

表面張力について On the Surface Tension

駒城素子

Motoko KOMAKI

1. 表面張力とは

洗浄をはじめとした生活における諸事象や、染色・加工などはみな固体表面での物質の吸付着と脱離、という界面現象が関係している。このような系を物理化学的に解析する基礎として、表面張力を正しく理解することは重要である。そこで、表面張力について、その現象と本質の面から解説してみる。

異なる相間の境界、特に気体と液体の界面：表面や、気体、液体、固体の界面では色々な興味ある現象が観察される。たとえば、雨粒は小さな水滴となって空から落ちてくる。コップになみなみと水を注ぎ入れると、水はふちより高くもりあがる。これらはいずれも曲面を形成する。

上のような現象は一般に表面張力として考えられている。この本質は何であろうか？

表面張力とは何か？「アトキンスの物理化学」¹⁾にもはっきりと説明されていない。「被服整理学概説」²⁾には“分子間に働くエネルギーが表面では少ないために、表面で過剰になる自由エネルギー量”として定義されているが、また“表面上に仮想した単位長さの線分を移動させるに要する力”²⁾ともある。他にも“表面を単位面積だけ払げるのに要する仕事”²⁾³⁾とも定義されている。

さて結論から先に述べると次のように表わすことができる⁴⁾。

“表面張力の本質は、表面 1 cm^2 に存在する分子の自由エネルギー”である。

液体あるいは固体の内部にある分子は、それぞれ完全に隣接する分子に囲まれて互いに結合エネルギーを消費しているが、表面の分子は内部にくらべて、取り囲まれていない分だけエネルギーが高く、安定化されていない。それが自由エネルギーになる。

その自由エネルギーが仕事をするとき現れる力が張力の形をとる。

2. 液体の表面を収縮させる力

身の回りで観察される様々な（とくに水に関する）現象から、液体の表面はできるだけ小さくならうとする、という性質があることがわかる。そこから“表面張力とは表面の収縮力”であるという考えが出てくる。

今、枠があってそこに水の膜（石鹸膜）がある（図1）と想定すると、この膜を上げようとするには、内側に向かって引く力（抵抗力）を上回る力が必要である。この抵抗力が平面膜表面の収縮力であり、この収縮力は膜表面に平行に存在する。表面のもっている力が表面張力である。

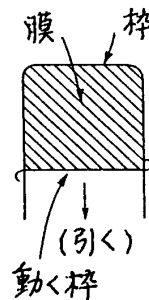


図1 Maxwellの枠

この収縮力は膜の表面のどこにでも、どの方向にも働く。液体の表面に沿って直線があると想像し、その直線の一方の側の表面部分は反対側の表面部分を引っ張ると考える。この直線が単位長さとするれば、そこを横切る収縮力(the force of contraction)に相当するものが表面張力であるとする。したがって単位は dyn cm^{-1} である。

3. 膜の表面を拡げるに要する仕事

さて上述の膜は表面を収縮させようとする表面張力： $\gamma \text{ dyn cm}^{-1}$ をもっているが、いま可動性の枠（長さ $l \text{ cm}$ の棒，“Maxwell の枠”）を引っ張って（収縮力に抗して）平衡に保つには、

$$2\gamma \text{ dyn cm}^{-1} \times l \text{ cm} = 2\gamma l \text{ dyn} = F \text{ dyn} \quad (1)$$

の力を加え続けねばならない。（なお表面は表と裏の二面ある。）

さらに、面積をわずかに拡げるため、 $x \text{ cm}$ の距離だけ棒を引っ張る。それには $F \text{ dyn}$ にほとんど等しいがいくぶん大きい力 $F' \text{ dyn}$ ($F' = F + dF$) を加えなければならない。

ここで dF は無視できるほど小さいとして $F \text{ dyn}$ に抵抗して $x \text{ cm}$ だけ棒を引っ張ると

$$F \text{ dyn} \times x \text{ cm} = Fx \text{ dyn cm} = Fx \text{ erg}$$

の仕事がなされる。

これは

$$\begin{aligned} Fx \text{ dyn cm} &= 2\gamma \text{ dyn cm}^{-1} \times l \text{ cm} \times x \text{ cm} \\ &= 2\gamma \text{ dyn cm}^{-1} \times l x \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

つまり表面が $lx \text{ cm}^2$ 拡がった時の仕事であるので、単位面積あたりの仕事にすると

$$Fx \text{ erg} / 2lx \text{ cm}^2 = \gamma \text{ erg cm}^{-2} \quad (2)$$

すなわち、“表面張力 γ とは液体の表面を 1 cm^2 増大させるときに必要な仕事の量”である、ということになる。

しかしながらこの場合は液体である。そこで対象を固体にまで拡げると、この定義は明らかにあてはまらなくなる。したがってこの定義では液体、固体を区別せず同等に扱うことができない。表面張力は液体にのみ存在するというはずはない。

4. 表面自由エネルギー

今ここに、分子 A が N 個集合している系を考える。ただし平面方向は無限であり、垂直方向は有限、すなわち表面をもっているとする。

この分子の配位数を z ($4 \sim 8$)、隣接した分

子間 (A-A) の結合エネルギーを ε とする。

A-A 結合の全数 N_{AA} は

$$N_{AA} = zN/2$$

この系の全エネルギー E_0 。（表面を無視）は、

$$E_0 = \varepsilon N_{AA} = (z\varepsilon N)/2 = ((z\varepsilon)/2)N$$

この系の表面積 σ 、分子間の結合距離 r から、表面に出ている分子数 N_σ は

$$N_\sigma = \sigma/r^2$$

表面を考えた（結合にあずからない過剰エネルギーを有する）場合の全エネルギー E は、

$$E = E_0 - \varepsilon N_\sigma = E_0 - \varepsilon \sigma/r^2 = E_0 + \gamma \sigma$$

$$\text{ここで } \gamma \equiv -\varepsilon/r^2 \quad (3)$$

$$\therefore \Delta E = E - E_0 = \gamma \sigma \quad (4)$$

すなわち ΔE は表面 σ による過剰なエネルギーである。

体積 $V = Nr^3$ で表わすと、

$$E = (\varepsilon z/2r^3)V + \gamma \sigma$$

この全エネルギーがわずかに変化したとすると

$$\begin{aligned} dE &= d[(\varepsilon z/2r^3)V + \gamma \sigma] \\ &= (\varepsilon z/2r^3)dV + d(\gamma \sigma) \end{aligned}$$

圧力一定、温度一定、体積一定のもと、表面積のみ変化させたとして、

$$dE = \gamma d\sigma \quad (5)$$

Gibbs 関数を導入し、上の条件から

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = d(E + PV - TS) \\ &= dE + d(PV) - d(TS) = \gamma d\sigma \end{aligned} \quad (6)$$

$$\gamma = dG/d\sigma \quad (7)$$

すなわち“表面張力 γ とは、表面 1 cm^2 あたりに存在する Gibbs の自由エネルギー”である。単位は erg cm^{-2}

- 1) 千原秀昭, 中村宣男「アトキンス物理化学上」(東京化学同人, 1993) p213
- 2) 矢部章彦, 林 雅子「被服整理学概説」(光生館, 1967) p104
- 3) 北原文雄「界面・コロイド化学の基礎」(講談社, 1994) p10
- 4) 井本 稔「表面張力の理解のために」(高分子刊行会, 1993)

(お茶の水女子大学・生活科学部)