$$\ln\frac{p^\alpha}{p^\infty} = -\frac{2v^\beta\gamma_S}{kTR_S} = -\frac{v^\beta}{kT}\left[\frac{2\gamma_0}{R_0} + \frac{\partial\gamma_0}{\partial R_0}\right] \tag{3.60}$$

となる[9] 。(3.59) は**グッテンハイムの式**の一般化、(3.60) は**ギブズ・トムソンの式**の一般化になっている。

3.9 液滴と気泡を作るための仕事

温度一定の多量の蒸気の中で液滴を作るための仕事を計算する。(3.24) から

$$U = TS - p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta + \gamma A + \mu N$$

になる。系は最初、均一な蒸気相であるとする。そうすると最初の状態の内部エネルギーは

$$U^0 = T^0 S + p^0 V + \mu^0 N$$

である。仕事は

$$W = U - U^0 = (T - T^0)S - V^\alpha(p^\alpha - p^\beta) - V(p^\beta - p^0) + N(\mu - \mu^0) + \gamma A \tag{3.61}$$

[9] (3.59) の場合が液滴、(3.60) の場合が気泡に対応する。

になる。いま $\psi = (T - T^0)S - V(p^\beta - p^0) + N(\mu - \mu^0)$ を導入すると、これに含まれる変化は十分小さいと見られるので、(3.61) は

$$W = \gamma A - V^\alpha (p^\alpha - p^\beta)$$

となる。半径 R の球形の場合を考えれば、

$$W = 4\pi K \tag{3.63}$$

となり、(3.10) の物理的意味が明確となる。またラプラス方程式 (3.11) より

$$W = \frac{4\pi R^2 \gamma}{3} \left\{ 1 - \left[\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln R} \right] \right\} \tag{3.64}$$

になる。ここで分割面を張力面に取ると ($R = R_S$)

$$W = \frac{A\gamma_S}{3} \tag{3.65}$$

になる。しかし液滴中の分子の数を数えるときにはゼロ吸着面までを液滴の大きさと考えるべきで、(3.40) より

$$W = \frac{4\pi R_0^2 \gamma_0}{3} \left[1 - \frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln R_0} \right] \tag{3.66}$$

になる。

液体の中に蒸気の球形の泡を形成する仕事もまったく同様である。

4　液体の形と表面張力の測定（担当：中山）

4.1　液体の形

飛ばします。

4.2　簡単な液面の形

図 4-1 のような垂直な壁面のそばの液面の形を計算してみる。曲線の接線と x 軸の正方向がなす角を ψ、曲線に沿って測った長さを s とすると、曲率 $\frac{1}{R}$ は

$$\frac{1}{R} = \frac{d\psi}{ds}$$

また

$$\frac{dz}{dx} = \tan \psi$$

一方、$ds^2 = dx^2 + dz^2$, $\frac{dz}{ds} = \sin \psi$ であるから

$$\frac{1}{R} = \frac{d\psi}{dz}\frac{dz}{ds} = -\frac{d\cos\psi}{dz} \tag{4.3}$$

になる[10] 。$\psi = 0$ となる液面の圧力を p_0 とすると高さ z における表面の上下における圧力差は

$$p^\alpha - p^\beta = (\rho^\alpha - \rho^\beta)gz \tag{4.4}$$

となる。以下、表面が筒面の場合を考えると、(4.2) を変形すると (4.3),(4.4) より

$$a^2 \frac{d\cos\psi}{dz} = -2z \tag{4.5}$$

ここで

$$a^2 = \frac{2\gamma}{(\rho^\alpha - \rho^\beta)g} \tag{4.6}$$

である。式 (4.5) の解は $\psi = 0$ になる高さを z_0 とすると

$$z = \sqrt{z_0^2 + 2a^2 \sin^2 \frac{\psi}{2}} \tag{4.7}$$

になる。計算においては半角の公式を用いた。(4.5),(4.7) と $\frac{dz}{dx} = \tan\psi$ を用いて z を消去すると少々の計算の後に

$$dx = -\frac{ak}{\sqrt{2}} \frac{(1 - 2\cos^2\phi)}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2\phi}} d\phi \tag{4.8}$$

を得る。ここで

$$k^2 = \frac{2a^2}{z_0^2 + 2a^2} \quad , \quad \phi = \frac{\pi - \psi}{2} \tag{4.9}$$

である。ここで $\psi = 0$ となる高さ $z_0 = 0$ とすれば $k = 1$ になる。壁に接触する面の高さを h とし、その場所の ψ を $\psi = \frac{\pi}{2} - \theta$ とおけば (4.7) より

$$h = a\sqrt{1 - \sin\theta} \tag{4.10}$$

が得られる。この θ は接触角である。一方、式 (4.8) を積分すると

5 表面張力の温度変化（担当：中川）

6 固体と液体の界面（担当：河合）

7 実験

以下の実験を考え、実際にセミナー合宿中に確かめた。

実験 1
爪楊枝と針が水に浮くか？という実験。爪楊枝の方は密度が水より小さいため浮力により浮く。これに洗剤をつけて浮かべるとくるくる動くが、これは洗剤と水の界面に表面張力が働くからと考えられる。

実験 2
シャボン玉の実験。シャボン液として、洗剤（界面活性剤）：洗濯のり：砂糖：水を 1:5:8:10 の割合で混ぜる。すると、シャボン玉は割れても少しの間そのまま飛び、少しすると割れてネバネバの

[10] 右辺を変形して左辺に等しくなるように計算していけばよい。

糸状のものとなる。

実験 3
表面張力と接触角の実験をいくつか行った。

(1) 接触角が $\theta > \frac{\pi}{2}$ か $\theta < \frac{\pi}{2}$ かによって働いている表面張力の符号が異なる。実験では同じ接触角（表面張力の符号）のものは引き合い、反対のものは反発することがわかった。シャープペンシルの芯の場合は長さや濡れ具合によって接触角が異なることもわかった。

(2) 次に一円玉を小さな容器に水をぎりぎりまで入れたものに浮かべると、その壁にくっつく。しかし、水の量を減らすと壁から離れていく。これもまた接触角の向きによるもので、ぎりぎりの時には水面が盛り上がっており（ななめ）下向きに表面張力が働いているが、水を減らしていくと通常のメニスカスすなわち（ななめ）上向きに表面張力が働いていることによる違いと考えられる。

(3) 界面活性剤による表面張力変化の実験 (cf. §3.6)。一円玉を浮かべた容器に水を静かに足すと何も起きないが、界面活性剤を入れると表面張力が減少し、一円玉は最終的に沈んでしまう。

(4) 温度による表面張力変化の実験。(5.11) より温度変化によって表面張力が変化することが期待される。氷水と熱湯にそれぞれ一円玉を浮かべたが、肉眼による違いは見られなかった。シャープペンシルの芯の長さをいろいろ変えてどこまで浮くか調べてやれば、表面張力が測定できると思われるので、温度変化も調べることができると考えられる。

実験 4
プラトー問題。練り消しを関節にしてプラスチックの棒で任意の格子をつくり、石鹸水が張る面積最小の表面を観察して楽しむ。また円形の型の中に輪を含んだ糸を張り、石鹸水についた後輪の中のシャボンを割ると、糸の輪は ”輪の外側と円形の方の内側の閉曲面の面積が最小になるように ” 外側に引っ張られて輪が大きくなることを確認した。