

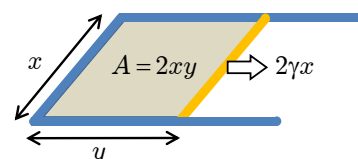
(参考19) (単位長さあたりの)表面張力, (単位面積あたりの)表面自由エネルギー  $\gamma$ A. 単位長さあたりの表面張力  $\gamma$ 

表面端の単位長さあたりを内向きに引っ張る力であり,  
系のサイズに依らない示強変数となる。

右図のような膜を拡げるのに要する仕事量  $w_T$  は,

$$w_T = F dy = (2\gamma x) dy = \gamma(2x dy) = \gamma dA$$

ただし, 係数2は膜の上下の2つの界面による。



## B. ラプラスの式: 球状膜の力学的釣り合いの条件

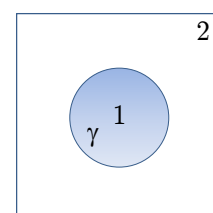
右図のような球状膜(例: シャボン玉)を変形させるときの仕事がゼロ ( $w_T = 0$ ) となる条件から,  
内圧  $p_1$  と外圧  $p_2$  による合力がゼロとなり力学的に釣り合う条件を求める。

$$0 = w_T = -(p_1 - p_2)dV_1 + \gamma dA \quad \therefore p_1 - p_2 = \gamma \frac{dA}{dV_1}$$

$$\text{半径 } R \text{ の球では, } \frac{dA}{dV_1} = \frac{d(2 \times 4\pi R^2)/dR}{d(4\pi R^3/3)/dR} = \frac{16\pi R}{4\pi R^2} = \frac{4}{R}$$

ただし, 係数2は球状膜の内外の2つの界面による。

$$\therefore p_1 - p_2 = \frac{4\gamma}{R} (> 0) \quad \text{安定な球状膜の内圧 } p_1 \text{ は外圧 } p_2 \text{ よりも高い。}$$



## C. ギブズ-トムソンの式: 一方が微小なときの2相の共存条件

ラプラスの式から, 右上図のような半径  $R$  の球状微小相1は母相2よりも高压の状態でも力学的な釣り合いにあることになる。

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{2\gamma}{R} (> 0) \quad \text{ただし, 膜ではないので界面は1つ。}$$

そこで, 両相間の化学平衡に関する化学ポテンシャルの釣り合いについても, 以下となる。

$$\mu_2(T, p) = \mu_1(T, p + \Delta p) \cong \mu_1(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \Delta p = \mu_1(T, p) + v_1 \Delta p$$

$$\therefore \Delta \mu(T, p) = \mu_2(T, p) - \mu_1(T, p) = v_1 \Delta p = \gamma \frac{2v_1}{R} (> 0) \quad \text{ただし, } v_1 \text{ は微小相の比容。}$$

つまり, 微小相1が母相2と共存するためには,  $\mu_1(T, p) < \mu_2(T, p)$  である必要がある。

(補) 膜の変形に伴う全仕事は  $W = -(p + \Delta p)\Delta V_1 - p\Delta V_2 + \gamma\Delta A$  となるので, 等温下で共存する微小相が可逆変形する際の容器全体のヘルムホルツ自由エネルギー  $F$  の変化は, 本文中の最大仕事の原理から(あるいは次項の式から  $dF = d(U - TS) = dU - TdS = -pdV + \gamma dA + \mu dN$  なので) 以下となる。

$$\Delta F = W + \mu_1(T, p + \Delta p)\Delta N_1 + \mu_2(T, p)\Delta N_2$$

$$= -p(\Delta V_1 + \Delta V_2) + \gamma\Delta A + [\mu_1(T, p) - \mu_2(T, p)]\Delta N_1 \quad \because \Delta V_1 = v_1\Delta N_1, \quad \Delta N_2 = -\Delta N_1$$

等温等積下では  $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = 0$  なので,  $\Delta F = \gamma\Delta A + [\mu_1(T, p) - \mu_2(T, p)]\Delta N_1$  となる。

一方, 容器全体が等温等圧下に置かれたとき, 外力による仕事の寄与  $p\Delta V$  を含む容器全体のギブズ自由エネルギー変化は  $\Delta G = \Delta F + p\Delta V = \gamma\Delta A + [\mu_1(T, p) - \mu_2(T, p)]\Delta N_1$  となる。

等温等積下の  $\Delta F$ , 等温等圧下の  $\Delta G$ , どちらも  $\gamma\Delta A + [\mu_1(T, p) - \mu_2(T, p)]\Delta N_1$  となり, 圧力差  $\Delta p$  を考慮しない  $\Delta \mu$  に  $\Delta N_1$  を掛けたバルクの項と, 界面による項  $\gamma\Delta A$  の和となる。そこで, 容器全体(母相と微小

相)の平衡は,  $\Delta F=0$ ,  $\Delta G=0$ から,  $dA/dN_1=2v_1/R$ により, どちらも上と同じ結果となる。

#### D. 単位面積あたりの表面自由エネルギー $\gamma$

前項最上図のような平面界面を考える。界面の面積変化による仕事は  $\gamma dA$  と表されるので, 膜の変形に伴う全仕事は  $w_T = -pdV + \gamma dA$  となり, 界面があるときの内部エネルギー変化は以下のように表される。

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \mu dN$$

ここで, 前項上図の横幅  $x$  が  $\lambda$  倍になった配置を考える。このとき, 全粒子数  $N$ , 体積  $V$ , 面積  $A$ , エントロピー  $S$ , そして内部エネルギー  $U$  は単純に  $\lambda$  倍されているはずである。一方で, 示強変数  $T, p, \gamma, \mu$  は系のサイズ変化の影響を受けず,  $U$  は以下のように積分される。(参考14参照)

$$\begin{aligned} U &= \int dU = \int (TdS - pdV + \gamma dA + \mu dN) \\ &= \int_0^1 (TSd\lambda - pVd\lambda + \gamma Ad\lambda + \mu Nd\lambda) = (TS - pV + \gamma A + \mu N) \int_0^1 d\lambda = TS - pV + \gamma A + \mu N \end{aligned}$$

上式に現れる示量変数のうち,  $V, N$  と  $A$  は各々物質本体と界面の量であり,  $U$  と  $S$  には物質本体に加えて界面余剰分を想定しうる。そこで, 物質本体(バルク, 添字 B)と界面余剰分(添字 S)とに  $U = U_B + U_S$ ,  $S = S_B + S_S$  として区分すると, それぞれについて以下の関係式が得られる。

$$\begin{cases} dU_B = TdS_B - pdV + \mu dN \\ U_B = TS_B - pV + \mu N \end{cases} \quad \begin{cases} dU_S = TdS_S + \gamma dA \\ U_S = TS_S + \gamma A \end{cases}$$

このうち, バルク部分は既知の熱力学的関係式となるが,  $V_S = 0$ ,  $N_S = 0$  となる界面の余剰分をヘルムホルツ自由エネルギー  $F_S = U_S - TS_S$  として整理すると以下となり, 単位長さ当たりの表面張力  $\gamma$  は, 単位面積あたりの表面ヘルムホルツ自由エネルギー  $F_S/A$  でもあると言える。

$$\begin{cases} dF_S = d(U_S - TS_S) = -S_S dT + \gamma dA \\ F_S = U_S - TS_S = \gamma A \end{cases}$$

また, 以下の関係がある。

$$\begin{aligned} S_S &= -\left(\frac{\partial F_S}{\partial T}\right)_A = -\left(\frac{\partial \gamma A}{\partial T}\right)_A = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A A = -\frac{d\gamma}{dT} A & \therefore s_S (= \frac{S_S}{A}) &= -\frac{d\gamma}{dT} \\ \gamma &= \frac{F_S}{A} = u_S - T s_S & \therefore u_S (= \frac{U_S}{A}) &= \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \end{aligned}$$

#### E. 気-液界面の $\gamma$ の経験則

気-液界面張力の温度依存性の経験則として, 片山-グッゲンハイムの式が知られている。

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9}$$

この式から,  $\gamma$  は温度の上昇と共に減少し, 臨界温度  $T_c$  でゼロになる。(臨界温度以上では気-液界面は消滅する。) また, このとき,

$$s_S = -\frac{d\gamma}{dT} = \frac{11}{9} \frac{\gamma_0}{T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/9} > 0 \quad c_A = T \frac{ds_S}{dT} = -\frac{22}{81} \frac{\gamma_0 T}{T_c^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-7/9} < 0$$

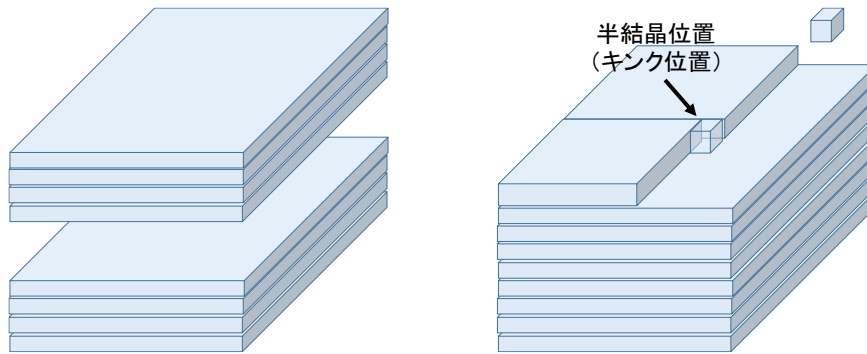
と表されるので, 界面余剰エントロピー  $s_S$  は正, 界面余剰熱容量  $c_A$  は負となる。

(参考書) 小野 周 「表面張力」 共立出版 1980 (ISBN:4320031547)

## F. 気体－固体間の表面エネルギー $u_s$ の簡単な見積り

固体(結晶)－気体間の表面エネルギー  $u_s$  については、以下のような簡単な見積りにより、昇華熱  $\Delta h_{s-v}$  (単位体積当たりのエンタルピー変化量)との関係を示すことができる。

まず、長さ  $a$  の立方体ブロックを単位として結晶ができているとする。結晶内のブロックには上下・左右・前後の計6個の結合があるとする。この結晶を下左図のように上下半分に分ったとき、2枚の表面が新たに生まれ、表面積  $a^2$  当たり1個の結合が切れることになる。すなわち、 $2u_s a^2$  が1本の結合エネルギーに相当する。



一方、上右図のように結晶表面のキंक位置(半結晶位置とも呼ばれる)にあるブロックは、結晶に新たな表面を作ることなく結晶から外れて気化することができる。このとき左、下、後方の計3本の結合が切れる。すなわち、表面が影響しない1個のブロックの昇華に伴うエネルギー変化  $\Delta h_{s-v} a^3$  は3本の結合に相当する。以上より、以下の関係がある。

$$u_s = \frac{1}{6} \Delta h_{s-v} a \cong 0.17 \Delta h_{s-v} v^{1/3}$$

ただし、 $v = a^3$  は立方体ブロックの体積である。

## G. 固－液界面の $\gamma$ の経験則

固－液界面自由エネルギー  $\gamma$  は以下の経験式により、融解熱  $\Delta h_f$  (単位体積当たりのエンタルピー変化量)と関係づけられている。

$$\gamma = 0.15 \Delta h_f v^{1/3}$$

ただし、 $v$  は結晶化－融解する1単位の体積である。

(文献)Turnbull, D., Spaepen, F.: *J Polym Sci: Polym Symp* **63** (1978) 237